



**HAL**  
open science

# Analyse spectrale de la lumière diffusée par les fluctuations thermiques d'une interface liquide. Etude de l'anhydride carbonique près du point critique

Jacques Meunier

► **To cite this version:**

Jacques Meunier. Analyse spectrale de la lumière diffusée par les fluctuations thermiques d'une interface liquide. Etude de l'anhydride carbonique près du point critique. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1971. Français. NNT: . tel-00011810

**HAL Id: tel-00011810**

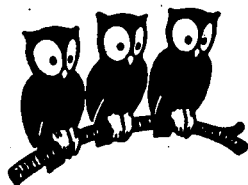
**<https://theses.hal.science/tel-00011810>**

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.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE  
DE L'ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Jacques M E U N I E R

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ANALYSE SPECTRALE DE LA LUMIERE DIFFUSEE PAR LES FLUCTUATIONS  
THERMIQUES D'UN INTERFACE LIQUIDE. ETUDE DE L'ANHYDRIDE CARBO-  
NIQUE PRES DU POINT CRITIQUE".

Soutenue le 26 Juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BROSEL

Président

A. KASTLER

P.G. DE GENNES

P. BERGÉ

Mme M.A. BOUCHIAT

Examineurs

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 5932

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Jacques MEUNIER

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ANALYSE SPECTRALE DE LA LUMIERE DIFFUSEE PAR LES FLUCTUATIONS  
THERMIQUES D'UN INTERFACE LIQUIDE. ETUDE DE L'ANHYDRIDE CARBO-  
NIQUE PRES DU POINT CRITIQUE".

Soutenu le 26 Juin' 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BROSEL

Président

A. KASTLER

P.G. DE GENNES

P. BERGÉ

Mme M.A. BOUCHIAT

}  
Examineurs

# TABLE DES MATIERES

## ANALYSE SPECTRALE DE LA LUMIERE DIFFUSEE PAR LES FLUCTUATIONS THERMIQUES D'UN INTERFACE LIQUIDE. ETUDE DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE PRES DU POINT CRITIQUE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - ETUDE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A L'INTERFACE SEPARANT DEUX PHASES FLUIDES</u>	7
A) Description qualitative du problème hydrodynamique .....	8
B) Propriétés Générales de la fonction de corrélation des fluctuations .....	11
C) Calcul de la fonction de corrélation des modes spatiaux .....	12
D) Résolution du problème hydrodynamique ; réponse du système à une pression extérieure. Spectre des fluctuations..	14
E) Approximation de la fonction spectrale : Assimilation des modes de surface à un oscillateur harmonique.....	19
F) Amplitude des fluctuations de surface.....	23
<u>CHAPITRE II- DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES FLUCTUATIONS THERMIQUES D'UN INTERFACE</u>	27
A) Caractéristiques de la lumière diffusée.....	27
B) Intensité de la lumière diffusée.....	29
1) Comparaison entre le rendement de réflexion diffuse et de réfraction diffuse.....	31
2) Etude du rendement de la réflexion diffuse en fonction de $\theta_0$ et N.....	33
C) Cas d'un interface séparant deux phases à l'approche d'un point critique : opalescence de surface.....	35
D) Spectre de la lumière diffusée.....	39
<u>CHAPITRE III- DESCRIPTION DU MONTAGE</u>	42
A) L'optique et la source lumineuse.....	43
B) La détection et l'analyse du signal.....	45
C) Le thermostat et la cellule.....	51
D) La table anti-vibration supportant le montage.....	52
<u>CHAPITRE IV- RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA SURFACE LIBRE DE DIVERS LIQUIDES</u>	55
A) Etude des fluctuations thermiques à la surface libre de liquides peu visqueux : l'Ether et l'Alcool éthylique.....	

- B) Etude de fluctuations thermiques à la surface libre d'un liquide très visqueux : le glycérol.....
- C) Etude de fluctuations thermiques à la surface de divers liquides dans la région d'amortissement critique  $\gamma \sim 1$ .....
- D) Conclusion.....

CHAPITRE V - ETUDE EXPERIMENTALE DES FLUCTUATIONS DE L'INTERFACE LIQUIDE-GAZ DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE PRES DE SON POINT CRITIQUE. MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

- A) Loi de dispersion des fluctuations à l'interface liquide-gaz.....
- B) Résultats expérimentaux.....
  - 1) Analyse des spectres: détermination de  $v'(q,T)$  et  $\Delta v(q,T)$ .....
  - 2) Interprétation de  $v'$  et  $\Delta v$  : Détermination de  $\alpha(T)$  et  $\Delta\rho(T)$ .....
  - 3) Exposants critiques  $\alpha$  et  $\Delta\rho$ . Incertitudes.....
- C) Conclusion.....

CHAPITRE VI - MONTAGE HORIZONTAL POUR L'ETUDE DE LA REFLEXION DIFFUSE SOUS INCIDENCE OPTIMUM

- A) L'optique et la source lumineuse.....
- B) La détection et l'analyse.....
- C) La cellule et le thermostat.....
- D) Exemple de résultat expérimental.....

CONCLUSION - .....

## I N T R O D U C T I O N

L'interprétation statistique du deuxième principe de la thermodynamique conduit à admettre qu'un système en équilibre thermodynamique n'est pas au repos, mais fluctue perpétuellement autour de son état d'équilibre.

En 1908, V. Smoluchowski <sup>(1)</sup> faisait remarquer que d'après ce principe, la surface d'un liquide à l'équilibre est continuellement déformée par les mouvements thermiques irréguliers et présente par suite une certaine rugosité dont l'amplitude devient grande au voisinage d'un point critique (toutefois, l'amplitude des aspérités qui apparaissent à la surface demeure comme nous le verrons très inférieure à la longueur d'onde optique  $\lambda$  jusqu'à quelques centièmes de degrés de la température critique  $T_C$ ). Smoluchowski signalait que l'on devait donc pouvoir observer un phénomène d'opalescence de la surface séparant deux phases à l'approche d'un point critique, tant que la réflexion sur celle-ci peut avoir lieu. En effet on décrit souvent la surface de séparation entre deux fluides de manière macroscopique comme une surface de discontinuité pour la densité et l'indice. En fait, à l'échelle moléculaire il existe une zone de transition au travers de laquelle se raccordent progressivement les densités caractéristiques des deux phases. Près de  $T_C$ , lorsque ces densités sont de plus en plus voisines, l'épaisseur  $l$  de la zone de transition devient bien supérieure aux distances intermoléculaires et de l'ordre de la portée des corrélations spatiales. Lorsque  $l$  devient de l'ordre d'une longueur d'onde optique, on peut s'attendre à ce que le phénomène d'opalescence de surface disparaisse, progressivement masqué par l'opalescence de volume. L. Mandelstam reprit les mêmes idées en 1913 <sup>(2)</sup> et calcula l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations à l'aide de formules classiques de thermodynamique. Il utilisa ensuite une théorie de Rayleigh <sup>(3)</sup> concernant la réflexion diffuse par une surface irrégulière pour calculer l'intensité de la lumière diffusée dans le plan d'incidence par les fluctuations de surface : étant données les dimensions très faibles des aspérités, on ne peut leur appliquer les lois de la réflexion, du point de vue de l'optique. A un instant donné on peut faire l'analyse de Fourier spatiale de la surface irrégulière du liquide. Chaque composante de Fourier constitue sur cette dernière un réseau sinusoïdal de phase et seul l'ordre zéro (réflexion régulière) et le premier ordre de diffusion sont importants. A chaque direction d'observation correspond un mode de vibration de nombre d'onde  $q$ , responsable de la diffusion détectée.

Pour faire apparaître un mode de surface de nombre d'onde  $q$  il faut exercer un certain travail contre les forces de gravité  $R_G$  et les forces de capillarité  $R_C$ . Nous verrons par la suite que ce dernier l'emporte pour les petites longueurs d'onde qui nous intéressent ici ; il est proportionnel à l'accroissement

de l'aire de la surface qui croît comme  $q^2$ , et au carré de l'amplitude des rides. Le carré moyen de l'amplitude des ondes excitées thermiquement à la surface d'un liquide peut alors se déduire d'un raisonnement très général de mécanique statistique ; on considère les modes indépendants et, utilisant le principe d'équipartition de l'énergie, on écrit que l'énergie potentielle pour chaque mode vaut  $kT/2$ . Il en résulte simplement que le carré moyen de l'amplitude des fluctuations thermiques ainsi que l'intensité diffusée sont inversement proportionnelles à  $q^2$ .

Mandelstam vérifia qualitativement les résultats précédents en observant à l'oeil la lumière diffusée autour de la réflexion régulière par les fluctuations de l'interface séparant les deux phases d'un mélange méthanol - sulfure de carbone en dessous de son point critique. Il peut ainsi conclure que la diffusion observée provenait bien de fluctuations thermiques et non d'impuretés contaminant l'interface.

En 1926, A.A. Andronov et M.A. Leontovich et indépendamment R. Gans (4) complétèrent le calcul de Mandelstam et donnèrent alors les formules permettant de calculer l'intensité de la diffusion dans toutes les directions de l'espace, en supposant toujours l'épaisseur de l'interface  $l$  négligeable devant la longueur d'onde de la lumière  $\lambda$ . La polarisation et l'intensité de la lumière diffusée ont été étudiées en fonction de l'angle d'incidence et de diffusion par Raman et Ramdas en 1925 (5) (6).

C'est avec l'apparition du laser continu que l'étude des fluctuations thermiques dans les gaz et les liquides a pu se développer considérablement dans les dix dernières années. Il permet en effet d'une part d'obtenir une intensité lumineuse par intervalle spectral bien supérieure à celle d'une source classique et d'autre part de faire des études spectrales très fines grâce à la précision avec laquelle le vecteur d'onde est défini à la fois en module et en direction.

Alors que l'analyse angulaire de l'intensité diffusée reflète la dépendance spatiale des fluctuations de la constante diélectrique  $\epsilon$ , dans un fluide, l'analyse spectrale permet d'étudier leur évolution temporelle. En effet l'intensité de la lumière diffusée avec le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et la pulsation  $\omega$  satisfait à la relation :

$$I(\vec{k}, \omega) = F \cdot S(\vec{k}_0 - \vec{k}, \omega_0 - \omega)$$

( $\vec{k}_0, \omega_0$  vecteur d'onde et pulsation de la lumière incidente).  $F$  dépend seulement des propriétés du rayonnement incident et  $S$  seulement de celles du système diffuseur ; c'est le facteur de forme c'est à dire la transformée de Fourier spatio temporelle de la fonction de corrélation de  $\epsilon(\vec{r}, t)$ . Ce résultat (7) est strictement analogue à celui obtenu par Van Hove dans le cas de la diffusion des neutrons (8),

il exprime un résultat très général des problèmes de diffusion traités dans l'approximation de Born. Cependant avec les expériences de diffusion de la lumière un domaine tout nouveau dans l'échelle d'espace et de temps devient accessible : il correspond aux fluctuations qui portent sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde optique et qui relaxent généralement très lentement, ce qui présente un intérêt tout particulier auprès d'un point critique. (9).

En 1967 P.G. de Gennes nous suggéra qu'il serait intéressant d'appliquer cette technique à l'étude des fluctuations de surface. Jusqu'ici on n'avait pu s'intéresser qu'à l'intensité totale diffusée par un mode de surface ; maintenant il devenait possible de faire son analyse spectrale qui reflète l'évolution temporelle des fluctuations, c'est à dire d'observer pour la surface d'un liquide l'analogie de l'effet Brillouin pour la diffusion en volume. Les résultats concernant les modes de vibration excités thermiquement à la surface d'un liquide (les phonons de surface) permettent de relier entre elles les caractéristiques des phonons de surface et celles du spectre de la lumière diffusée par cette dernière.

Les forces qui tendent à rendre à la surface déformée sa forme plane sont, comme nous l'avons vu, les forces de gravité et celles de capillarité (prépondérantes dans la majorité des cas). Le mouvement du liquide est amorti par sa viscosité. Suivant que celle-ci est grande ou petite une aspérité de la surface du liquide tend à disparaître après une décroissance de type exponentiel ou bien après des oscillations amorties (L'amplitude très faible des fluctuations permet de considérer celles-ci comme une superposition d'ondes de surface de vecteurs d'onde  $\vec{q}$  qui évoluent indépendamment les unes des autres selon les lois de l'hydrodynamique classique) La lumière est diffusée sur un réseau en mouvement et subit un changement de fréquence par effet Doppler : on peut prévoir de manière qualitative l'allure générale du spectre : une raie unique centrée à la fréquence de la lumière incidente  $\nu_0$  pour un liquide visqueux, un doublet formé de deux composantes symétriques par rapport à  $\nu_0$  dans le cas d'un liquide peu visqueux. C'est ce que fit remarquer M. Papoular (10) qui associa les résultats de Mandelstam sur l'intensité de la lumière diffusée et les résultats de l'hydrodynamique classique (11) concernant l'évolution des ondes de surface. Il mit l'accent sur l'intérêt que pourrait présenter l'analyse spectrale de la lumière diffusée pour l'étude d'une interface près d'un point critique et pour l'étude des films. Au même moment R.H. Katyl et U. Ingard (12) obtenaient indépendamment les premiers spectres de la lumière diffusée par la surface libre du méthanol et de l'isopropanol dans des conditions très difficiles. En effet ils détectaient la lumière diffusée à l'aide d'un Fabry-Perot dont la résolution est très insuffisante pour le phénomène à étudier. Ils étaient ainsi conduits à se placer dans des conditions où le doublet est large, c'est à dire à de grands



angles de diffusion. L'intensité de la lumière diffusée est alors très faible et au maximum de la raie diffusée leur signal n'était que de 30 photons /s. Or les sources laser ont permis depuis 1961 le développement de méthodes spectroscopiques à très haute résolution <sup>(13)</sup> <sup>(14)</sup> (de l'ordre du Hertz) par battements lumineux : méthodes homodyne et hétérodyne qui consistent à étudier les battements lumineux entre la lumière diffusée et elle-même ou bien avec la lumière laser incidente. Ces méthodes sont la transposition en optique de méthodes radioélectriques bien connues. Leur grande résolution fait qu'elles sont bien adaptées au phénomène à étudier et ce sont elles que nous avons adoptées.

La première partie de notre travail a consisté à faire l'analyse spectrale hétérodyne de la lumière diffusée par une surface libre d'un liquide à de très petits angles de la réflexion régulière (6' à 60') correspondant à des vecteurs d'onde de 150 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre analysé correspond à des déplacements de fréquence de 50 KHz environ pour les liquides non visqueux et 30 Hz pour les liquides très visqueux où l'on observe une seule raie centrée à  $\nu_0$  mais plus large que la raie incidente. Nous avons étendu l'étude expérimentale à de nombreux liquides dont les viscosités et par suite les coefficients d'amortissement varient dans un très large domaine <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup> <sup>(19)</sup>. Ceci nous a permis d'étudier les lois de dispersion et d'absorption des ondes de capillarité dans un domaine de longueurs d'onde jusqu'ici inexploré. Nous avons obtenu un très bon accord avec ce que prévoient les lois de l'hydrodynamique classique. Nous disposons donc d'un procédé nouveau permettant l'étude précise d'une interface fluide à l'équilibre thermique et la mesure de la tension superficielle sans perturber l'état d'équilibre. Ceci présente un intérêt tout particulier dans les conditions où l'interface est étudiée très près d'un point critique où il disparaît : la tension superficielle tend alors vers zéro, les méthodes conventionnelles deviennent peu précises et risquent d'introduire des erreurs systématiques en perturbant l'équilibre. Aussi la seconde partie de notre travail expérimental a consisté à explorer les possibilités de cette nouvelle méthode et à étudier l'interface liquide-vapeur de l'anhydride carbonique près de son point critique <sup>(20)</sup> <sup>(21)</sup>. Nous avons pu déterminer l'exposant critique de la tension superficielle en la mesurant de 30°C à 0,035°C au dessous de  $T_C$ . La détermination de cet exposant est intéressante pour la vérification des lois d'échelle très près de  $T_C$ . Nous avons aussi déduit des spectres des informations sur la viscosité du fluide\*. La détermination

\* Deux laboratoires aux États Unis ont travaillé en même temps que nous dans ce domaine : U. Ingard et R.H. Katy ont observé par la méthode des battements lumineux, le spectre de la lumière diffusée par la surface libre du méthanol avec des angles de diffusion de l'ordre de quelques degrés <sup>(22)</sup>; J.S. Huang et W.W. Webb ont étudié l'interface entre 2 phases du mélange cyclohexane-méthanol près de son point critique de démixtion <sup>(23)</sup>.

de tous ces paramètres reposait en fait sur la solution d'un problème théorique que personne n'avait abordé lorsque nous avons commencé nos mesures : celui de la répartition spectrale de la lumière diffusée. Dans les cas extrêmes d'un liquide peu ou très visqueux l'analyse du spectre, formé de composantes lorentziennes, est extrêmement simple, mais il n'en est plus du tout de même dans les cas d'amortissements intermédiaires, en particulier à l'approche du point d'amortissement critique des ondes de capillarité (transition entre le régime aperiodique et le régime periodique amorti). Or nous verrons que près du point critique les ondes de surface étudiées correspondent justement à un amortissement de ce type. Nous avons donc été conduits à considérer ce problème théorique. Le spectre des fluctuations de la coordonnée verticale des points d'une surface libre (que reflètent les fluctuations du champ électrique diffusé) peut être calculé par la méthode suggérée par Landau et Placzek <sup>(24)</sup> et appliquée par Mountain <sup>(25)</sup> à l'étude des fluctuations en volume : on recherche la solution des équations de l'hydrodynamique satisfaisant à des conditions initiales particulières connues et l'on déduit ces conditions initiales de la description statistique du système à l'équilibre thermique. Nous avons tout d'abord apporté une solution approchée au problème <sup>(18)</sup>. Physiquement le procédé utilisé revenait à calculer les fluctuations thermiques de la surface en l'assimilant à une membrane élastique infiniment mince ayant les mêmes modes de vibration qu'elle ou encore à traiter l'excitation thermique des ondes de surface comme celle d'un gaz libre de phonons de surface. On obtenait ainsi un spectre identique à celui des fluctuations de la coordonnée d'un oscillateur harmonique excité thermiquement. Il s'est révélé que l'approximation correspondante est excellente dans la zone des amortissements forts et faibles mais qu'elle devient insuffisante dans la zone intermédiaire de l'amortissement critique si la précision des mesures est très bonne. A la suite de très faibles désaccords systématiques entre le spectre théorique et le spectre expérimental, nous avons été amenés à reprendre l'étude théorique de manière plus rigoureuse <sup>(26)</sup>. Dans la zone d'amortissement voisine de l'amortissement critique des ondes de capillarité, le spectre théorique qui en est résulté présente des différences vis à vis de celui décrit plus haut : ces différences sont liées aux phénomènes de retard et de dissipation qui accompagnent la transmission du mouvement de la surface aux couches fluides sous jacentes. Tout récemment nous avons réalisé un nouveau montage expérimental permettant d'améliorer beaucoup le rapport signal sur bruit et nous avons été capables d'observer de manière significative les différences prévues <sup>(26) (27)</sup>.

Dans une première partie (I) du présent exposé, nous calculons le spectre des fluctuations hydrodynamiques de l'interface de deux liquides à l'équilibre en appliquant la théorie thermodynamique. Au chapitre suivant (II) le spectre de la lumière diffusée est relié à celui des fluctuations de l'interface et l'intensité diffusée est analysée en détail en fonction de divers paramètres afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont appliqués au cas particulier de l'interface séparant deux phases au voisinage d'un point critique. Le chapitre (III) est consacré à la description du montage expérimental ayant servi à réaliser les mesures qui sont décrites aux chapitres (IV) et (V). Les résultats expérimentaux sur le spectre de la lumière diffusée par les fluctuations de surfaces libres étudié en fonction de l'amortissement de celles-ci sont rapportés en (IV) et ceux relatifs à l'interface liquide-vapeur de l'anhydride carbonique près de son point critique, en (V). Dans le chapitre (VI) est décrit un nouveau montage expérimental qui, tenant compte des analyses du chapitre (II), donne un rapport signal sur bruit optimum pour l'étude expérimentale de l'interface liquide-vapeur près d'un point critique. Nous envisageons de mesurer ainsi non seulement la constante de capillarité beaucoup plus près du point critique que précédemment mais aussi la viscosité du fluide. Nous donnons dans ce chapitre un exemple de résultats obtenus avec ce nouveau montage.

Nous indiquons enfin les conclusions que l'on peut tirer de cette étude et décrivons quelques uns des développements possibles.

## CHAPITRE I

### ETUDE THEORIQUE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A L'INTERFACE SEPARANT DEUX PHASES FLUIDES.

Loin des parois, la position d'équilibre de l'interface séparant deux phases fluides est un plan horizontal  $xOy$ . Nous nous intéressons au déplacement vertical d'un petit élément de la surface dont les dimensions sont choisies à la fois très grandes devant les dimensions moléculaires et très petites devant la distance caractéristique de la périodicité des fluctuations étudiées. Soit  $\zeta(\vec{r}, t)$  le déplacement vertical au temps  $t$  de l'élément de la surface dont la projection sur le plan horizontal est définie par  $\vec{r}$ . Pour un liquide à l'équilibre,  $\zeta(\vec{r}, t)$  est une variable macroscopique telle que  $\zeta(\vec{r}, t) = 0$ .

Il existe une corrélation entre les valeurs de  $\zeta(\vec{r}, t)$  aux divers instants et aux divers points de l'interface ; c'est à dire que la valeur de  $\zeta(\vec{r}, t)$  influe sur les probabilités des diverses valeurs possibles de la fluctuation en un autre point et en un temps ultérieur,  $\zeta(\vec{r} + \vec{R}, t + \tau)$ . Afin de caractériser cette corrélation, nous allons construire la fonction de corrélation des fluctuations de surface  $\zeta(\vec{r}, t) \zeta(\vec{r} + \vec{R}, t + \tau)$  en appliquant la théorie thermodynamique. On doit s'attendre à ce que l'évolution des fluctuations soit décrite de manière correcte par les lois de l'hydrodynamique étant donnée l'échelle macroscopique des temps et des distances sur laquelle nous les observons. Nous allons commencer par donner une description naïve du problème hydrodynamique afin d'introduire de manière intuitive et simple les paramètres qui jouent dans le problème un rôle essentiel (§ A). Nous indiquerons ensuite quelques propriétés de symétrie de l'interface à l'équilibre (§ B) et nous présenterons deux méthodes de calcul de la fonction de corrélation des modes spatiaux (§ C). L'une consiste à déterminer la fonction de réponse de l'interface à une force extérieure de caractère sinusoïdal ; nous donnons la résolution exacte de ce problème hydrodynamique dans le cas qui correspond à l'interface liquide vapeur de  $CO_2$  et qui englobe le cas plus simple de la surface libre d'un liquide ordinaire (§ D). Nous montrerons que l'expression obtenue peut être simplifiée chaque fois que le retard avec lequel un mouvement à la surface est ressenti en

volume, correspond à un temps très différent des temps d'évolution propre des ondes de surface. Ceci se produit dans le cas des amortissements forts ou faibles. L'excitation thermique des ondes de surface devient alors équivalente au problème du mouvement brownien d'un oscillateur harmonique à une dimension (§ E). Nous terminons ce chapitre par un calcul de l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations de surface (§ F).

#### A - DESCRIPTION QUALITATIVE DU PROBLEME HYDRODYNAMIQUE.

Avant de développer une étude plus complète et rigoureuse des fluctuations de surface, nous voudrions donner quelques images physiques simples dans le but de rendre le phénomène plus intuitif.

Nous avons déjà dit que du fait de l'agitation thermique, une surface liquide s'écarte constamment de sa position d'équilibre et présente par suite des aspérités dont l'amplitude reste très inférieure aux longueurs d'ondes de la lumière visible. Envisageons à un instant donné le liquide déformé par une onde de vecteur d'onde  $\vec{q}$  parallèle à Ox et étudions le retour à l'équilibre comme s'il s'agissait de la déformation produite par une force extérieure. Nous admettrons (ceci sera démontré dans la suite) que le mouvement est complètement amorti au sein du liquide et ne pénètre que sur une profondeur de l'ordre de  $q^{-1}$ ; dans les conditions réalisées expérimentalement l'épaisseur  $h$  de la couche liquide est grande devant  $q^{-1}$ . Différentes forces s'exercent sur une tranche verticale du fluide dont les dimensions sont choisies égales à  $\Delta x$ ,  $L$  et  $q^{-1}$  ( $\Delta x \ll q^{-1}$ ) suivant Ox, Oy et Oz et dont le déplacement vertical par rapport à l'équilibre est  $\zeta(x, t)$  (voir fig.1) :

- forces de rappel dues à la capillarité et à la gravité (31)

$$(\alpha q^2 + \rho \cdot g) \zeta L \Delta x$$

( $\alpha$  est la tension superficielle et  $\rho$  la masse spécifique du fluide.)

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = -q^2 \zeta \quad \text{(représente la courbure de la surface)}$$

Pour les longueurs d'ondes qui sont effectivement observées ( $q \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) on peut généralement négliger l'effet de la gravité devant celui de la capillarité : pour un liquide ordinaire  $\alpha q^2 / \rho g > 10^3$ . Mais nous verrons que ceci cesse d'être vrai pour l'interface liquide vapeur de  $\text{CO}_2$  près de  $T_c$ .

- forces de frottement de cette couche contre les deux couches voisines : les

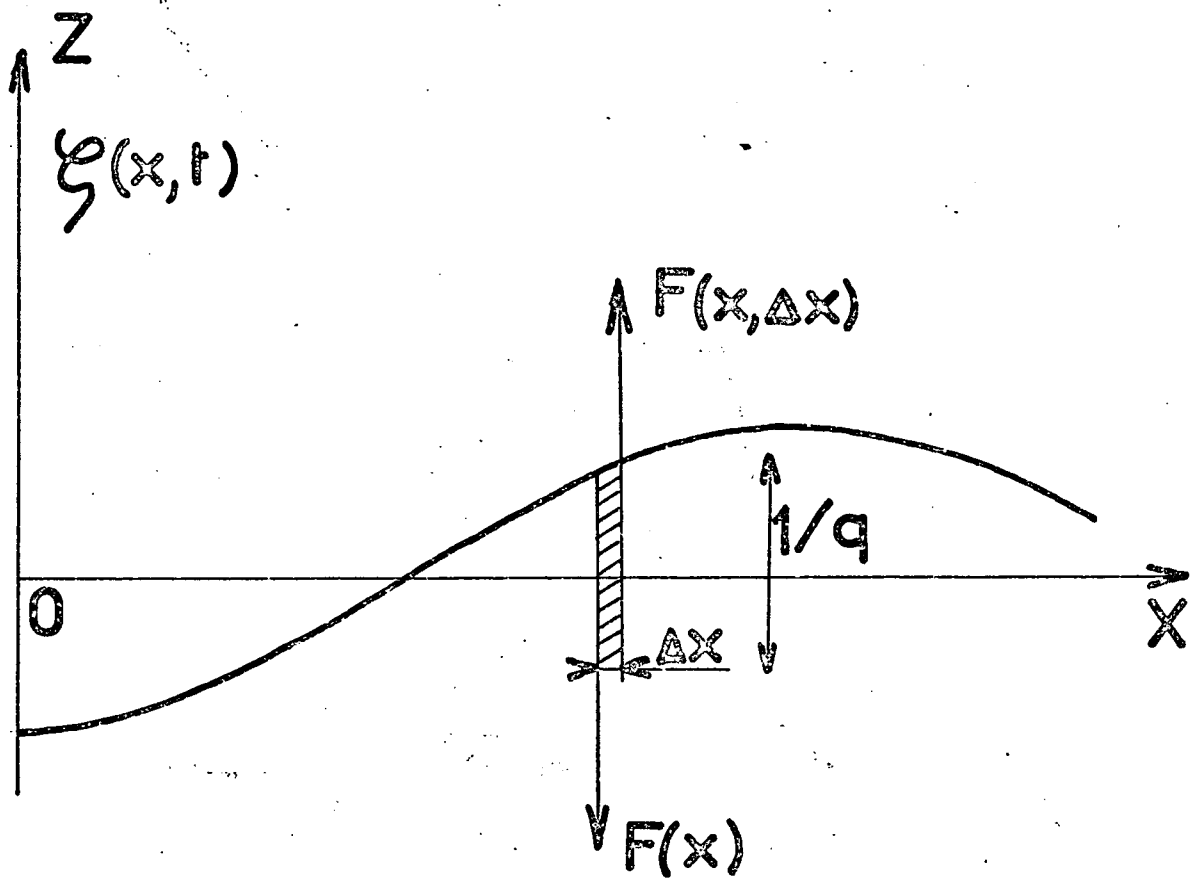


Fig. 1

deux forces  $F(x)$  et  $F(x + \Delta x)$  sont de sens contraire :

$$F(x) = \int_{-1/q}^0 \eta \frac{\partial v_z}{\partial x} L dz$$

( $\eta$  est la viscosité du fluide,  $\vec{v}$  sa vitesse)

et

$$F(x + \Delta x) - F(x) = \eta L \Delta x \int_{-1/q}^0 \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} dz$$

La vitesse du fluide a pour valeur  $d\zeta/dt$  à l'interface et est pratiquement nulle à la profondeur  $1/q$  :

$$F(x + \Delta x) - F(x) \sim \eta \frac{d\zeta}{dt} L q \Delta x.$$

Ce raisonnement bien que très approché conduit à une équation du mouvement de la tranche fluide projeté sur Oz qualitativement correcte dans les cas de forte et faible viscosité :

$$\rho \Delta x \frac{L}{q} \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = - (\alpha q^2 + \Delta \rho \cdot g) \Delta x L \zeta - \eta q \Delta x L \frac{d\zeta}{dt}$$

ou

$$\frac{\rho}{q} \frac{d^2 \zeta}{dt^2} + \eta q \frac{d\zeta}{dt} + (\alpha q^2 + \Delta \rho \cdot g) \zeta = 0$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique. Cette équation laisse prévoir une évolution temporelle très différente selon que le paramètre :

$$y = \frac{\alpha \rho}{4 \eta^2 q} \approx \frac{(\text{Force de capillarité}) \times (\text{Force d'inertie})}{(\text{Force de viscosité})^2}$$

est grand ou petit devant l'unité.

- Pour  $y \ll 1$  une déformation de la surface s'amortit suivant une loi de type exponentielle  $e^{-\gamma t}$  sans se propager. L'amortissement est en fait caractérisé par deux constantes de temps.

Au coefficient d'amortissement le plus lent :

$$\gamma = \frac{\alpha}{2\eta} q$$

correspond une disparition des déformations de surface d'autant plus lente que le liquide est plus visqueux. On montrera par la suite que l'amortissement le

plus rapide ( $\gamma = \frac{\eta}{\rho} q^2$ ) a un poids trop faible pour être observable.

- Pour  $y \gg 1$  une déformation de la surface se propage sous forme d'onde de capillarité du type  $e^{(i\omega q - \gamma)t}$ . La loi de dispersion de ces ondes est inhabituelle :

$$\omega_q^2 = \frac{\alpha}{\rho} q^3.$$

A titre d'exemple, dans le cas de l'éther des fréquences  $\nu_q$  variant de 2000 à 55 000 Hz correspondent à des vecteurs d'onde compris entre 200 et 2 000  $\text{cm}^{-1}$ . La viscosité freine la propagation des ondes, et ceci d'autant plus que le liquide est plus visqueux :

$$\gamma = 2 \frac{\eta}{\rho} q^2.$$

A partir des équations précédentes on peut calculer la distance sur laquelle une onde de surface se propage avant que son amplitude soit divisée par  $e$  :

$D = 2y^{1/2} q^{-1}$ , c'est à dire  $D \approx 3 \text{ mm}$  dans un cas très peu visqueux comme celui de l'éther pour  $q = 300 \text{ cm}^{-1}$ .

L'inégalité qui conditionne le type d'évolution des ondes ne fait pas seulement intervenir la viscosité mais aussi  $q$  : par suite sur un liquide de viscosité moyenne on peut observer des ondes de surface de grande longueur d'onde qui se propagent et des ondes de petite longueur d'onde qui ne se propagent pas : le glycol correspond à une situation de ce type.

Le calcul complet fait au § IV montrera qu'en toute rigueur l'équation d'évolution des fluctuations n'est pas celle d'un oscillateur harmonique, mais est excellente pour  $y \gg 1$  ou  $y \ll 1$  et reste encore assez bonne pour  $y \approx 1$ .

Notons que les forces que nous avons fait intervenir (gravité et capillarité) sont faibles comparées aux forces d'élasticité qui entrent en jeu dans la propagation du son. La fréquence d'une onde de surface que nous venons d'indiquer est beaucoup plus faible que celle d'une onde sonore de vecteur d'onde égal (environ 1 000 fois). Il en résulte que les deux types d'onde sont totalement découplés. En d'autres termes, le fluide peut être considéré comme incompressible dans l'étude des ondes de surface. Cette approximation reste valable à l'approche d'un point critique d'un fluide, bien que la compressibilité devienne alors très grande car les forces de capillarité décroissent près de  $T_C$  aussi rapidement que les forces de compression (Voir Appendice).



## B - PROPRIETES GENERALES DE LA FONCTION DE CORRELATION DES FLUCTUATIONS.

Les fluctuations thermiques de l'interface sont un processus stationnaire, c'est à dire invariant lors d'une translation dans le temps. La fonction de corrélation est donc indépendante du temps  $t$ , et le signe moyenne dans cette fonction  $\overline{\zeta(\vec{r}, t) \zeta(\vec{r} + \vec{R}, t + \tau)}$  peut être interprété comme une moyenne sur le temps  $t$ .

L'interface est invariant par translation dans le plan horizontal et par rotation autour d'un axe vertical quelconque (les liquides que nous étudions sont des liquides simples, sans orientation privilégiée). La fonction de corrélation est donc indépendante du point  $\vec{r}$  choisi ; elle ne dépend que de  $|\vec{R}|$ , distance entre les deux points étudiés de l'interface. On peut écrire :

$$g(R, \tau) = \overline{\zeta(\vec{r}, t) \zeta(\vec{r} + \vec{R}, t + \tau)}$$

Par ailleurs,  $\zeta(\vec{r}, t)$  peut être décomposée en modes spatiaux de vecteurs d'ondes  $\vec{q}$

$$\zeta_{\vec{q}}(t) = \mathcal{A}^{-1} \int \zeta(\vec{r}, t) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) d^2 \vec{r}$$

dans laquelle  $\mathcal{A}$  est l'aire de l'interface.

On peut calculer la fonction de corrélation des modes spatiaux  $\zeta_{\vec{q}}(t)$  :

$$\begin{aligned} \overline{\zeta_{\vec{q}}(t) \zeta_{\vec{q}}^*(t + \tau)} &= \mathcal{A}^{-2} \int \int d^2 \vec{r} d^2(\vec{r} + \vec{R}) \overline{\zeta(\vec{r}, t) \zeta(\vec{r} + \vec{R}, t + \tau) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\vec{q}' \cdot (\vec{r} + \vec{R})]} \\ &= \mathcal{A}^{-2} \int d^2 \vec{R} g(R, \tau) \exp[-i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \frac{\vec{R}}{2}] \int d^2(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}) \exp[i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot (\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2})] \end{aligned}$$

La fonction de corrélation de modes spatiaux devient par suite de l'invariance par translation de l'interface :

$$\overline{\zeta_{\vec{q}}(t) \zeta_{\vec{q}}^*(t + \tau)} = (2\pi)^2 \mathcal{A}^{-2} \int d^2 \vec{R} g(\vec{R}, \tau) \exp[-i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \frac{\vec{R}}{2}] \delta(\vec{q} - \vec{q}')$$

Cette fonction de corrélation est nulle si  $\vec{q} \neq \vec{q}'$ , les modes spatiaux sont donc incorrélés entre eux. On appellera fonction de corrélation d'un mode spatial  $\vec{q}$  la fonction

$$\begin{aligned} G_{\vec{q}}(\tau) &= \mathcal{A} \overline{\zeta_{\vec{q}}(t) \zeta_{\vec{q}}^*(t + \tau)} \\ &= (2\pi)^2 \mathcal{A} \int d^2 R g(R, \tau) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}) \end{aligned}$$

à tous les instants antérieurs ( $t - \tau$ ) :

L'invariance des propriétés de la surface par translation conduit au fait que les modes spatiaux sont incorrélés. La fonction de corrélation s'écrit sous la forme d'une somme de fonctions de corrélation relatives à chacun des modes :

L'expérience permet d'atteindre soit la fonction de corrélation du champ électrique diffusé par les fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$  fixé, proportionnelle à  $G_{\vec{q}}(\tau)$ , soit la transformée de Fourier par rapport au temps :

$$P_{\vec{q}}(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\vec{q}}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

Nous sommes ramenés au calcul des fonctions de corrélation de chacun des modes spatiaux.

### C - CALCUL DE LA FONCTION DE CORRELATION DES MODES SPATIAUX.

Le calcul de la fonction de corrélation des modes spatiaux nécessite une hypothèse sur l'évolution des fluctuations. Landau et Placzek <sup>(24)</sup> ont étudié les fluctuations en volume dans un fluide à l'équilibre thermique en supposant que les lois de l'hydrodynamique décrivent l'évolution moyenne du système sur des durées macroscopiques (c'est à dire longues devant les temps séparant deux collisions d'une molécule du fluide), à partir d'un état initial connu. D'après cette hypothèse que nous allons utiliser, la valeur moyenne de  $\zeta_{\vec{q}}(t + \tau)$ , faite sur un grand nombre d'échantillons pour lesquels les fluctuations initiales sont entièrement connues et fixées est calculable à partir de ces valeurs initiales par les lois de l'hydrodynamique.

En ce qui concerne les fluctuations de surface pour un liquide incompressible, on démontre <sup>(26)</sup> qu'un ensemble de variables qui détermine entièrement les conditions initiales est  $\zeta_{\vec{q}}(t)$  (la fluctuation à l'interface) et la composante  $v_{z\vec{q}}(z, t)$  de la vitesse du fluide en chaque valeur de  $z$ . D'autre part les fluctuations thermiques de l'interface ayant une amplitude très faible devant leur longueur d'onde ( $\ll \lambda$ ) nous pourrions utiliser l'hydrodynamique linéarisée. L'évolution moyenne d'un ensemble de systèmes identiques du point de vue thermodynamique et ayant mêmes conditions initiales  $\zeta_{\vec{q}}(t)$  et  $v_{z\vec{q}}(z, t)$ , peut donc s'écrire sous la forme d'une fonction linéaire de celles-ci :

$$\zeta_{\vec{q}}(t + \tau) = \zeta_{\vec{q}}(t) f_{\vec{q}}(\tau) + \int_{-\infty}^{+\infty} v_{z\vec{q}}(z, t) h_{\vec{q}}(z, \tau) dz$$

pour  $\tau > 0$

La valeur des fonctions  $f_q$  et  $h_q$  figurant dans ces expressions ne dépend pas de l'instant initial  $t$  mais seulement de l'intervalle de temps  $\tau$ .

Si maintenant on considère l'ensemble complet des systèmes, figuratif de l'état d'équilibre,  $\zeta_q^*(t)$  et  $v_{zq}^*(z, 0)$  varient aléatoirement de l'un à l'autre mais  $f_q(\tau)$  et  $h_q(z, \tau)$  demeurent des fonctions certaines de  $\tau$  ce qui conduit à écrire :

$$\overline{\zeta_q^*(t) \zeta_q^*(t + \tau)} = \overline{|\zeta_q^*(t)|^2} f_q(\tau) + \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\zeta_q^*(t) v_{zq}^*(z, t) h_q(z, t)} dz$$

pour  $\tau > 0$ .

L'expression pour  $\tau$  quelconque s'obtient simplement en remarquant que c'est une fonction paire de  $\tau$ . Les valeurs moyennes qui figurent dans cette expression s'évaluent en appliquant les principes de la mécanique statistique à un système à l'équilibre :

$$\overline{\zeta_q^*(t) v_{zq}^*(z, t)} = 0 \quad \text{et} \quad \overline{|\zeta_q^*(t)|^2} = \frac{kT}{[\alpha q^2 + g(\rho - \rho')] \mathcal{H}}$$

La première relation résulte de l'invariance par rapport au sens du temps du hamiltonien du système microscopique, la seconde est calculée au § F. Ainsi la fonction de corrélation ne dépend que de  $f_q(\tau)$  :

$$\overline{\zeta_q^*(\tau) \zeta_q^*(t + \tau)} = \overline{|\zeta_q^*(t)|^2} f_q(\tau)$$

Afin de déterminer celle-ci, il suffit de calculer l'évolution d'une fluctuation ayant pour conditions initiales  $\zeta_q^*(t)$  fixé et  $v_{zq}^*(z, t) \equiv 0$ . La résolution des équations de l'hydrodynamique avec ces conditions initiales peut être réalisée après une transformation de Laplace sur le temps qui permet d'introduire ces valeurs initiales. Nous ne reproduisons pas ce calcul donné dans la Réf. (26)

Une autre manière de traiter le problème consiste à utiliser le théorème de fluctuation dissipation qui relie les fluctuations d'une grandeur physique caractéristique d'un système à l'équilibre au phénomène de dissipation associé à la réponse de ce système lorsqu'il est soumis à une force extérieure capable de le déformer (28). Une déformation de la surface due à une action extérieure fait apparaître dans l'énergie de la surface un terme de perturbation

$-\int d^2 r \zeta(\vec{r}) \Pi(\vec{r}, t)$  dans laquelle  $\Pi$  est une pression extérieure dépendant du temps.

La forme la plus générale de la réponse de la surface à une perturbation extérieure, en se limitant aux effets linéaires s'écrit comme la somme des déplacements causés par la force agissant aux différents points ( $\vec{r} - \vec{r}'$ ) de la surface

à tous les instants antérieurs ( t - τ )

$$\zeta(\vec{r}, t) = \int_S d^2r' \int_0^\infty d\tau \chi(\vec{r} - \vec{r}', \tau) \Pi(\vec{r}', t - \tau) d^2r' d\tau$$

ou, pour un mode de surface donné

$$\zeta_q(t) = \int_0^\infty \chi_q(\tau) \Pi_q(t - \tau) d\tau$$

Si  $\Pi_q(t)$  varie comme  $\Pi_q^\omega e^{-i\omega t}$ , il en est de même de  $\zeta_q(t)$  et :

$$\zeta_q(\omega) = \tilde{\chi}_q(\omega) \Pi_q^\omega$$

avec

$$\tilde{\chi}_q(\omega) = \int_0^\infty d\tau \chi_q(\tau) e^{i\omega\tau}$$

Dans la limite classique  $\hbar\omega \ll kT$ , le spectre  $P_q(\omega)$  des fluctuations de surface est lié à  $\tilde{\chi}_q(\omega)$  par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$P_q(\omega) = \frac{kT}{\pi\omega} \mathcal{J}_m(\tilde{\chi}_q(\omega))$$

Nous sommes donc amenés à rechercher la réponse  $\tilde{\chi}_q(\omega)$  du système à une pression extérieure de fréquence  $\omega$ .

C'est le problème que nous résolvons au paragraphe suivant.

#### D - RESOLUTION DU PROBLEME HYDRODYNAMIQUE : REPONSE DU SYSTEME A UNE PRESSION EXTERIEURE. SPECTRE DES FLUCTUATIONS.

Désignons par  $\rho, \eta, \vec{v}, p$  respectivement la masse spécifique, la viscosité, la vitesse et la pression dans le fluide inférieur et par  $\rho', \eta', \vec{v}', p'$  les mêmes grandeurs dans le fluide supérieur ( $\rho'$  et  $\eta'$  sont nuls s'il s'agit de l'étude de la surface libre d'un liquide) ; par  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $\alpha$  la constante de capillarité à l'interface.

Les équations de l'hydrodynamique sont l'équation de conservation de la masse (1) et l'équation de conservation du moment ou équation de Navier Stokes (2). Ces équations sont écrites ci-dessous pour la phase inférieure et pour un fluide incompressible (ce que nous avons justifié au § A).

$$(1) \quad \text{div } \vec{V} = 0$$

$$(2) \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \text{ grad}) \cdot \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \text{ grad } p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v}$$

L'amplitude des ondes de surface reste toujours petite devant leur longueur d'onde, par exemple, pour un fluide loin de son point critique et à la température ordinaire, l'amplitude  $\zeta$  des fluctuations est de l'ordre de  $10 \text{ \AA}^{\circ}$  (§ IV) et les vecteurs d'ondes choisis expérimentalement sont compris entre 200 et  $2\,000 \text{ cm}^{-1}$

$$q \cdot \zeta \sim 10^{-4}$$

Ceci permet de linéariser les équations de l'hydrodynamique qui deviennent pour la phase inférieure :

$$(1') \quad \text{div } \vec{v} = 0$$

$$(2') \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v} + \vec{g}$$

Nous voulons étudier un mode de surface donné. Sans restreindre la généralité du problème, nous pouvons choisir son vecteur d'onde dirigé selon Ox. Les équations de l'hydrodynamique deviennent :

$$(3) \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0$$

$$(4) \quad \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \left[ \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$(5) \quad \frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \left[ \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + g$$

A ces équations nous devons joindre les conditions aux limites à l'interface

$$(6) \quad \eta \left[ \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right] = \eta' \left[ \frac{\partial v'_x}{\partial z} + \frac{\partial v'_z}{\partial x} \right]$$

$$(7) \quad -p + 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} - \Delta p \cdot g - \alpha \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = -p' + 2\eta' \frac{\partial v'_z}{\partial z} + \Pi \frac{\omega}{q}$$

$$(8) \quad v_z = v'_z$$

$$v_x = v'_x$$

$$(9) \quad \vec{v} \rightarrow 0 \text{ quand } z \rightarrow -\infty$$

Pour  
z=0

Les conditions (6) et (7) expriment que les contraintes normales et tangentielles

s'exerçant de part et d'autre d'un petit élément de la surface équilibrent la force de pression extérieure ; les conditions (8) expriment la continuité de  $\vec{v}$  et (9) résulte de ce que l'épaisseur du liquide est supposée très grande devant  $q^{-1}$  et le fond du récipient empêche tout mouvement en profondeur ( $\Delta\rho$  est la différence de masse spécifique entre phases :  $\Delta\rho = \rho - \rho'$  et

$v_z|_{(z=0)} = \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial \zeta}{\partial t}$  dans l'approximation où l'amplitude de l'onde est très inférieure à sa longueur d'onde)

Nous nous limitons à un mode de surface donné  $\vec{q}$  parallèle à Ox et nous cherchons l'équation du mouvement de la surface sous l'effet de la force de pression extérieure  $\frac{\omega}{q} e^{-i\omega t}$ .

La solution la plus générale s'écrit sous la forme :

$$v_x = e^{iqx} e^{-i\omega t} \sum_{m_i} e^{m_i(\omega) \cdot z} A_i(\omega)$$

Des équations de l'hydrodynamique (3), (4), (5) on déduit :

$$m_1 = q$$

$$m_2 = \sqrt{q^2 - \frac{i\omega\rho}{\eta}}$$

( Pour satisfaire la condition 9 on ne conserve que les racines à parties réelles positives désignées par  $\sqrt{\quad}$  )

On posera  $m_2 = m$  :

$$(10) \quad \begin{cases} v_x = e^{iqx} e^{-i\omega t} [A e^{qz} + B e^{mz}] \\ v_z = -ie^{iqx} e^{-i\omega t} [A e^{qz} + B \frac{q}{m} e^{mz}] \\ \frac{p}{\rho} = e^{iqx} e^{-i\omega t} A \frac{\omega}{q} e^{+qz} \end{cases}$$

Il existe une solution analogue pour la phase supérieure :

$$(11) \quad \begin{cases} m' = \sqrt{q^2 - \frac{i\omega\rho'}{\eta}} \\ v'_x = e^{iqx} e^{-i\omega t} [A' e^{-qz} + B' e^{-m'z}] \\ v'_z = +ie^{iqx} e^{-i\omega t} [A' e^{-qz} + \frac{q}{m'} B' e^{-m'z}] \\ \frac{p'}{\rho'} = e^{iqx} e^{-i\omega t} [A' \frac{\omega}{q}] e^{-qz} \end{cases}$$

Les coefficients A, B, A', B' sont déterminés en écrivant que les conditions aux

limites sont satisfaites.

$$(12) \left\{ \begin{array}{l} 2\eta A + \eta \left( \frac{m}{q} + \frac{q}{m} \right) B + 2\eta' A' + \eta' \left( \frac{m'}{q} + \frac{q}{m'} \right) B' = 0 \\ [2\eta\omega + i(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g) - i\omega \frac{2\rho}{q}] A + [2\eta\omega q + i\alpha \frac{q^3}{m}] B - [2\eta'\omega q - i\omega \frac{2\rho'}{q}] A' - 2\eta'\omega q B' = -i\omega \Pi_{\vec{q}}^{\omega} \\ A + B - A' - B' = 0 \\ A + \frac{q}{m} B + A' + \frac{q}{m'} B' = 0 \end{array} \right.$$

Ce système linéaire formé de quatre équations à quatre inconnues avec deuxième membre a une solution unique. Nous déduirons la réponse  $\zeta_{\vec{q}}$  du système à l'excitation  $\Pi_{\vec{q}}^{\omega}$

$$(13) \quad \zeta_{\vec{q}} = e^{iqx} e^{-i\omega t} \frac{1}{\omega} [ A(\omega) + \frac{q}{m} B(\omega) ] \Pi_{\vec{q}}^{\omega}$$

$$(14) \quad \tilde{\chi}_{\vec{q}}(\omega) = \frac{1}{\omega} [ A(\omega) + \frac{q}{m} B(\omega) ]$$

Nous allons examiner plus particulièrement les deux cas qui nous intéressent par la suite : la surface libre d'un liquide et l'interface séparant les deux phases de l'anhydride carbonique en dessous de son point critique.

1) Spectre des fluctuations de la surface libre d'un fluide :

Dans ce cas  $\rho' = 0$  ,  $\eta' = 0$  . Le système se réduit à deux équations à deux inconnues car les deux dernières équations reliant les vitesses de part et d'autre de la surface n'ont plus de sens ici et disparaissent. La résolution de ce système et l'application du théorème de fluctuation-dissipation conduit au spectre des fluctuations thermiques :

$$(15) \quad P_q(\omega) = \frac{\tau_0^2}{2\eta q} \frac{kT}{\pi\omega\tau_0} \int_m \frac{1}{y + (1 - i\omega\tau_0)^2 - \sqrt{1 - 2i\omega\tau_0}}$$

avec

$$\tau_0 = \frac{\rho}{2\eta q^2} \quad ; \quad y = \frac{\rho(\alpha + \rho \cdot g/q^2)}{4\eta^2 q}$$

Le paramètre  $y$  qui apparaît ici correspond bien à celui que nous avons introduit lors de la description qualitative du problème (§ I) : dans la mesure où l'on peut assimiler l'onde de surface à un oscillateur harmonique, il permet de caractériser l'oscillateur étudié

$$y = \frac{(\rho/q) \times (\alpha q^2 + \rho g)}{(2\eta q^2)^2} = \frac{\text{force d'inertie} \times \text{force de rappel}}{(\text{force de frottement})^2}$$

$\tau_0$  a pour dimension un temps et est d'autant plus court que la viscosité du liquide est plus élevée.

Si l'on considère  $\chi_q^{\omega}$  comme une fonction analytique de la variable complexe  $\omega$ , ses pôles correspondent aux racines de l'équation de dispersion

$$(15 a) \quad y + (1 - i\omega\tau_0)^2 - \sqrt{1 - 2i\omega\tau_0} = 0$$

En examinant cette équation, on trouve qu'elle a deux racines quel que soit  $y$  avec  $\Im m(\omega) < 0$ . Pour  $y \gg 1$  ces deux racines sont complexes conjuguées : les fluctuations de surface se propagent à la fréquence  $\nu'$  en s'amortissant et le spectre se compose de deux raies centrées autour de  $\pm \nu'$ . Pour  $y \ll 1$  les fluctuations de surface s'amortissent sans se propager. Le spectre a son maximum à la fréquence zéro. La transition d'un régime à l'autre se fait progressivement de part et d'autre de  $y = 0,145$  valeur à laquelle l'équation (15 a) a une racine double.

2) Spectre des fluctuations de l'interface liquide-vapeur de l'anhydride carbonique.

La fonction spectrale est ici plus complexe : elle fait intervenir les cinq paramètres  $\rho$ ,  $\rho'$ ,  $\eta$ ,  $\eta'$ , et  $\alpha$ . La fonction spectrale se simplifie beaucoup s'il existe entre les masses spécifiques et les viscosités la relation :

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\eta'}{\rho'}$$

Nous verrons au chapitre VI que cette relation est vérifiée avec une très bonne approximation par l'anhydride carbonique en dessous de son point critique. Dans ce cas, la fonction se réduit à :

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} P_q(\omega) = \frac{\tau_0}{2(\eta+\eta')q} \frac{kT}{\pi\omega} \Im m \left[ \frac{1}{y + \frac{2\rho\rho'}{(\rho+\rho')^2} S + \sqrt{1+2S}(1 + \sqrt{1+2S}) + \frac{(\rho-\rho')^2}{(\rho+\rho')^2} [(1+S)^2 - \sqrt{1+2S}]} \right] \\ S = i\omega\tau_0 \\ \tau_0 = \frac{\rho+\rho'}{2(\eta+\eta')q^2} \\ y = \frac{(\rho+\rho')(\alpha + \frac{\Delta\rho \cdot g}{q^2})}{4(\eta+\eta')^2 q} \end{array} \right.$$



Notons que pour  $\rho' = 0$  la fonction spectrale précédente se ramène bien à la fonction spectrale des fluctuations de la surface libre d'un liquide.

La fonction de corrélation qui est la transformée de Fourier de la fonction spectrale n'a pas d'expression mathématique simple, on peut la calculer numériquement.

La forme du spectre correspondant à l'expression (16) dépend de la valeur du paramètre  $y$  et dépend très peu de  $\rho/\rho'$ . Comme dans le cas du liquide simple, il existe un régime périodique amorti pour  $y \gg 1$  et un régime apériodique pour  $y \ll 1$ . La valeur de  $y$  pour laquelle l'équation de dispersion possède une racine double est toujours voisine de 0,15 quel que soit la valeur de  $\rho/\rho'$ .

Des calculs précédents on déduit la moyenne du carré des fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$  (28) :

$$|\zeta_{\vec{q}}|^2 = \frac{1}{\mathcal{L}} \int p_{\vec{q}}(\omega) d\omega = \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)\mathcal{L}}$$

Nous indiquons au § F un procédé plus direct pour obtenir ce résultat.

#### E - APPROXIMATION DE LA FONCTION SPECTRALE : ASSIMILATION DES MODES DE SURFACE A UN OSCILLATEUR HARMONIQUE.

Appliquons à l'interface étudié une perturbation de vecteur d'onde  $\vec{q}$  pour des temps  $t' = (t - \tau) > 0$ . Cette perturbation de la surface provoque à la cote  $z$ , dans le fluide, un déplacement vertical,  $U_{\vec{q}}(t)$ , aux temps  $t > t'$ , celui-ci est lié à  $\zeta_{\vec{q}}(t - \tau)$  par la relation linéaire la plus générale :

$$(17) \quad U_{\vec{q}}(z, t) = \int_0^{\infty} d\tau K(z, \tau) \zeta_{\vec{q}}(t - \tau)$$

D'après les équations (10) et (13)  $U_{\vec{q}}(z, t)$  et  $\zeta_{\vec{q}}(t - \tau)$  peuvent s'écrire sous la forme :

$$(18) \quad \zeta_{\vec{q}}(t - \tau) = \int e^{-i\omega(t - \tau)} \frac{1}{\omega} \left[ A(\omega) + \frac{q}{m(\omega)} B(\omega) \right] d\omega$$

$$(19) \quad U_{\vec{q}}(z, t) = \int e^{-i\omega t} \frac{1}{\omega} \left[ A(\omega) e^{qz} + \frac{qe^{mz}}{m(\omega)} B(\omega) \right] d\omega$$

Par transformation de Fourier des deux membres de (17) et en tenant compte de (18) et (19) on obtient :

$$(20) \quad \frac{1}{\omega} \left[ A(\omega) e^{qz} + \frac{q e^{m(\omega)z}}{m(\omega)} B(\omega) \right] = \frac{1}{\omega} \left[ A(\omega) + \frac{q}{m(\omega)} B(\omega) \right] \int_0^{\infty} K(z, \tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

Limitons nous, pour simplifier, à la surface libre d'un liquide (le cas d'une interface entre deux fluides est tout à fait analogue). Des relations (12) on tire :

$$(21) \quad m A(\omega) + q(1 - i\omega\tau_0) B(\omega) = 0$$

et des équations (20) et (21) :

$$(22) \quad \begin{aligned} \tilde{K}(z, \omega) &= (2\pi)^{-1} \int_0^{\infty} d\tau K(z, \tau) e^{i\omega\tau} \\ &= e^{qz} + \frac{i}{\omega\tau_0} (e^{qz\sqrt{1-2i\omega\tau_0}} - e^{qz}) \end{aligned}$$

Le premier terme  $e^{qz}$  est indépendant de  $\omega$ . Il traduit une excitation instantanée du fluide sous la surface : Si le mouvement du fluide est potentiel ( $\text{rot } \vec{v} = 0$ ), la variation de pression qu'entraîne la déformation de la surface se transmet instantanément en profondeur, car le fluide est supposé incompressible ; il se met instantanément en mouvement. Le second terme est caractérisé par un retard de l'ordre de  $\tau_0$ . Il correspond à un écoulement rotationnel ( $\text{rot } \vec{v} \neq 0$ ) : la déformation de la surface crée des lignes de tourbillon qui diffusent avec dissipation d'énergie dans le volume du fluide ; le mouvement s'établit progressivement.

Le spectre  $p_{\vec{q}}(\omega)$  des fluctuations thermiques de vecteur d'onde  $\vec{q}$  a une valeur non négligeable sur l'intervalle de fréquence  $[\omega_1, \omega_2]$ . Lorsque  $\tau_0^{-1}$  est compris dans cet intervalle le phénomène de dissipation en volume joue un rôle dans le spectre  $p_{\vec{q}}(\omega)$ . Par contre lorsque  $\tau_0^{-1}$  est hors de ce domaine il n'en est plus de même : soit que le temps d'établissement du mode de propagation rotationnel est court ( $\tau_0^{-1} > \omega_2$ ) devant le temps d'évolution des ondes de surface, soit qu'il est au contraire trop long ( $\tau_0^{-1} < \omega_1$ )\*. Dans ces deux cas le retard de propagation dans l'épaisseur du liquide n'apparaît pas dans le spectre et les modes de surface peuvent être considérés comme des oscillateurs harmoniques ayant pour fréquences propres les racines de l'équation de dispersion calculées

1) si  $\tau_0^{-1} > \omega_2$  et  $\omega_1 < \omega < \omega_2$ , l'expression 22 devient  $\tilde{K}(z, \omega) \approx (1+qz) \exp(qz)$

2) si  $\tau_0^{-1} < \omega_1$  et  $\omega_1 < \omega < \omega_2$  :  $\tilde{K}(z, \omega) \approx \exp(qz)$ . Dans ces deux cas  $\tilde{K}$  ne dépend plus de  $\omega$  dans l'intervalle  $[\omega_1, \omega_2]$ , tout se passe comme si l'excitation en volume était instantanée.

au paragraphe précédent ; Dans le cas particulier d'un interface tel que  $\frac{n}{\rho} = \frac{n'}{\rho'}$  celle-ci est :

$$(23) \quad y + \frac{2\rho\rho'}{(\rho+\rho')^2} S \sqrt{1+2S} (1 + \sqrt{1+2S}) + \left(\frac{\rho-\rho'}{\rho+\rho'}\right)^2 [(1+S)^2 - \sqrt{1+2S}] = 0$$

$$(23a) \quad \text{avec } y = \frac{\alpha_q (\rho+\rho')}{4(\eta+\eta')^2 q} \quad (\text{avec } \alpha_q = \alpha + \frac{\Delta\rho \cdot g}{q^2})$$

$$(23b) \quad \tau_0 = \frac{\rho+\rho'}{2(\eta+\eta')q^2}$$

$$(23c) \quad S = i\omega\tau_0$$

(On remarquera d'ailleurs que dans l'approximation  $\omega\tau_0 \ll 1$  ou  $\omega\tau_0 \gg 1$  l'équation de dispersion précédente se réduit à une équation algébrique du deuxième degré, c'est l'équation d'un oscillateur harmonique). L'interface se comporte dans ces conditions comme une membrane mince ayant les mêmes modes propres.

Soient  $S_1$  et  $S_2$  les deux racines de l'équation (23). Le spectre  $p_q(\omega)$  s'écrit :

- dans le cas de valeurs  $S_1$  et  $S_2$  réelles (régime apériodique  $y \ll 1$ ) qui correspond à un établissement très rapide de régime rotationnel devant le temps d'évolution des ondes observées

$$(24) \quad p_q(\omega) = \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} \frac{2S_1 S_2 \tau_0}{S_2 - S_1} \left[ \frac{1}{\omega^2 \tau_0^2 + S_1^2} - \frac{1}{\omega^2 \tau_0^2 + S_2^2} \right]$$

- Dans le cas de valeurs  $S_1$  et  $S_2$  complexes (régime oscillant  $y \gg 1$ )

$$S_1 = S_r + i S_i \quad ; \quad S_2 = S_r - i S_i$$

$$(25) \quad p_q(\omega) = \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} \tau_0 \frac{(S_r^2 + S_i^2)}{S_i^2} \left[ \frac{S_r}{S_r^2 + (\omega\tau_0 + S_i)^2} + \frac{S_r}{S_r^2 + (\omega\tau_0 - S_i)^2} \right. \\ \left. + \frac{S_r}{S_i} \frac{S_i^{-\omega\tau_0}}{S_r^2 + (\omega\tau_0 - S_i)^2} + \frac{S_r}{S_i} \frac{S_i^{+\omega\tau_0}}{S_r^2 + (\omega\tau_0 + S_i)^2} \right]$$

Ici le régime rotationnel s'établit beaucoup plus lentement que n'évoluent les

ondes de surface étudiées.

La comparaison du spectre théorique calculé au paragraphe précédent et du spectre approché de l'oscillateur harmonique excité thermiquement et ayant pour fréquences propres les solutions de l'équation de dispersion (23) est faite sur la Figure 2 (respectivement courbes a et b). En fait nous n'avons pu représenter ces différences que dans la zone où le temps d'établissement du mode rotationnel de propagation est du même ordre que le temps d'évolution des fluctuations étudiées, c'est à dire pour  $0,145 < \gamma < 3$ . En effet en dehors de cette zone les différences entre les spectres sont très faibles et nous constatons que même pour ces valeurs de  $\gamma$ , les spectres restent très semblables. Le maximum d'écart a lieu pour  $\gamma \approx 3$  et pour des fréquences voisines de zéro, c'est à dire dans une région où il est difficile de rendre les mesures expérimentales précises. On a aussi tracé en pointillé sur ces figures les courbes correspondant à la somme de deux courbes de Lorentz centrées à  $\omega = \pm S_i \tau_0^{-1}$  et de largeur  $\gamma = S_r \tau_0^{-1}$  : courbes relatives à l'évolution libre de l'oscillateur harmonique. Notons qu'elle s'écarte plus dans l'ensemble des courbes a et b que ces deux dernières entre elles.

La plupart des résultats expérimentaux que nous donnons dans ce travail (chapitres IV et V) ont été obtenus sur un premier montage expérimental qui nous donnait un rapport signal sur bruit insuffisant pour mettre nettement en évidence les différences entre les spectres a et b. Tous ces résultats ont été dépouillés en supposant que les modes de surface sont des oscillateurs harmoniques excités thermiquement. Dans ce cas, la fonction de corrélation des fluctuations des modes de surface s'obtient aisément par transformation de Fourier des spectres (24) et (25) : Si l'oscillateur harmonique est très amorti,  $S_1$  et  $S_2$  sont réels :

$$(26) \quad G_q(\tau) = \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} [S_2 - S_1]^{-1} \left[ S_2 e^{S_1 \left| \frac{\tau}{\tau_0} \right|} - S_1 e^{S_2 \left| \frac{\tau}{\tau_0} \right|} \right]$$

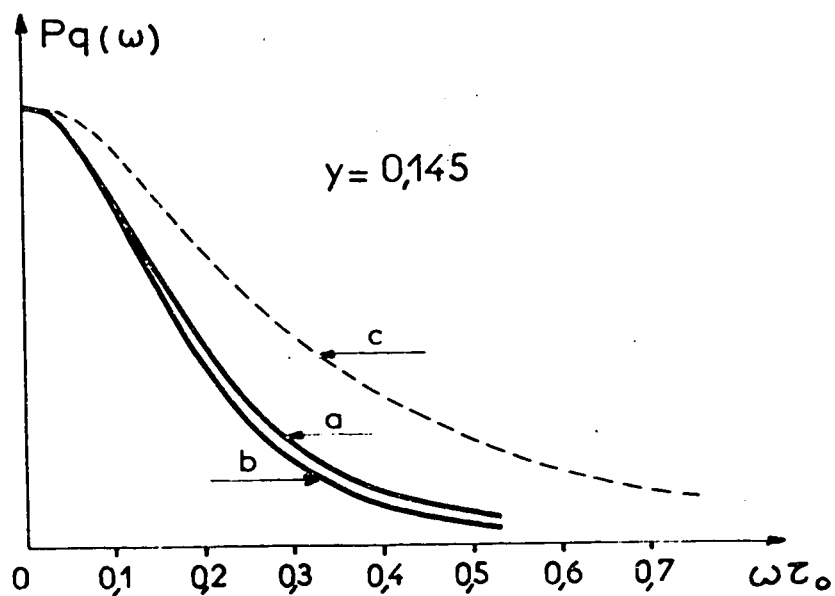
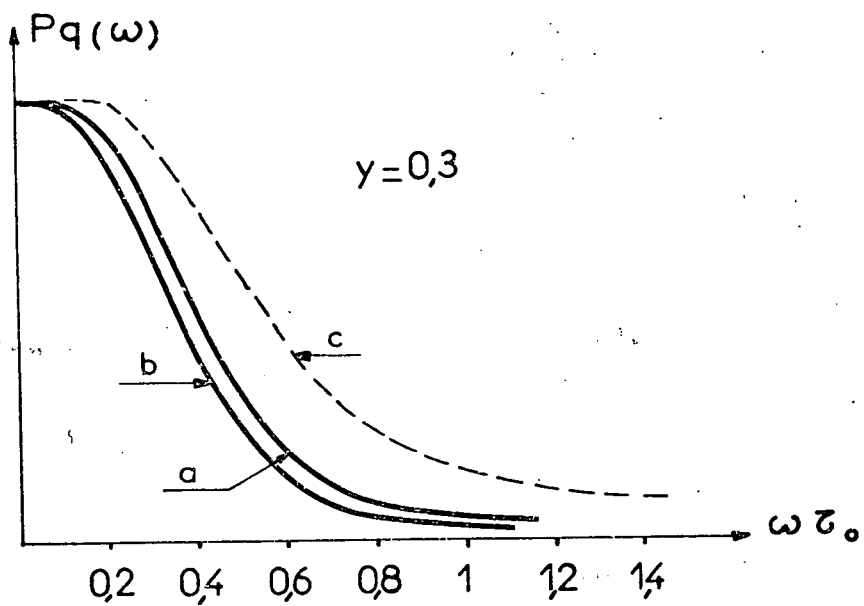
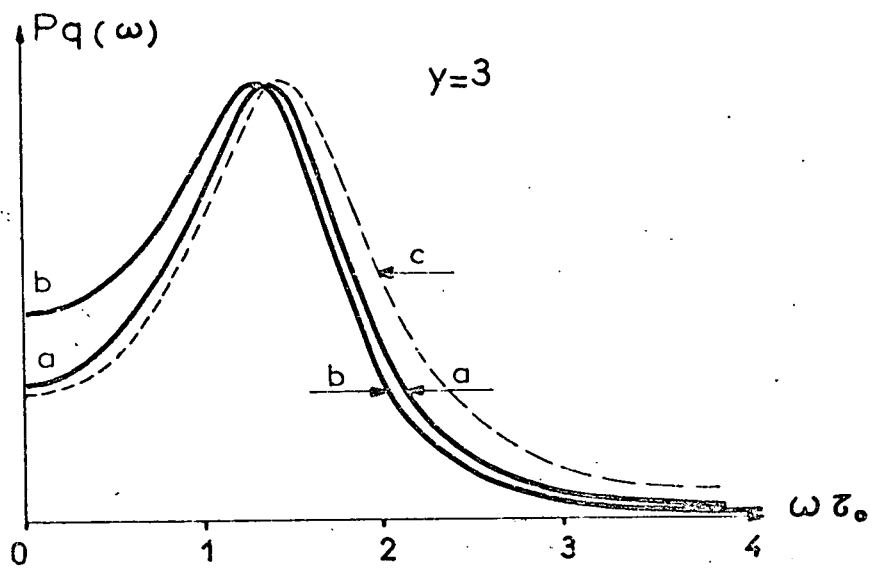
et pour un oscillateur peu amorti :  $S_1 = S_2^* = S_r + i S_i$

$$(27) \quad G_q(\tau) = \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} e^{S_r \left| \frac{\tau}{\tau_0} \right|} \left[ \cos \left( S_i \left| \frac{\tau}{\tau_0} \right| \right) - \frac{S_r}{S_i} \sin \left( S_i \left| \frac{\tau}{\tau_0} \right| \right) \right]$$

Nous avons représenté sur la figure 3 un spectre  $p_q(\omega)$  et la fonction de corrélation correspondante  $G_q(\tau)$  en régime périodique ainsi qu'en régime aperiodique.

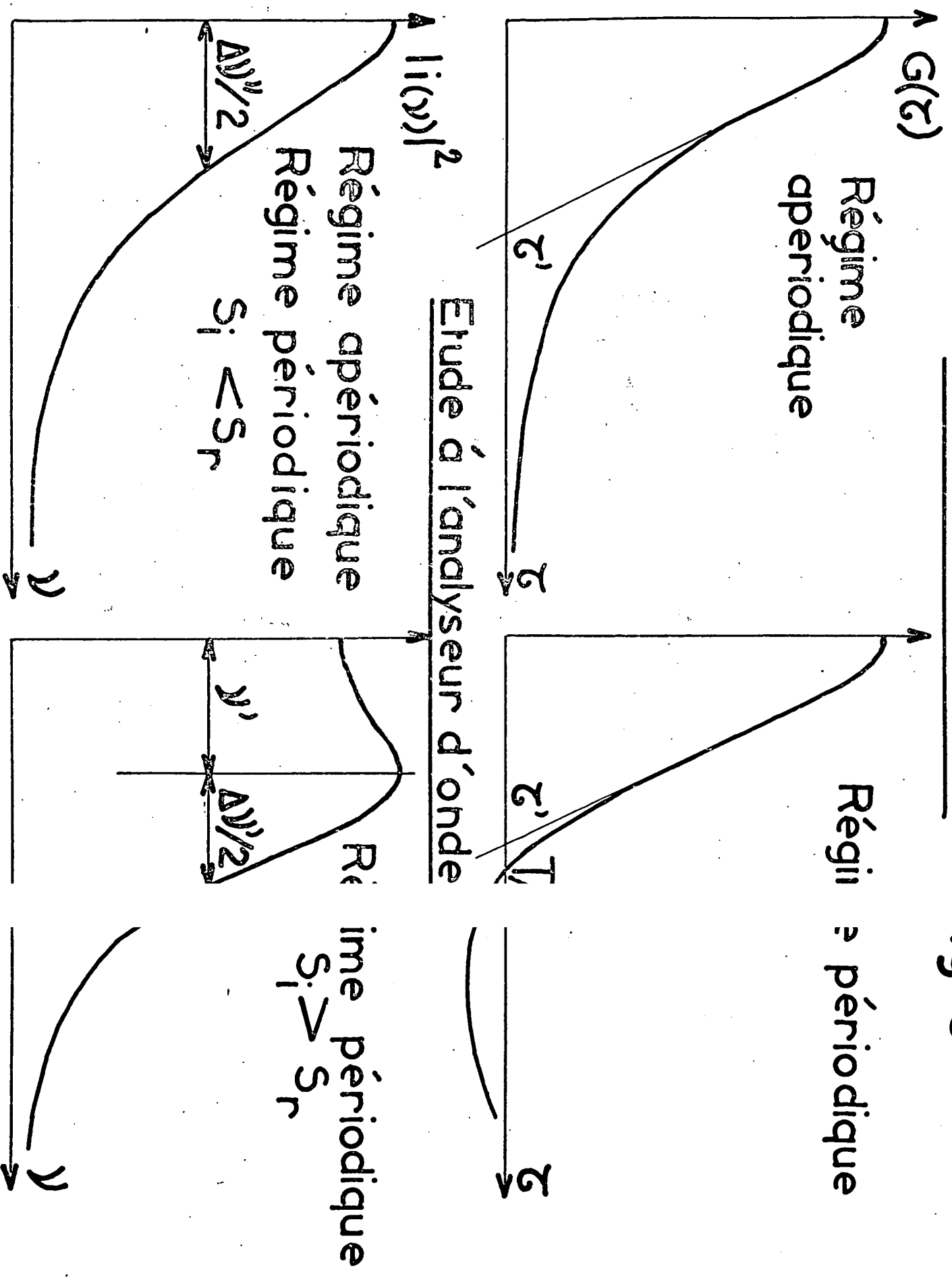
Nous donnerons par la suite (chapitre VI) quelques résultats expérimentaux obtenus sur un nouveau montage en cours d'exploitation. Le rapport

Fig. 2



# Etude au corrélateur

fig. 3



signal sur bruit très amélioré nous a permis de montrer que dans la zone  $y \sim 1$  le spectre expérimental n'est pas celui d'un oscillateur harmonique excité thermiquement mais il est décrit de manière plus satisfaisante par le spectre calculé au paragraphe D (Formule 16).

#### F - AMPLITUDE DES FLUCTUATIONS DE SURFACE.

Du spectre  $p_q(\omega)$  des fluctuations de surface, nous avons déduit (paragraphe D) le carré moyen de l'amplitude des fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Ce résultat peut être obtenu directement sans passer par le calcul hydrodynamique puisque l'amplitude des fluctuations ne dépend évidemment pas de l'évolution temporelle <sup>(2)</sup>. Le calcul fait appel à la statistique de Boltzmann puisque dans les expériences réalisées à la température ordinaire  $T \approx 300^\circ \text{ K}$ , on s'intéresse seulement au domaine de pulsation  $0 < \omega < 3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ ; la condition  $\hbar \omega \ll kT$  est toujours largement satisfaite.

Si  $\Delta \mathcal{J}$  est la variation d'entropie du liquide, produite au cours d'une fluctuation, on montre en mécanique statistique que la probabilité  $\bar{\omega}$  de la fluctuation est proportionnelle à :

$$e^{-\frac{\Delta \mathcal{J}}{k}}$$

Cette variation d'entropie est liée au travail minimum nécessaire pour produire de manière réversible la fluctuation :

$\Delta \mathcal{J} = \frac{R_{\min}}{T}$  ( $T$  est la température absolue)  $R_{\min}$  étant l'énergie potentielle de l'interface. (Le travail contre les forces viscosité n'intervient pas car il est nul si la déformation est produite infiniment lentement.) L'énergie potentielle comprend deux parties : d'une part l'énergie due à la tension superficielle qui est proportionnelle à l'accroissement  $\Delta \mathcal{R}$  de l'aire de l'interface lors de la déformation.

$E_{p, 1} = \alpha \cdot \Delta \mathcal{R}$  ( $\alpha$  est la tension superficielle) et d'autre part l'énergie nécessaire pour vaincre la pesanteur :

$$E_{p, 2} = \int \int (\rho - \rho') g \zeta \, d\zeta \, d\mathcal{R} = \frac{\mathcal{R}}{2} (\rho - \rho') g \overline{|\zeta|^2}$$

$\rho'$  et  $\rho$  sont respectivement les masses spécifiques de la phase supérieure et de la phase inférieure,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\overline{|\zeta|^2}$  est la valeur moyenne de  $|\zeta|^2$  sur la portion d'interface considérée.

$$\Delta \mathcal{R} = \int_{\mathcal{R}} \sqrt{1 + \left| \frac{\partial \zeta(\vec{r}, t)}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \zeta(\vec{r}, t)}{\partial y} \right|^2} dx dy - \mathcal{R}$$

Dans l'approximation où l'amplitude des fluctuations est très petite devant leur longueur d'onde cette expression se simplifie :

$$\Delta \mathcal{R} = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{R}} \left[ \left| \frac{\partial \zeta(\vec{r}, t)}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \zeta(\vec{r}, t)}{\partial y} \right|^2 \right] dx dy$$

L'énergie potentielle de la fluctuation à l'interface se met donc sous la forme :

$$E_p = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{R}} \left\{ \alpha \left[ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right] + g \cdot (\rho - \rho') \zeta^2 \right\} dx dy$$

Comme au chapitre précédent la fluctuation peut être décomposée en modes spatiaux :

$$\zeta(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q}} \zeta_{\vec{q}}(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

L'énergie potentielle de la fluctuation se met sous la forme d'une somme de termes représentant l'énergie potentielle de chacun des modes (nous avons vu au paragraphe B que les  $\zeta_{\vec{q}}$  sont incorrélés)

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{\mathcal{R}}{2} \sum_{\vec{q}} [\alpha q^2 + g(\rho - \rho')] |\zeta_{\vec{q}}(t)|^2 d^2 q \\ &= \sum_{\vec{q}} E_p(\vec{q}) \end{aligned}$$

La probabilité  $\bar{\omega}$  d'une fluctuation se met elle même sous la forme d'un produit de probabilités relatives à chacun des modes de cette déformation

$$\bar{\omega} = \frac{e^{-E_p/kT}}{\int e^{-E_p/kT} dE_p} = \prod_{\vec{q}} \frac{e^{-E_p(\vec{q})/kT}}{\int e^{-E_p(\vec{q})/kT} dE_p(\vec{q})} = \prod_{\vec{q}} \omega(\vec{q})$$

La valeur moyenne de  $|\zeta_{\vec{q}}(t)|^2$  peut être calculée à l'aide de la probabilité  $\bar{\omega}(\vec{q})$

$$|\zeta_{\vec{q}}(t)|^2 = \frac{\int e^{-E_p(\vec{q})/kT} |\zeta_{\vec{q}}|^2 dE_p(\vec{q})}{\int e^{-E_p(\vec{q})/kT} dE_p(\vec{q})}$$



$$|\zeta_{\vec{q}}(t)|^2 = \frac{kT}{[\alpha q^2 + g(\rho - \rho')] \mathcal{A}}$$

La valeur moyenne  $\overline{|\zeta_{\vec{q}}(t)|^2}$  est indépendante du temps puisque le processus est stationnaire.

A partir du carré moyen des fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , on peut calculer le carré moyen de l'amplitude des fluctuations

$$\overline{|\zeta|^2} = \sum_{\vec{q}} \overline{|\zeta_{\vec{q}}|^2}$$

Si l'interface étudiée a les dimensions  $L \times L$ , les vecteurs d'ondes satisfont la relation :

$$q^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2) \text{ ou } n \text{ et } m \text{ sont entiers ;}$$

Il vient :

$$\overline{|\zeta|^2} = \sum_m \sum_n \frac{kT}{\left| \alpha \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2) + \Delta\rho \cdot g \right| \mathcal{A}}$$

Cette somme peut être évaluée en la remplaçant par une intégrale :

$$\overline{|\zeta|^2} = \int_{q_0}^{q_1} \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} \frac{2}{\pi} q \, dq$$

$$\overline{|\zeta|^2} = \frac{kT}{\alpha\pi} \text{Log} \left( \frac{\alpha q_1^2 + \Delta\rho \cdot g}{\alpha q_0^2 + \Delta\rho \cdot g} \right)$$

dans laquelle  $\vec{q}_0$  est le vecteur d'onde le plus petit :

$$q_0 = \frac{\pi}{L}$$

Lorsque les dimensions de l'interface croissent  $q_0 \rightarrow 0$

Mais l'intégrale reste bornée par suite de la présence du terme  $\Delta\rho \cdot g$ . La présence de la pesanteur fait que l'amplitude des fluctuations de grande longueur d'onde reste petite.

$\vec{q}_1$  est le vecteur d'onde le plus grand. Si nous faisons  $q_1 \rightarrow \infty$  l'intégrale diverge. Ceci provient du fait que notre calcul n'a de sens que tant que la constante de capillarité  $\alpha$  a elle-même un sens. Il est évident que le calcul cesse

d'être valable lorsque les ondes de capillarité ont des longueurs d'onde approchant de la distance intermoléculaire.

Dans nos expériences seules les fluctuations de surface ayant un vecteur d'onde supérieur à la longueur d'onde de la lumière sont détectables par le faisceau lumineux. Nous sommes donc intéressés par les fluctuations dont la longueur d'onde est comprise entre  $\lambda$  et l'infini

$$\overline{|\zeta|^2} = \frac{kT}{\alpha\pi} \text{Log} \frac{\alpha \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2}{\Delta\rho \cdot g}$$

Avec par exemple  $\alpha \approx 30$  CGS,  $\Delta\rho \approx 1$  g/cm<sup>3</sup> et  $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$  cm, l'amplitude moyenne des fluctuations est environ  $\zeta \approx 10$  Å à la température ordinaire. Près d'un point critique  $\zeta$  devient très grand. Par exemple, pour l'interface liquide vapeur de l'anhydride carbonique à 0,04° C du point critique  $\zeta \approx 1\ 200$  Å.

## C H A P I T R E I I

 DIFFUSION DE LA LUMIERE  
 PAR LES FLUCTUATIONS THERMIQUES D'UN INTERFACE

Dans ce chapitre nous donnons d'abord quelques notions simples sur les caractéristiques générales de la lumière diffusée par un interface (A). Au paragraphe (B) nous étudions l'intensité de la lumière diffusée et recherchons les conditions pour lesquelles le rendement de la diffusion est maximum. Cette étude est ensuite appliquée à un interface près d'un point critique (C). Dans le dernier paragraphe (D) nous relierons le spectre de la lumière diffusée à celui des fluctuations de l'interface.

 A - CARACTERISTIQUES DE LA LUMIERE DIFFUSEE.

Nous avons vu que l'interface séparant deux phases fluides est parcouru par des trains d'ondes de phases et amplitudes aléatoires et dont la longueur d'onde couvre un très large spectre. L'amplitude  $\zeta_{\vec{q}}$  des fluctuations de surface est très faible devant la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière (excepté très près du point critique d'un fluide) :

$$\lambda/\zeta_{\vec{q}} \gg 1$$

Pour le calcul de l'intensité lumineuse diffusée par ces fluctuations nous nous limiterons au premier ordre en  $\zeta_{\vec{q}}/\lambda$ . Dans cette approximation chaque fluctuation de vecteur d'onde  $q$  peut être traitée de manière indépendante et se comporte vis à vis de la lumière comme un réseau de phase placé à l'interface. L'interface peut donc être traité du point de vue de l'optique comme une superposition de réseaux de phase de périodicité  $2\pi/q$ . Lorsqu'un faisceau lumineux tombe sur l'interface, il est réfléchi selon la direction spéculaire (spectre d'ordre zéro)

réfracté dans le second milieu et de plus il est diffracté par chaque réseau. J.W. Rayleigh <sup>(3)</sup> a montré que l'intensité du spectre d'ordre  $n$  diffusée par un tel réseau décroît comme  $(\lambda/\zeta_q)^n$ . Seul le spectre du premier ordre a donc une intensité non négligeable. Ceci établit une relation biunivoque entre l'angle d'observation et le vecteur  $\vec{q}$  : à toute direction d'observation on peut associer un et un seul réseau de la surface qui, dans cette direction, renvoie l'intensité maximum, correspondant au spectre du premier ordre.

La lumière diffusée par les fluctuations de l'interface est diffusée sur des ondes en mouvement. Si on considère un rayon diffusé dans la direction  $\theta, \phi$ , il est issu d'un point P de l'onde diffusante à l'interface. Ce point P décrit un mouvement périodique de fréquence  $\nu_q$  au cours du temps :  $\nu_q$  est la fréquence de l'onde de surface. Ce rayon subit donc un effet Doppler et sa fréquence  $\nu_d$  est celle du faisceau incident déplacée de  $M \cdot \nu_q$  ( $M$  entier). On montre (paragraphe D) qu'au premier ordre de la diffusion  $M = \pm 1$  :

$$\nu_d - \nu_o = \pm \nu_q$$

Le problème peut aussi être examiné en assimilant les fluctuations à des phonons de surface. La diffusion de la lumière par les fluctuations de l'interface peut alors être considérée comme résultant de l'un des phénomènes suivants :

photon incident + phonon de surface  $\rightarrow$  photon diffusé  
 photon incident  $\rightarrow$  phonon de surface + photon diffusé

Avec ce point de vue, la relation précédente entre fréquences traduit la conservation de l'énergie. Supposons que la durée de vie d'un phonon de surface est  $\gamma^{-1}$ . La lumière diffusée s'étale alors sur deux raies de fréquences centrales  $\nu_d = \nu_o \pm \nu_q$  et de largeur  $\gamma/\pi$ . La relation biunivoque entre  $\vec{q}$  et la direction de la lumière diffusée traduit la conservation de l'impulsion. Appelons  $(k_o)_{\vec{p}}$  et  $(k_d)_{\vec{p}}$  les projections sur le plan de l'interface des vecteurs d'onde  $k_o^{\vec{}}$  et  $k_d^{\vec{}}$  des lumières incidente et diffusée (Fig. 4a et 4b)

$$(k_d^{\vec{}})_{\vec{p}} - (k_o^{\vec{}})_{\vec{p}} = \pm \vec{q}$$

Si  $\theta_o$  est l'angle d'incidence,  $\theta$  l'angle de  $k_d^{\vec{}}$  avec la normale  $\vec{n}$  à la surface,  $\phi$  l'angle des plans  $(k_o^{\vec{}}, \vec{n})$  et  $(k_d^{\vec{}}, \vec{n})$ , la relation précédente entraîne :

$$k_d^2 \sin^2 \theta + k_o^2 \sin^2 \theta_o - 2k_d k_o \sin \theta_o \sin \theta \cos \phi = q^2$$

Nous verrons que l'inélasticité de la diffusion est toujours très faible

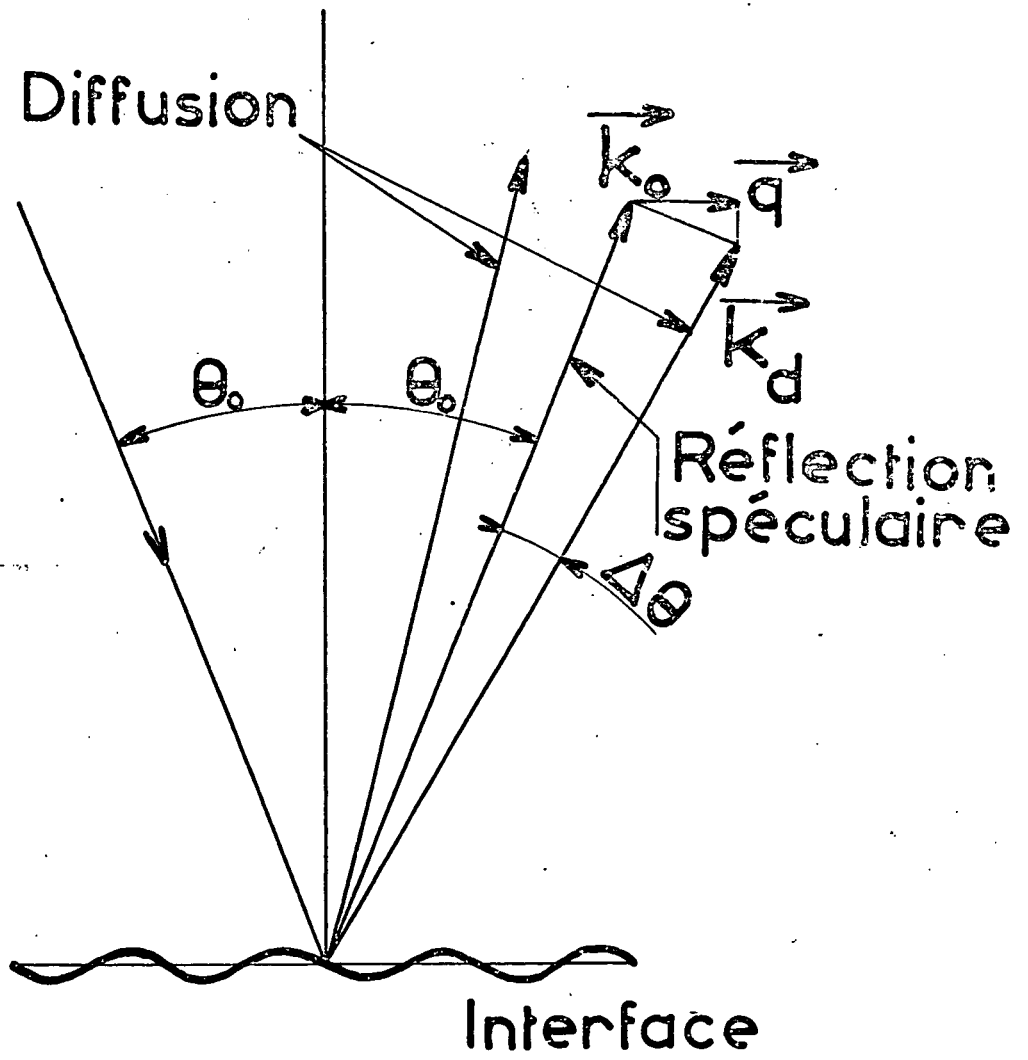


Schéma de la diffusion

Fig. 4a

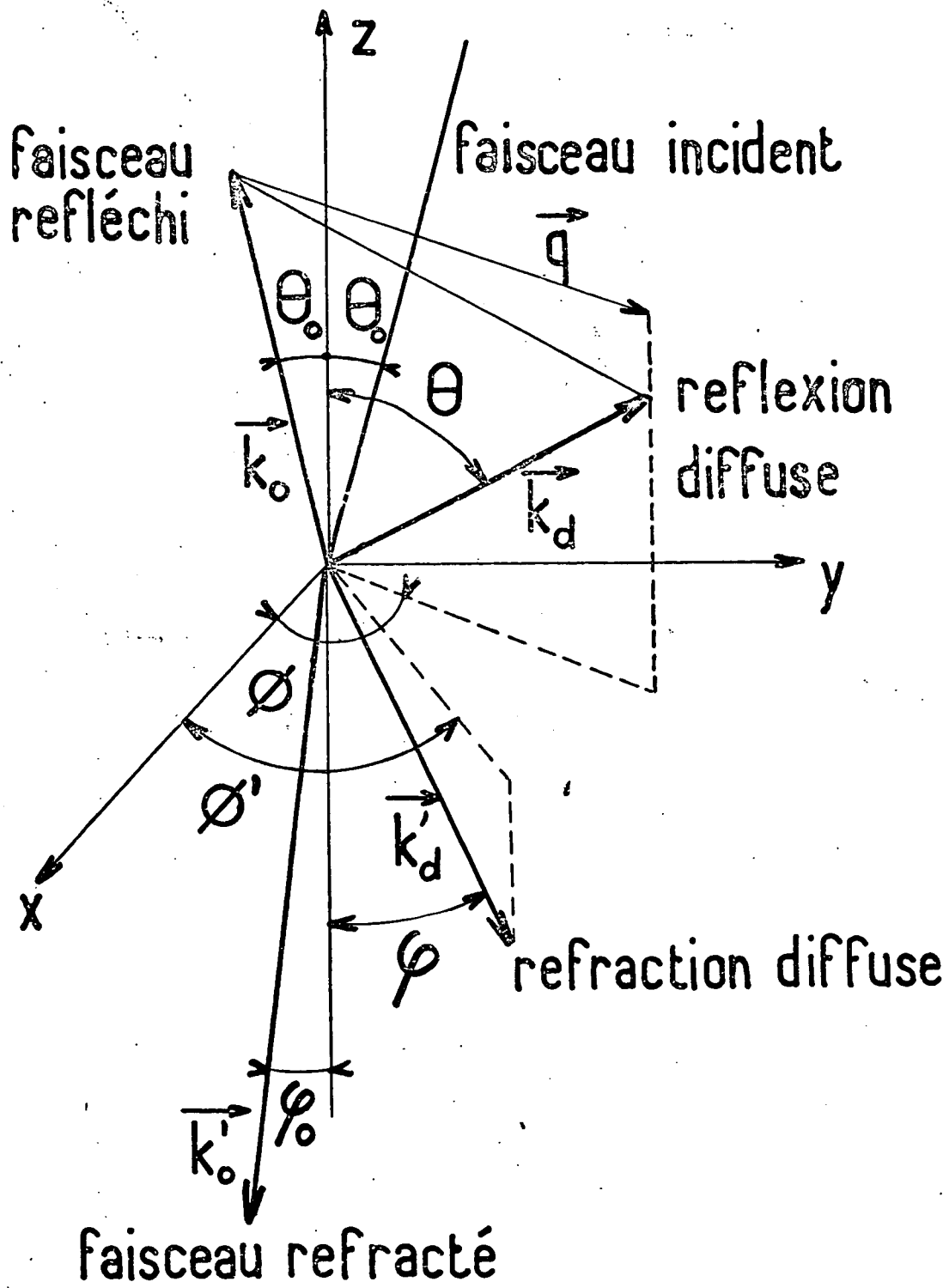


Fig. 4 b

$$\frac{v_q}{v_0} \sim 10^{-11} \quad \text{donc } k_D \approx k_0$$

la relation devient

$$(28) \quad q^2 = k_0^2 (\sin^2 \theta_0 + \sin^2 \theta - 2 \sin \theta \sin \theta_0 \cos \phi)$$

## B - INTENSITE DE LA LUMIERE DIFFUSEE

Mandelstam <sup>(2)</sup> a calculé l'intensité de la lumière diffusée par les fluctuations de l'interface séparant deux fluides ou par celles de la surface libre d'un liquide ; nous rappelons les hypothèses de son calcul :

1)  $\lambda/\zeta_q \gg 1$  : L'amplitude des fluctuations de la surface ou de l'interface est très faible devant la longueur d'onde de la lumière. Cette hypothèse est toujours bien réalisée expérimentalement, excepté au voisinage immédiat d'un point critique (§ I, F). Elle permet de simplifier le problème : l'interface peut être considéré du point de vue de l'optique comme une superposition de réseaux de périodicité  $2\pi/q$  qui diffusent indépendamment les uns des autres et uniquement dans le spectre du 1<sup>e</sup> ordre.

2)  $qL \gg 2\pi$ , si  $L \times L$  sont les dimensions de la surface éclairée. Le diamètre du faisceau lumineux  $L$  sera supposé grand devant la périodicité  $2\pi/q$  des ondes de surface étudiées ; on est alors ramené au calcul de la diffusion au premier ordre par un réseau infini.

3) L'épaisseur  $l$  de l'interface (c'est à dire de la zone dans laquelle l'indice du milieu subit des variations appréciables) est petite devant la longueur d'onde de la lumière :  $l/\lambda \ll 1$ . Cette condition toujours bien réalisée expérimentalement, excepté très près d'un point critique, permet de considérer l'interface comme infiniment mince du point de vue de l'optique.

Pour simplifier le problème, Mandelstam a supposé que la lumière diffusée était observée dans le plan d'incidence et très près du faisceau réfléchi. Andronov et Leontovich et indépendamment Gans <sup>(4)</sup> calculèrent la lumière diffusée dans le cas d'angles de diffusion quelconques. Leurs calculs conduisent au résultat suivant :

$$(29) \quad \frac{dI}{d\Omega}(\vec{q}) = I_0 \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \left(\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{R}'}\right) \frac{|\zeta_q|^2}{\lambda^2} f(\theta_0, \theta, \phi, N)$$

$I_0$  est l'intensité du faisceau frappant la surface  $\mathcal{R}$  de l'interface ;  $|\zeta_q|^2$  est le carré moyen de l'amplitude des fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$  à l'interface ;  $\mathcal{R}'$  est la projection de  $\mathcal{R}$  sur un plan normal à la direction d'observation ;  $N$  est l'indice relatif des deux phases :  $N = n_r/n_i$ ,  $n_i$  et  $n_r$  étant les indices des phases où se propagent les rayons incident et réfracté

$$|\zeta_q|^2 = \frac{kT}{\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g}$$

Pratiquement  $\alpha q^2 \geq \Delta\rho \cdot g$  (Pour des ondes de nombre d'onde  $q = 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  sur l'eau par exemple,  $\alpha q^2 = 8\ 10^7$  et  $\Delta\rho \cdot g = 10^3$  CGS).  $|\zeta_q|^2$  varie comme  $1/q^2$  et n'a pas de valeurs appréciables que pour  $q$  petit : la lumière diffusée n'a une intensité non négligeable qu'au voisinage de la réflexion ou de la réfraction régulière. Nous appellerons  $\varphi_0$  et  $\varphi$  les angles de réfraction régulière et diffuse ( $\varphi_0$  est l'angle de réfraction pour l'incidence  $\theta_0$ ,  $\varphi$  l'angle de réfraction pour l'incidence  $\theta$ ),  $\phi$  et  $\phi'$  les angles que font le plan d'incidence avec le plan contenant Oz et respectivement le faisceau de réflexion diffuse et le faisceau de réfraction diffuse (figure 4 b).

La fonction  $f(\theta_0, \theta, \phi, N)$  est donné dans le tableau I ci-contre. On distingue le cas de la réflexion diffuse de celui de la réfraction diffuse à l'aide de l'indice supérieur R ou T, en supposant la polarisation du faisceau incident soit parallèle, soit normale au plan d'incidence (indice inférieur // ou  $\perp$ ). La fonction  $f(\theta_0, N)$  qui figure dans le même tableau indique ce que devient  $f(\theta_0, \theta, \phi, N)$  dans chacun des cas précédents pour la diffusion à petit angle : ( $\phi \approx 0$ ,  $\theta \approx \theta_0$ ,  $\varphi \approx \varphi_0$ ). Dans la suite nous n'envisageons plus que le cas où cette approximation est valable puisque c'est le plus intéressant pour la question d'intensité diffusée : Pour fixer un ordre de grandeur prenons par exemple l'interface eau-air à la température ambiante, ( $\alpha = 72\ \text{dynes/cm}$ ,  $\rho = 1\ \text{g/cm}^3$ ,  $\eta = 10^{-2}\ \text{g/cm} \cdot \text{s}$  et  $N = 1,33$ ) et un faisceau incident normal à la surface :

$$\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{R}'} f(\theta_0, \theta, \phi, N) = \left(\frac{N-1}{N+1}\right)^2$$

Si on observe à  $10'$  d'angle de la réfraction régulière pour une incidence presque normale ( $\theta_0 \approx 0$ ), le rendement de la réflexion diffuse par unité d'angle solide



(30)	$f_{//}^R(\theta_o, \theta, \phi, N)$	$(N^2 - 1)$	$\frac{\theta_o \cos \theta (\cos \varphi_o \cos \phi \cos \theta - \sin \theta_o \sin \theta)^2}{(N \cos \theta_o + \cos \varphi_o)(N \cos \theta + \cos \phi)}$	$f_{//}^R(\theta_o, N) = \left  \frac{\operatorname{tg}(\theta_o - \varphi_o)}{\operatorname{tg}(\theta_o + \varphi_o)} \right ^2 \cos^4 \theta_o$
(31)	$f_{\perp}^R(\theta_o, \theta, \phi, N)$	$(N^2 - 1)$	$\frac{\cos \theta_o \cos \theta \cos \phi}{\theta_o + N \cos \varphi_o} (\cos \theta + N \cos \phi)^2$	$f_{\perp}^R(\theta_o, N) = \left  \frac{\sin(\theta_o - \varphi_o)}{\sin(\theta_o + \varphi_o)} \right ^2 \cos^4 \theta_o$
(32)	$f_{//}^T(\theta_o, \theta, \phi, N)$	$N^3 (N^2 - 1)$	$\frac{\theta_o \cos \phi (\cos \varphi_o \cos \theta \cos \phi + \sin \varphi_o \sin \theta)^2}{(N \cos \theta_o + \cos \varphi_o)(N \cos \theta + \cos \phi)}$	$f_{//}^T(\theta_o, N) = N^3 \left  \frac{\operatorname{tg}(\theta_o - \varphi_o)}{\sin(\theta_o - \varphi_o)} \right ^2 \cos^2 \phi_o \cos^2 \theta_o$
(33)	$f_{\perp}^T(\theta_o, \theta, \phi, N)$	$N^3 (N^2 - 1)$	$\frac{\cos \phi \cos \theta_o \cos \phi}{\theta_o + N \cos \varphi_o} (\cos \theta + N \cos \phi)^2$	$f_{\perp}^T(\theta_o, N) = N^3 \left  \frac{\sin(\theta_o - \varphi_o)}{\sin(\theta_o + \varphi_o)} \right ^2 \cos^2 \phi_o \cos^2 \theta_o$

(1)

(2)

Tableau I

R : réflexion diffuse

// , polarisation du faisceau incident

T : réfraction diffuse

\perp , par rapport au plan d'incidence.

(2) Cas de la diffusion a petits angles.

est :

$$\frac{dI}{I_0 d\Omega} \approx 210^{-3}$$

Ce rendement est très élevé comparé à celui de la diffusion par les fluctuations de densité au sein du liquide (celle-ci donne environ deux ordres de grandeur en moins lorsque l'épaisseur de liquide traversée par le faisceau est de 1 cm).

Nous allons maintenant étudier l'influence de  $\theta_0$  et  $N$  sur le rendement de la diffusion par les fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$  fixé. L'intérêt de cette étude est le suivant : près d'un point critique où l'interface disparaît, nous verrons que l'intensité diffusée en volume croît plus vite que l'intensité diffusée par la surface et il est important de bien choisir  $\theta_0$  pour que le phénomène de surface demeure observable. Nous comparerons en même temps les rendements de la réflexion et de la réfraction diffuses.

#### 1) Comparaison entre les rendements de réflexion diffuse et de réfraction diffuse.

Pour que cette comparaison ait un sens il faut définir des angles solides de détection  $d\Omega$  autour de la direction  $\theta$ ,  $\phi$  et  $d\Omega'$  autour de  $\theta'$  et  $\phi'$  de telle sorte que la lumière diffusée dans  $d\Omega$  et celle diffusée dans  $d\Omega'$  proviennent des mêmes fluctuations de l'interface ; des fluctuations dont les vecteurs d'onde  $\vec{q}$  sont compris dans l'intervalle  $(q_x, q_x + dq_x ; q_y, q_y + dq_y)$ . Les vecteurs d'onde et les angles sont liés par les relations :

$$-\sin \theta_0 + \sin \theta \cos \phi = \frac{\lambda}{2\pi} q_x$$

$$\sin \theta \sin \phi = \frac{\lambda}{2\pi} q_y$$

$$-\sin \varphi_0 + \sin \varphi \cos \phi' = \frac{\lambda'}{2\pi} q_x$$

$$\sin \varphi \sin \phi' = \frac{\lambda'}{2\pi} q_y$$

Les angles solides  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  et  $d\Omega' = \sin \varphi d\varphi d\phi'$  correspondent aux mêmes fluctuations si, dans l'approximation où  $\phi \approx 0$  et  $\phi' \approx 0$ , ils sont liés par la relation :

$$(29') \quad \left| \begin{array}{l} d\Omega' = \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^2 \frac{\cos \theta}{\cos \varphi} d\Omega \\ d\Omega' = \frac{1}{N^2} \frac{\cos \theta}{\cos \varphi} d\Omega \end{array} \right.$$

L'étude de l'intensité diffusée par des fluctuations de vecteurs d'onde fixés en fonction de l'indice relatif  $N$  et de l'angle d'incidence  $\theta_0$  se ramène à l'étude du facteur angulaire (équations (29) et (29'))

$$F^R = f^R / \cos \theta_0 \quad \text{pour la réflexion diffuse}$$

$$F^T = f^T \frac{1}{N^2 \cos \varphi_0} \left( \frac{\cos \theta_0}{\cos \varphi_0} \right) \quad \text{pour la réfraction diffuse}$$

Le tableau II indique l'expression de  $F^R$  et  $F^T$  lorsque la polarisation du faisceau incident est soit parallèle soit normale au plan d'incidence (on introduit  $R_{//}$ ,  $R_{\perp}$ ,  $T_{//}$  et  $T_{\perp}$  les coefficients de réflexion et de transmission de la surface pour chaque type de polarisation, en rappelant leur expression).

L'ensemble de ces formules peut être résumé à l'aide des deux expressions suivantes

Réflexion diffuse :

$$(38) \quad \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} = 16 \frac{\pi^2}{\lambda^2} \frac{|\zeta_{\vec{q}}|^2}{\lambda^2} I_R \cos^3 \theta_0$$

$I_R$  est l'intensité du faisceau réfléchi.

Réfraction diffuse :

$$(39) \quad \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} = 16 \frac{\pi^2}{\lambda^2} \frac{|\zeta_{\vec{q}}|^2}{\lambda^2} I_T \frac{\sin^2(\theta_0 - \varphi_0)}{\sin^2 \varphi_0} \frac{N}{4} \cos \theta_0$$

$I_T$  est l'intensité du faisceau transmis

Au coefficient  $N$  près, les formules (35) et (37) sont identiques. Les intensités de la réflexion diffuse et de la réfraction diffuse en polarisation normale au plan d'incidence sont dans le rapport  $1/N$ . Or nous avons dit que l'étude de l'intensité de la lumière diffusée nous intéresse principalement à l'approche d'un point critique, c'est à dire pour  $N \rightarrow 1$ . Dans ce cas on peut aussi tenir compte des relations  $\theta_0 \approx \varphi_0$  et  $\cos(\theta_0 - \varphi_0) \approx 1$ . Les formules (36) et (37) sont alors très semblables. En conclusion si  $N$  est voisin de 1, le rendement de la réfraction diffuse dépend très peu de la polarisation du faisceau incident et est pratiquement égal au rendement de la réflexion diffuse correspondant au cas d'une polarisation normale au plan d'incidence. Nous voyons que nous pouvons limiter notre étude aux formules (34) et (35) c'est à dire à la réflexion diffuse.

(34)	$F_{//}^R = R_{//} \cos^3 \theta_0$	$R_{//} = \left  \frac{\operatorname{tg}(\theta_0 - \varphi_0)}{\operatorname{tg}(\theta_0 + \varphi_0)} \right ^2$
(35)	$F_{\perp}^R = R_{\perp} \cos^3 \theta_0$	$R_{\perp} = \left  \frac{\sin(\theta_0 - \varphi_0)}{\sin(\theta_0 + \varphi_0)} \right ^2$
(36)	$F_{//}^T = \frac{N}{4} T_{//} \frac{\sin^2(\theta_0)}{\sin^2 \varphi_0}$	$T_{//} = \left  \frac{2 \sin \varphi_0 \cos \theta_0}{\sin(\theta_0 + \varphi_0) \cos(\theta_0 - \varphi_0)} \right ^2$
(37)	$F_{\perp}^T = \frac{N}{4} T_{\perp} \frac{\sin^2(\theta_0)}{\sin^2 \varphi_0}$	$T_{\perp} = \left  \frac{2 \sin \varphi_0 \cos \theta_0}{\sin(\theta_0 + \varphi_0)} \right ^2$

II

Indices // ou  $\perp$  polarisation parallèle ou normale  
au plan d'incidence

R coefficient de réflexion  
T coefficient de transmission

Indices R ou T réflexion ou transmission diffuse

2) Etude du rendement de réflexion diffuse en fonction de  $\theta_o$  et  $N$ .

=====

Les deux problèmes qui nous intéressent ici sont les suivants :

le rendement de la réflexion diffuse est-il meilleur si le faisceau incident se propage dans le milieu de plus fort ou de plus faible indice ? Quel est l'angle d'incidence optimum ? Nous sommes conduits à introduire un nouvel indice  $N^*$  qui sera toujours supérieur à 1

$$N^* = n_i/n_r = N^{-1} \text{ si } n_i > n_r$$

$$N^* = n_r/n_i = N \text{ si } n_i < n_r$$

( $N^*$  ne change pas lorsqu'on intervertit le sens de propagation du faisceau lumineux).

Nous constatons que si  $N^*$  et  $\theta_o$  sont fixes, la réflexion diffuse est maximum lorsque la polarisation est normale au plan d'incidence. En effet la réflexion diffuse a son intensité proportionnelle à celle de la réflexion régulière et on sait que celle-ci est maximum pour cette polarisation par suite de l'inégalité (équations 38, 39, 34, 35).

$$\left| \frac{\sin(\theta_o - \varphi_o)}{\sin(\theta_o + \varphi_o)} \right|^2 \geq \left| \frac{\text{tg}(\theta_o - \varphi_o)}{\text{tg}(\theta_o + \varphi_o)} \right|^2$$

Pour  $N^*$  fixé, l'intensité de la réflexion diffuse en fonction de  $\theta_o$  présente un maximum très prononcé lorsque le rayon incident se propage dans le milieu de plus fort indice, pour  $\theta_o = (\theta_o)_{\text{opt}}$ ,  $(\theta_o)_{\text{opt}}$  correspond à l'angle limite. Le maximum a la même valeur pour les deux polarisations.

La figure 5 représente  $F^R(\theta_o, N^*)$  et  $F^R(\theta_o, 1/N^*)$  en fonction de  $\theta_o$  pour un indice relatif  $N^* = 1,5$ . Les courbes 1 et 2 sont toutes les deux relatives au cas où le faisceau incident se propage dans le milieu d'indice le plus élevé avec une polarisation soit normale (courbe 1) soit parallèle au plan d'incidence (courbe 2). Les courbes 3 et 4 sont relatives au cas où le faisceau incident se propage dans le milieu d'indice le plus faible avec des polarisations respectivement normale et parallèle au plan d'incidence. La courbe 3 présente sur cette figure un maximum pour  $\theta_o = 0$ . Si l'indice relatif des deux phases est inférieur à 1,3 ( $N^* < 1,3$ ) ce maximum a lieu pour  $\theta_o \neq 0$ ; sa valeur est toujours très inférieure à la valeur du maximum des courbes 1 et 2.

La figure 6 représente les valeurs du maximum des courbes (1), (2) et (3) précédentes ainsi que la valeur de ces fonctions pour l'incidence normale, en fonction de  $N^* - 1$ . Nous avons aussi gradué l'axe des abscisses en unités  $T_C - T$  en supposant que  $N$  est l'indice relatif de l'interface liquide-vapeur de l'anhydride carbonique ( $T_C$  température critique). Nous pouvons faire un certain nombre de remarques en examinant cette figure :

1) Lorsque le faisceau incident se propage dans le milieu d'indice le plus faible, le maximum présenté par le rendement de la réflexion diffuse en fonction de  $\theta_0$  (courbe b) est peu prononcé. Par exemple, pour un indice relatif  $N^* = 1,01$  (correspondant à un écart au point critique de  $\Delta T = 0,01^\circ \text{C}$  environ pour l'anhydride carbonique) le maximum de la réflexion diffuse n'est que 3,5 fois supérieur à la réflexion diffuse sous incidence normale.

2) Lorsque le faisceau incident se propage dans le milieu d'indice le plus élevé, le maximum est cette fois très prononcé (courbe a). Pour le même indice relatif ( $N^* = 1,01$ ), l'intensité diffusée à l'optimum est presque 100 fois supérieure à l'intensité diffusée sous incidence normale. La figure 7 représente en fonction de  $N^* - 1$ , le gain d'intensité de la réflexion diffuse pour l'incidence optimum par rapport à celle qui correspond à l'incidence normale et la figure 8 donne le complémentaire de l'angle d'incidence optimum en fonction de  $(N^* - 1)$  et  $T_C - T$ .

#### Remarques

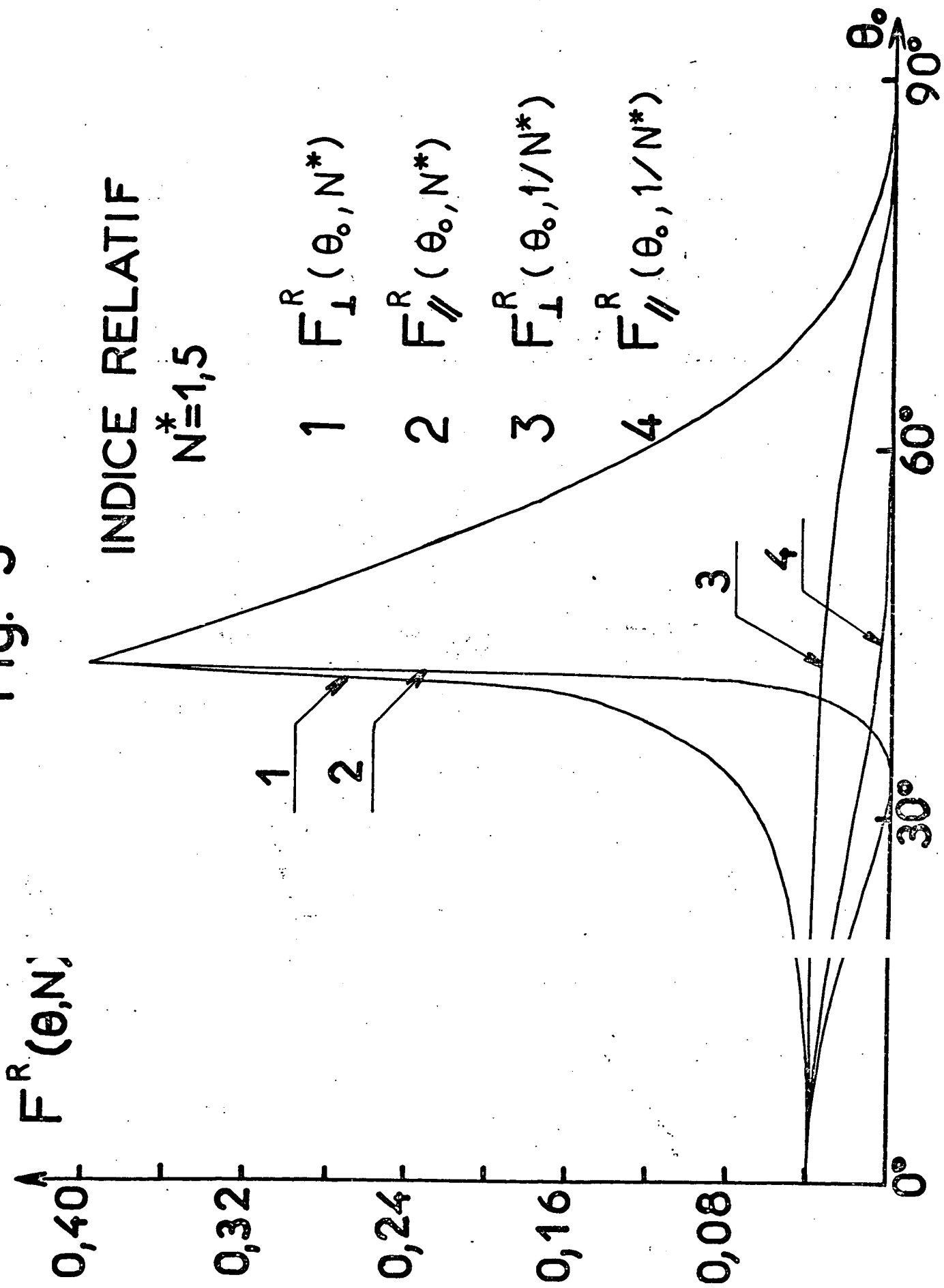
1) Les considérations précédentes ne sont valables que si l'interface peut être considéré comme infiniment mince devant la longueur d'onde la lumière, puisque nous utilisons la formule de Mandelstam pour l'étude de l'intensité diffusée. Il est certain que cette approximation cesse d'être valable vers  $T_C - T = 10^{-2} \text{C}$  d'un point critique.

2) L'intensité de la diffusion sous incidence normale est donnée par l'expression :

$$\frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} \Big/ \text{NORMAL} = 16 \frac{\pi^2}{\lambda^2} I_0 \frac{|\zeta_{\vec{q}}|^2}{\lambda^2} \left( \frac{N^* - 1}{N^* + 1} \right)^2$$

Lorsque le faisceau incident se propage dans le milieu d'indice le plus fort, la

Fig. 5



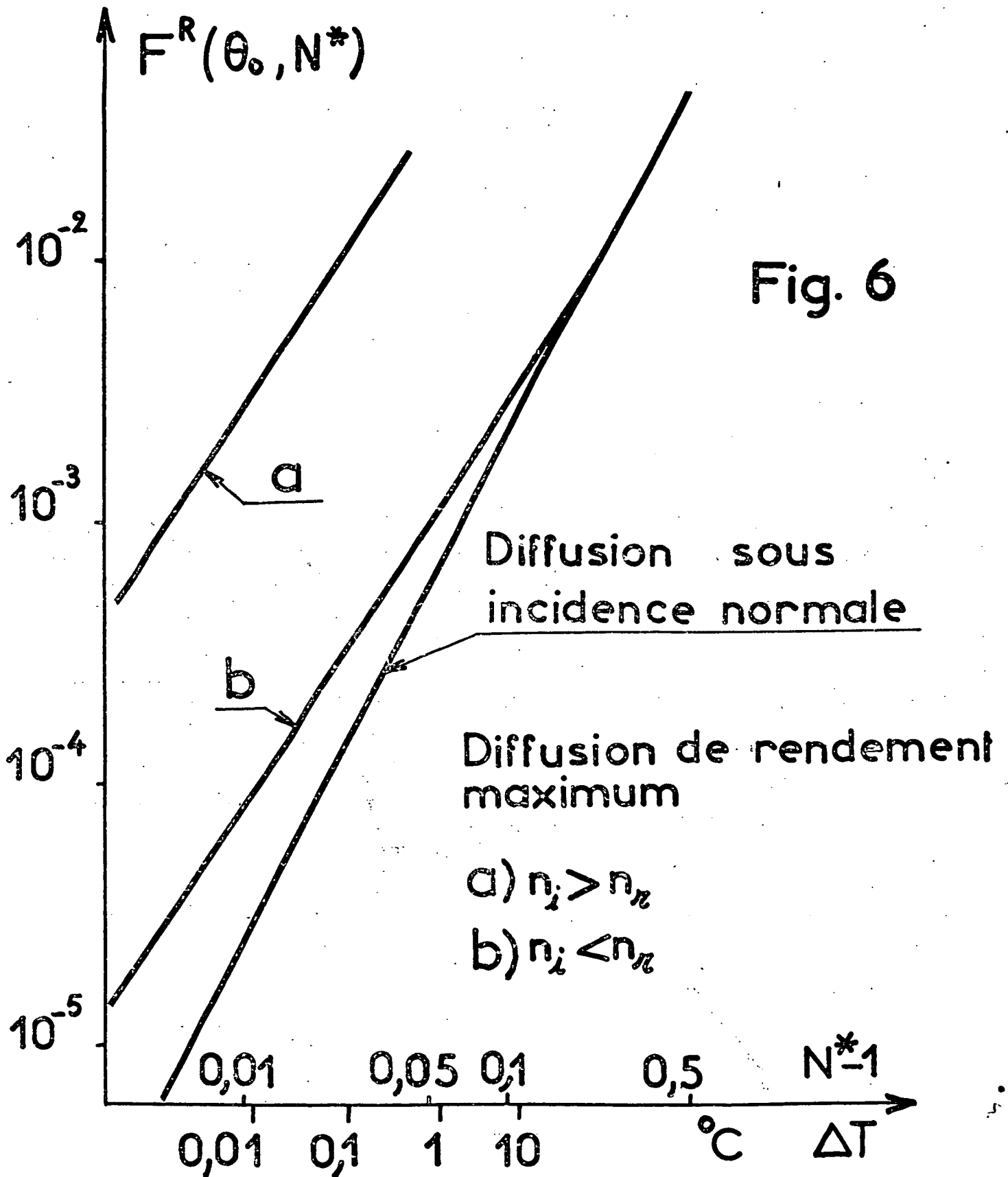
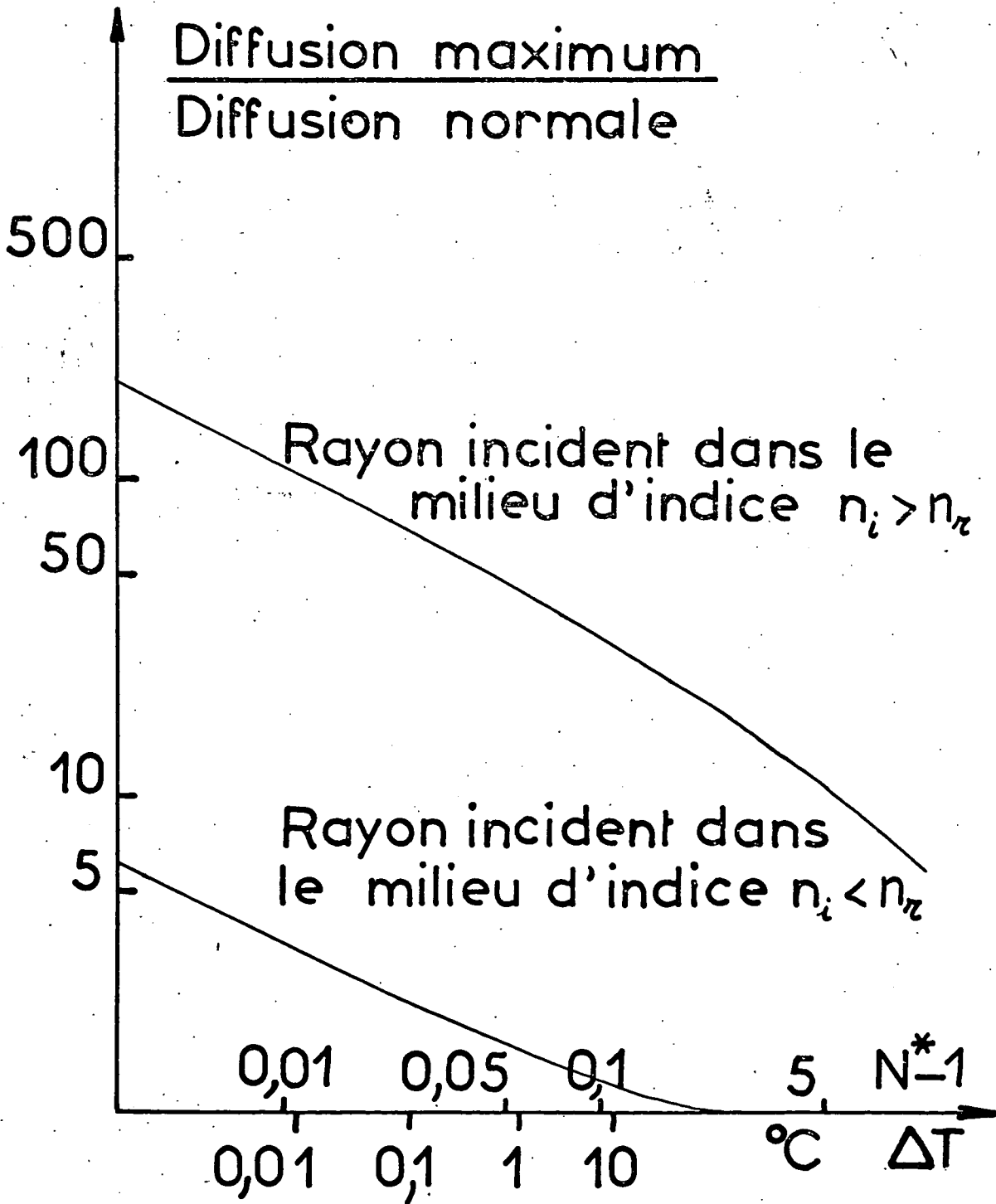


Fig. 6



Fig. 7



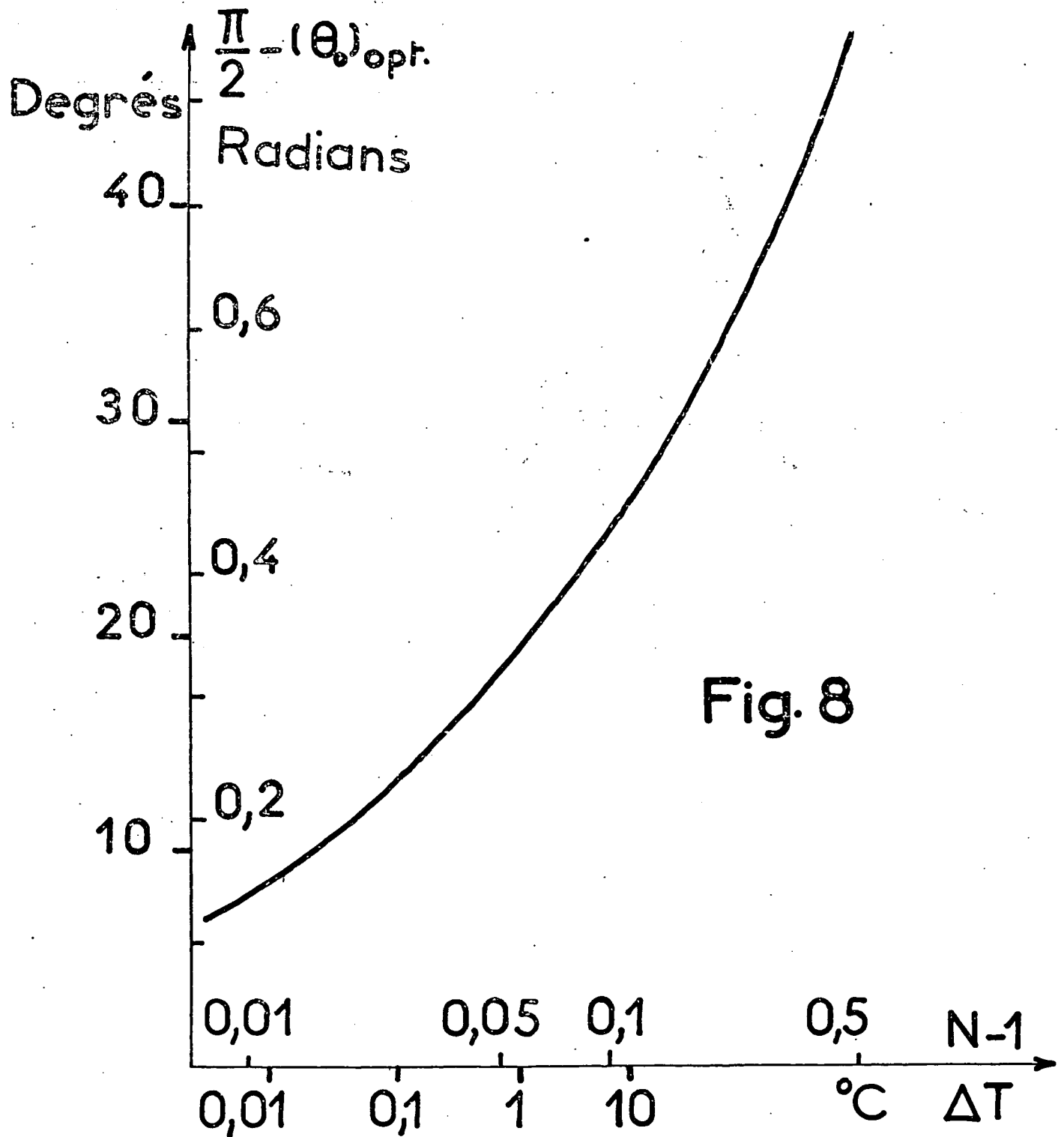


Fig. 8

diffusion de rendement maximum a lieu pour l'incidence  $(\theta_o)_{opt}$  égale à l'angle limite  $(n_i > n_r)$

$$\sin \theta_o = 1/N^* \quad ; \quad \sin \varphi_o = 1$$

$$\cos \theta_o = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{N^*}\right)^2}$$

$$\left. \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} \right|_{OPTIMUM} = 16 \pi^2 \frac{I_o}{\lambda^2} \frac{|\zeta_q|^2}{\lambda^2} \left| 1 - \left(\frac{1}{N^*}\right)^2 \right|^{3/2}$$

Généralement  $(N^* - 1)$  peut être négligé devant 1

$$(40) \quad \left. \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} \right|_{OPTIMUM} \approx 16 \pi^2 \frac{I_o}{\lambda^2} \frac{|\zeta_q|^2}{\lambda^2} 2 \sqrt{2} (N^* - 1)^{1,5}$$

$$(41) \quad \left. \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} \right|_{NORMAL} \approx 16 \pi^2 \frac{I_o}{\lambda^2} \frac{|\zeta_q|^2}{\lambda^2} \frac{1}{4} (N^* - 1)^2$$

Avec cette approximation, le rapport de l'intensité diffusée sous l'angle d'incidence  $(\theta_o)_{opt}$  à l'intensité diffusée sous incidence normale et pour un même vecteur d'onde  $\vec{q}$  est donné par l'expression :

$$(42) \quad \frac{\left. \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} \right|_{OPTIMUM}}{\left. \frac{dI(\vec{q})}{d\Omega} \right|_{NORMAL}} = 8 \sqrt{2} (N^* - 1)^{-0,5}$$

### C - CAS D'UN INTERFACE SEPARANT DEUX PHASES A L'APPROCHE D'UN POINT CRITIQUE : OPALESCECE DE SURFACE.

Nous nous intéressons maintenant à la lumière diffusée par les fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$  d'un interface séparant deux phases fluides voisines du point critique auquel l'interface disparaît. De la formule de Mandelstam (29) on peut déduire des propriétés intéressantes concernant les variations que subit le rendement de la diffusion lorsque la température du système tend vers la température critique  $T_C$ . Pour un angle d'incidence fixé, le facteur de réflexion  $R = I_R/I_o$  décroît car

la différence d'indice entre les deux phases tend vers zéro. Par contre l'amplitude des fluctuations de l'interface, proportionnelle à  $(\alpha q^2 + \Delta\rho.g)^{-1}$  croît puisque les deux grandeurs  $\alpha$  et  $\Delta\rho$  tendent vers zéro. Dans la suite nous envisagerons le cas où les forces de capillarité dominent les forces de gravité ( $\alpha q^2 \gg \Delta\rho.g$ ) car il correspond à la majeure partie de nos expériences\*. On peut alors montrer que l'intensité de la réflexion diffuse (proportionnelle à  $F^R/\alpha q^2$ ) croît lorsque  $T_C - T$  tend vers zéro. C'est le phénomène d'opalescence critique de surface qui a été observé pour la première fois par Mandelstam. Nous allons étudier l'ordre de grandeur de cet effet pour l'incidence normale et pour l'incidence  $(\theta_o)_{opt}$  correspondant au rendement de diffusion optimum\*\*. Rappelons tout d'abord la valeur du coefficient  $F^R(\theta_o, N)$  dans les deux cas (en supposant  $(N^* - 1) \ll 1$ )

$$F^R(0, N) = \frac{1}{4} (N^* - 1)^2$$

$$F^R((\theta_o)_{opt}, N) = 2\sqrt{2} (N^* - 1)^{1,5}$$

A l'approche de  $T_C$  les variations de la constante de capillarité et de la différence d'indice entre les deux phases peuvent être représentées à l'aide des relations :

$$\alpha = \alpha_o \left| \frac{T_C - T}{T_C} \right|^\mu$$

$$(N^* - 1) = N_o \left| \frac{T_C - T}{T_C} \right|^\beta$$

Différentes expériences (32) conduisent à admettre pour  $\mu$  et  $\beta$  les valeurs :

$$\mu = 1,26 \quad \beta = 0,34$$

Notons que ces valeurs sont les mêmes pour un point critique de démixion ou pour celui d'un fluide pur ; les conclusions qui suivent sont donc valables dans les deux cas. En reportant ces résultats dans les équations (40) et (41) nous obtenons :

\*. En fait nos mesures expérimentales ont été effectuées dans des conditions telles que  $\alpha q^2$  est supérieur ou comparable à  $(\Delta\rho.g)$ ,  $\alpha$  tend vers zéro avec  $T_C - T$  plus vite que  $\Delta\rho$ , et pour  $T_C - T < 310^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$  nous obtenions  $\alpha q^2 \approx \Delta\rho.g$

\*\* Une discussion du même genre a été présentée par M. Papoular pour un mélange critique de démixion étudié sous incidence normale. (29)

$$\left. \left( \frac{dI}{d\Omega} \right) \right|_{\text{Surface Normal}} = 4\pi^2 I_0 \frac{kT}{\lambda^4 q^2} \frac{N_0}{\alpha_0} \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right)^{2\beta - \mu}$$

$$\left. \left( \frac{dI}{d\Omega} \right) \right|_{\text{Surface Optimum}} = 32 \sqrt{2} \pi^2 I_0 \frac{kT}{\lambda^4 q^2} \frac{N_0}{\alpha_0} \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right)^{1,5\beta - \mu}$$

$$\text{avec } 2\beta - \mu = -0,57$$

$$1,5\beta - \mu = -0,74$$

Nous remarquons que dans les deux cas l'exposant de  $(T_C - T)$  est bien négatif :

L'intensité diffusée par l'interface croît à l'approche du point critique et cette croissance est plus rapide pour l'incidence optimum  $\theta_o = (\theta_o)_{opt}$  que pour l'incidence normale ( $\theta_o \approx 0$ ).

Ce calcul reste valable tant que les approximations faites pour obtenir la formule de Mandelstam sont elles-mêmes valables ; c'est à dire tant que l'épaisseur  $l$  de l'interface est négligeable devant la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière utilisée suffisamment près de  $T_C$ , quand  $l$  devient de l'ordre de  $\lambda$  le facteur de réflexion décroît très vite, la diffusion décroît aussi et devient nulle pour  $T = T_C$  puisque l'interface disparaît à cette température (figure 9). En mesurant le coefficient de réflexion, pour diverses longueurs d'ondes, de l'interface cyclohexane-méthanol près de son point critique de démixion, J.S. Muang et W.W. Webb (33) ont étudié cette épaisseur  $l$ . Aucune mesure n'a été faite sur l'interface d'un point critique d'un fluide pur mais on peut penser que le comportement d'un tel interface près de son point critique est qualitativement analogue à celui d'un point critique de démixion et que l'épaisseur  $l$  devient de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes optiques vers  $T_C - T = 10^{-2} \text{ } ^\circ \text{C}$ . L'étude de la lumière diffusée par les fluctuations d'interface dans la zone  $T_C - T < 10^{-2} \text{ } ^\circ \text{C}$  ne peut donc certainement être réalisé qu'en se plaçant à l'incidence optimum  $(\theta_o)_{opt}$  de manière à conserver la valeur 1 au coefficient de réflexion.

On sait que près d'un point critique l'intensité diffusée en volume subit aussi un accroissement considérable. Pour terminer cette étude, il est donc important de comparer l'intensité lumineuse diffusée par opalescence critique de surface et par opalescence critique de volume.

L'intensité Rayleigh diffusée par les fluctuations d'entropie dans une vapeur ou un liquide proche d'un point critique suit la loi :

$$(43) \quad \left. \left( \frac{dI}{d\Omega} \right) \right|_{\text{vol}} = \pi^2 l_o I_o \left( \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{KT}{\lambda^4} \frac{K_T}{1+q'^2 \xi^2}$$

dans laquelle  $l_o$  est la longueur du volume observé,  $K_T$  la compressibilité du fluide,  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu,  $\xi$  la longueur de corrélation et  $\vec{q}'$  le vecteur d'onde des fluctuations observées. Le fluide critique est traversé par plusieurs faisceaux lumineux : le faisceau incident et les faisceaux réfléchis sur les fenêtres de la cellule et sur l'interface liquide vapeur. Pour chacun de ces faisceaux il existe un vecteur d'onde  $\vec{q}'$  qui diffuse dans la direction d'observation choisie. Avec le premier montage que nous décrirons (chapitre III) la majeure partie de la diffusion de volume provient de la diffusion à  $180^\circ$  produite par le rayon incident :  $q' \approx \frac{4\pi}{\lambda} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  tandis qu'avec le deuxième montage (chapitre VI) celle-ci provient de la diffusion à petit angle autour du rayon incident et du rayon réfléchi sur l'interface :  $q = q'$ .

Tant que  $q' \xi \ll 1$  la diffusion de volume est isotrope et varie en fonction de  $T_C - T$  comme  $K_T$  c'est à dire selon la loi :

$$(T_C - T)^\gamma \quad \text{avec } \gamma = 1,25$$

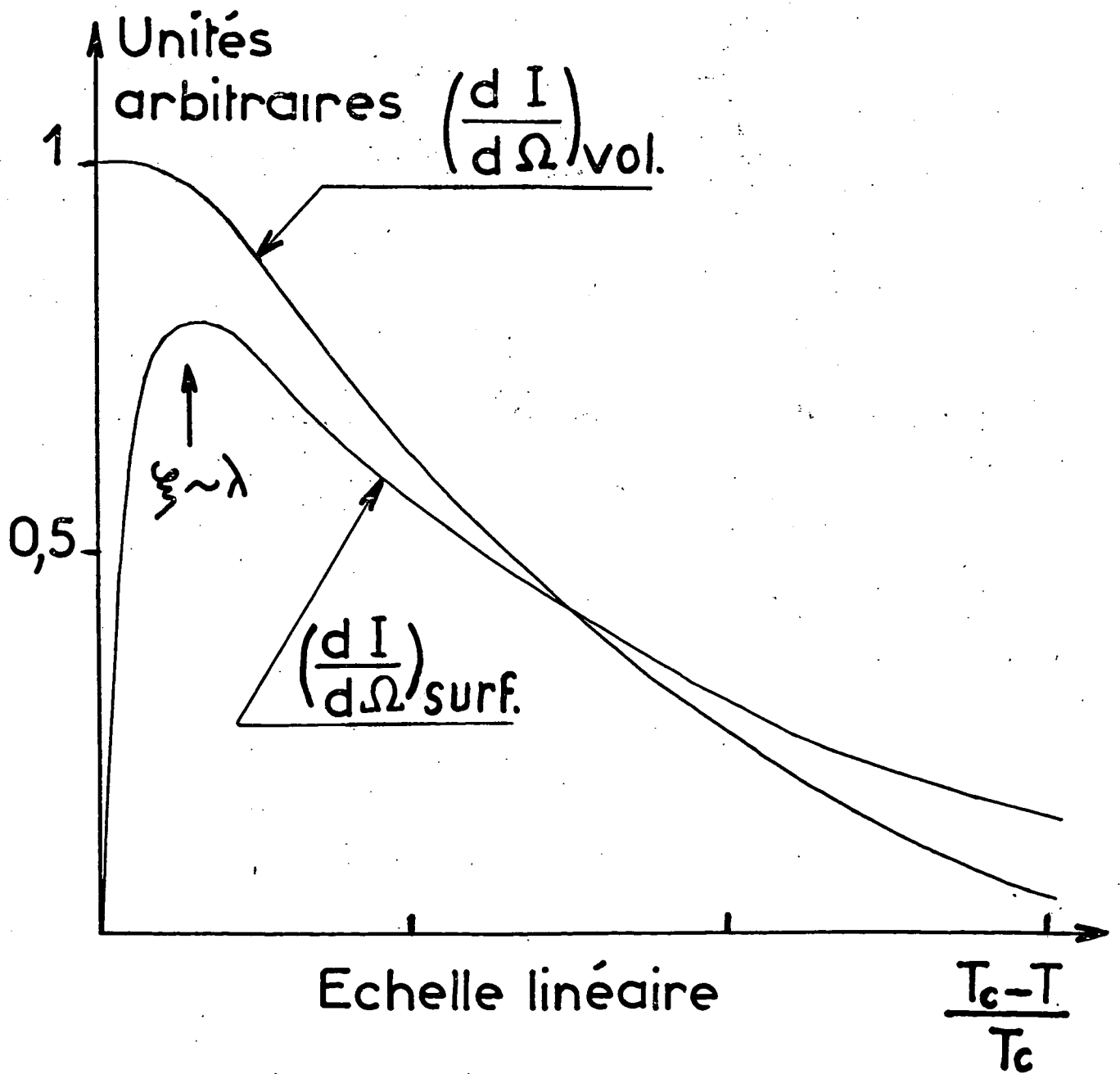
C'est le phénomène d'opalescence critique de volume très près du point critique,  $q'^2 \xi^2 \gg 1$ . La longueur de corrélation  $\xi$  varie comme :

$$\xi \sim \left| \frac{T_C - T}{T} \right|^{-\nu} \quad \text{avec } \nu = 0,65$$

L'intensité lumineuse diffusée devient alors à peu près constante.

Nous avons essayé de représenter figure 9, de manière très schématique, les variations de l'intensité diffusée par opalescence de volume  $\left. \left( \frac{dI}{d\Omega} \right) \right|_{\text{vol}}$  et par opalescence de surface  $\left. \left( \frac{dI}{d\Omega} \right) \right|_{\text{surf}}$  à l'approche de  $T_C$ . Nous nous sommes placés dans le cas où la diffusion de volume est une diffusion vers l'arrière ( $q' = 4\pi/\lambda$ ). L'intensité diffusée par opalescence de volume commence à croître plus vite que celle diffusée par opalescence de surface. Quand l'opalescence de surface décroît très vite au voisinage de  $T_C$ , l'opalescence de volume reste à peu près constante ( $l$  et  $\xi$  sont en effet du même ordre de grandeur). Près de  $T_C$  ce phénomène peut masquer la diffusion de surface et rendre impossible la mesure de la constante de capillarité. On aura intérêt à travailler en incidence optimum ( $\theta_o = (\theta_o)_{\text{opt}}$ ) de manière à rendre maximum la diffusion par les fluctuations de

Fig. 9



surface. Remarquons aussi que l'analyse spectrale de la lumière diffusée doit permettre de séparer les phénomènes de diffusion de volume et de surface dans certains cas. (par exemple pour un fluide pur comme l'anhydride carbonique la raie Rayleigh est beaucoup plus fine que le spectre provenant de l'opalescence de surface pour des vecteurs d'onde  $q$  et  $q'$  identiques).

#### D - SPECTRE DE LA LUMIERE DIFFUSEE.

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que l'intensité de la lumière diffusée par les fluctuations thermiques de l'interface (§ B et C). Celle-ci reflète la dépendance spatiale des rugosités de l'interface. Nous avons vu (§ A) que la lumière diffusée subit un effet Doppler sur les fluctuations. Son spectre n'est donc pas celui de la lumière incidente ; il reflète l'évolution temporelle des rugosités de l'interface. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de relier le spectre de la lumière diffusée à la puissance spectrale  $P_q(\omega)$  des fluctuations de l'interface. Nous appellerons  $E_0$  l'amplitude du champ électrique de la lumière incidente de fréquence  $\nu_0$ . Supposons pour le moment que les fluctuations de l'interface sont figées. Le champ électrique  $E_D(\vec{k}_D, t)$  diffusé dans la direction  $\vec{k}_D$  par les fluctuations  $\zeta_q$  est fonction des angles d'incidence et de diffusion, de l'indice relatif des deux phases et du rayonnement incident :

$$E_D(\vec{k}_D, t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} H(\vec{k}_0, \vec{k}_D, \lambda, N, \zeta_q)$$

La fonction  $H$  est nulle si  $\zeta_q = 0$ , excepté pour la direction de réflexion régulière. Si nous supposons comme au paragraphe B  $\zeta_q/\lambda \ll 1$  nous pouvons développer  $H$  en série. Le terme principal est nul hors de la direction de réflexion régulière et seul le premier ordre en  $\zeta_q/\lambda$  est important :

$$(44) \quad E_D(\vec{k}_D, t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} K_1(\vec{k}_0, \vec{k}_D, \lambda, N) \frac{\zeta_q}{\lambda}$$

En fait les rugosités de la surface évoluent dans le temps. Le champ électrique diffusé  $E_D(\vec{k}_D, t)$  en un point de l'espace dépend alors de l'état de la fluctuation  $\zeta_q$  au temps  $(t - \frac{a}{c})$  ou  $\frac{a}{c}$  est le temps de propagation de la lumière entre l'interface et le point d'observation :



$$(45) \quad E_D(\vec{k}_d, t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} K_1(\vec{k}_0, \vec{k}_d, \lambda, N) \frac{\zeta_q^{\rightarrow}(t - \frac{a}{c})}{\lambda}$$

On sait que la puissance spectrale d'un tel champ électromagnétique est donné par la relation (30) :

$$(46) \quad P_D(\vec{k}_d, \omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{|E_D^T(\vec{k}_d, \omega)|^2}{2T}$$

dans laquelle :

$$E_D^T(\vec{k}_d, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E_D(\vec{k}_d, t) e^{i\omega t} dt$$

avec

$$E_D^T(\vec{k}_d, t) = E_D(\vec{k}_d, t) \quad \text{si } |t| < T$$

$$E_D^T(\vec{k}_d, t) = 0 \quad \text{si } |t| > T$$

La moyenne est une moyenne statistique portant sur un ensemble de systèmes identiques du point de vue thermodynamique.

En tenant compte des formules ( ) ( ) et ( ) on obtient :

$$(47) \quad P_D(\vec{k}_d, \omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{2T} \frac{E_0^2}{\lambda^2} K_1 K_1^* \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)(t' - t'')} \frac{\zeta_q^{\rightarrow}(t') \zeta_q^{\rightarrow*}(t'')}{\zeta_q^{\rightarrow}(t') \zeta_q^{\rightarrow*}(t'')} dt' dt'' \right]$$

$$\text{en posant } \zeta_q^{\rightarrow T}(t) = \zeta_q^{\rightarrow}(t) \quad \text{si } |t| < T$$

$$\zeta_q^{\rightarrow T}(t) = 0 \quad \text{si } |t| > T$$

Posons :

$$\tau = t' - t''$$

$$2t = t' + t''$$

$$(48) \quad P_D(\vec{k}_d, \omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{2T} \frac{E_0^2}{\lambda^2} K_1 K_1^* \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)\tau} \frac{\zeta_q^{\rightarrow T}(t - \frac{\tau}{2}) \zeta_q^{\rightarrow T}(t + \frac{\tau}{2})}{\zeta_q^{\rightarrow T}(t - \frac{\tau}{2}) \zeta_q^{\rightarrow T}(t + \frac{\tau}{2})} d\tau dt \right]$$

Les fluctuations sont stationnaires :  $\frac{\zeta_q^{\rightarrow T}(t - \frac{\tau}{2}) \zeta_q^{\rightarrow T}(t + \frac{\tau}{2})}{\zeta_q^{\rightarrow T}(t - \frac{\tau}{2}) \zeta_q^{\rightarrow T}(t + \frac{\tau}{2})}$  est nulle si

$|t - \frac{\tau}{2}|$  et  $|t + \frac{\tau}{2}| > T$  et égal à  $G_q^{\rightarrow}(\tau)$  si  $|t - \frac{\tau}{2}|$  et  $|t + \frac{\tau}{2}| < T$  ; de plus on peut

négliger  $\tau/t$  devant 1 lorsque  $t \rightarrow \infty$  et par suite :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\zeta_q^T(t-\frac{\tau}{2}) \zeta_q^T(t+\frac{\tau}{2})} dt = \overline{\zeta_q(0) \zeta_q(\tau)} = G_q^+(\tau)$$

La puissance spectrale devient :

$$(49) P_D(\vec{k}_D, \omega) = \frac{E_0^2}{\lambda^2} K_1 K_1^* \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)\tau} G_q^+(\tau) d\tau$$

On voit donc que le spectre de la lumière diffusée est le spectre des fluctuations de surface translaté de  $\omega_0$  (fréquence de la lumière incidente) dans l'échelle des fréquences.

En tenant compte de la relation (29) donnant l'intensité totale diffusée on obtient :

$$\frac{d^2 I(\omega + \omega_0, q)}{d\Omega \cdot d\omega} = \left[ I_0 \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \left(\frac{f}{R}\right) \frac{f(\theta_0, \theta, \phi, N)}{\lambda^2} \right] P_q^+(\omega)$$

Le premier facteur ne fait intervenir que les caractéristiques de rayonnement incident et les indices des deux phases, le second, qui représente la puissance spectrale des fluctuations de surface, joue le rôle de facteur de forme du système diffuseur.

## DESCRIPTION DU MONTAGE

Le montage expérimental que nous avons réalisé pour étudier les fluctuations thermiques des interfaces séparant deux fluides permet l'analyse spectrale de la lumière diffusée sous de petits angles (6' à 60' c'est-à-dire pour des vecteurs d'ondes compris entre 150 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  environ). Nous ne nous sommes pas intéressés à la mesure de l'intensité de la lumière diffusée mais uniquement à son spectre. Celui-ci s'étend sur une largeur très faible (de quelques Hertz à quelques milliers de Hertz dans nos expériences). L'analyse spectrale a donc dû être réalisée par la méthode des battements lumineux (ici la détection hétérodyne) qui seule permet d'obtenir la résolution nécessaire.

Le montage expérimental réalisé a permis d'atteindre plusieurs buts :

1) Nous avons étudié les fluctuations thermiques à la surface libre de divers liquides dont les viscosités couvrent une très large zone ( $2 \cdot 10^{-3}$  poises à 100 poises). Ceci nous a permis de vérifier le bon fonctionnement du montage expérimental ainsi que la validité de la théorie développée dans les chapitres précédents puisque les différents paramètres (viscosité, tension superficielle) relatifs à ces liquides sont bien connus par ailleurs ou aisément mesurables.

2) La méthode paraissant bien au point, nous l'avons ensuite appliquée à l'interface liquide vapeur de l'anhydride carbonique près de son point critique et nous avons ainsi pu mesurer la constante de capillarité dans un grand domaine de température au-dessous du point critique (de  $30^\circ\text{C}$  à  $3 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$ ) ainsi que la viscosité près du point critique.

Initialement, le montage a donc été prévu pour étudier la surface libre de divers liquides. Un montage dans lequel le faisceau incident est presque normal à la surface nous convenait alors bien. En effet s'il ne donne pas le maximum d'intensité diffusée il permet par contre de réaliser facilement et sans aucune précaution, une détection hétérodyne.

Le même montage a ensuite été utilisé pour l'étude de l'interface liquide vapeur de l'anhydride carbonique près de son point critique jusqu'à  $3.10^{-2}^{\circ} \text{C}$  de celui-ci. Pour plusieurs raisons que nous indiquons par la suite, il n'a pas été possible d'approcher plus près du point critique  $T_C$ . Il est probable que notre nouveau montage utilisant l'incidence optimum, et actuellement en cours d'exploitation, permettra des mesures précises nettement plus près de  $T_C$ . Nous le décrivons au chapitre VI en même temps que les résultats qu'il a déjà permis d'atteindre.

Le montage réalisé est schématisé sur la figure (10). Nous allons décrire successivement :

- I - L'optique et la source lumineuse.
- II - La détection et l'analyse de fréquence.
- III - Le thermostat utilisé pour les expériences près du point critique.
- IV - La table anti-vibration supportant le montage.

#### A - L'OPTIQUE ET LA SOURCE LUMINEUSE

Le spectre du phénomène étudié s'étend sur quelques milliers de Hertz au maximum. La source lumineuse doit elle-même avoir une largeur très inférieure et pour cette raison nous devons employer un laser continu et stable. Le laser utilisé est un laser Spectra Physics modèle 125, dont la puissance de sortie est de 50 à 70 m W sur la raie  $6328 \text{ \AA}$ . La détection par battements lumineux que nous avons utilisée ne détecte que les fluctuations d'amplitude du laser, les fluctuations de phase ne produisent aucun effet d'élargissement spectral (voir paragraphe B). Pour les expériences que nous décrivons, nous avons constaté que la stabilité du laser commercial était en général suffisante. De même, le fait que le laser soit multimode n'est pas un inconvénient puisque les battements entre modes sont à fréquences beaucoup plus élevées que les fréquences spectrales étudiées. Chaque mode du faisceau diffusé bat avec le mode correspondant du faisceau incident et contribue au signal détecté (§ B).

Afin d'éliminer toute lumière parasite, le faisceau laser traverse un filtre spatial composé d'une lentille  $L_1$  qui le fait converger sur un diaphragme  $D_1$  percé d'un orifice circulaire dont le diamètre est deux fois celui de la

tache de diffraction (C.à.d. 0,5 mm). Le faisceau à la sortie du diaphragme  $D_1$  (Figure 10) est divergent ; il est repris par un miroir concave de grand rayon de courbure (2,5 m) travaillant près de son axe. Celui-ci fait converger le faisceau lumineux au centre du diaphragme annulaire  $D_2$  après réflexion sur l'interface étudié. (Les miroirs plans M1 et M2 sont utilisés pour replier les faisceaux et diminuer ainsi les dimensions du montage). Au centre du diaphragme  $D_2$  est percé un trou derrière lequel une cellule photoélectrique permet de contrôler le bon centrage du faisceau optique.

Reprenons la formule (28) du chapitre II qui relie le vecteur d'onde de la lumière diffusée aux angles de diffusions :

$$q^2 = k_0^2 (\sin^2 \theta_0 + \sin^2 \theta - 2 \sin \theta \sin \theta_0 \cos \phi)$$

dans le cas où  $\theta_0$  est petit, si nous appelons  $\Delta\theta$  l'angle que fait le rayon réfléchi et le rayon diffusé :

$$(50) \quad q^2 = k_0^2 (\Delta\theta)^2$$

Lorsque l'incidence est normale (ou presque normale, ici  $\theta_0 \approx 3^\circ$ ) toutes les ondes de surface correspondant à un nombre d'onde fixé  $q$  diffusent sur un cône d'angle au sommet  $2\Delta\theta$  ayant pour axe le faisceau réfléchi. Pour recueillir toute la lumière diffusée par les ondes de surface dont le nombre d'onde  $q$  est fixé, nous utilisons un diaphragme annulaire  $D_2$  qui sélectionne l'angle de diffusion  $\Delta\theta$  autour du rayon réfléchi. Ceci a pour avantage de fournir une forte intensité lumineuse et de travailler ainsi nettement au dessus du bruit d'obscurité du photomultiplicateur. On fait varier  $\Delta\theta$  de 6 à 60' en faisant passer le diamètre de  $D_2$  de 5 à 50 mm. La lumière diffusée, après avoir traversé le diaphragme  $D_2$  est collectée par la lentille  $L_2$  qui l'envoie sur le diaphragme  $D_3$  derrière lequel est placé un photomultiplicateur. L'image de la surface éclairée est faite à travers les deux diaphragmes  $D_2$ ,  $D_3$  et par l'intermédiaire de la lentille  $L_2$ , sur la photocathode du photomultiplicateur.

Nous avons préféré utiliser pour ce montage des miroirs aluminés car nous pensons qu'ils diffusent moins de lumière que des miroirs à couches diélectriques et surtout que des lentilles. D'autre part, nous avons constaté que pour avoir de bons spectres expérimentaux les surfaces des miroirs et surtout des fenêtres en silice fondue du thermosthat et de la cellule contenant le liquide étudié devaient être tenues très propres : elles étaient souvent nettoyées à l'aide d'acétone très pure.

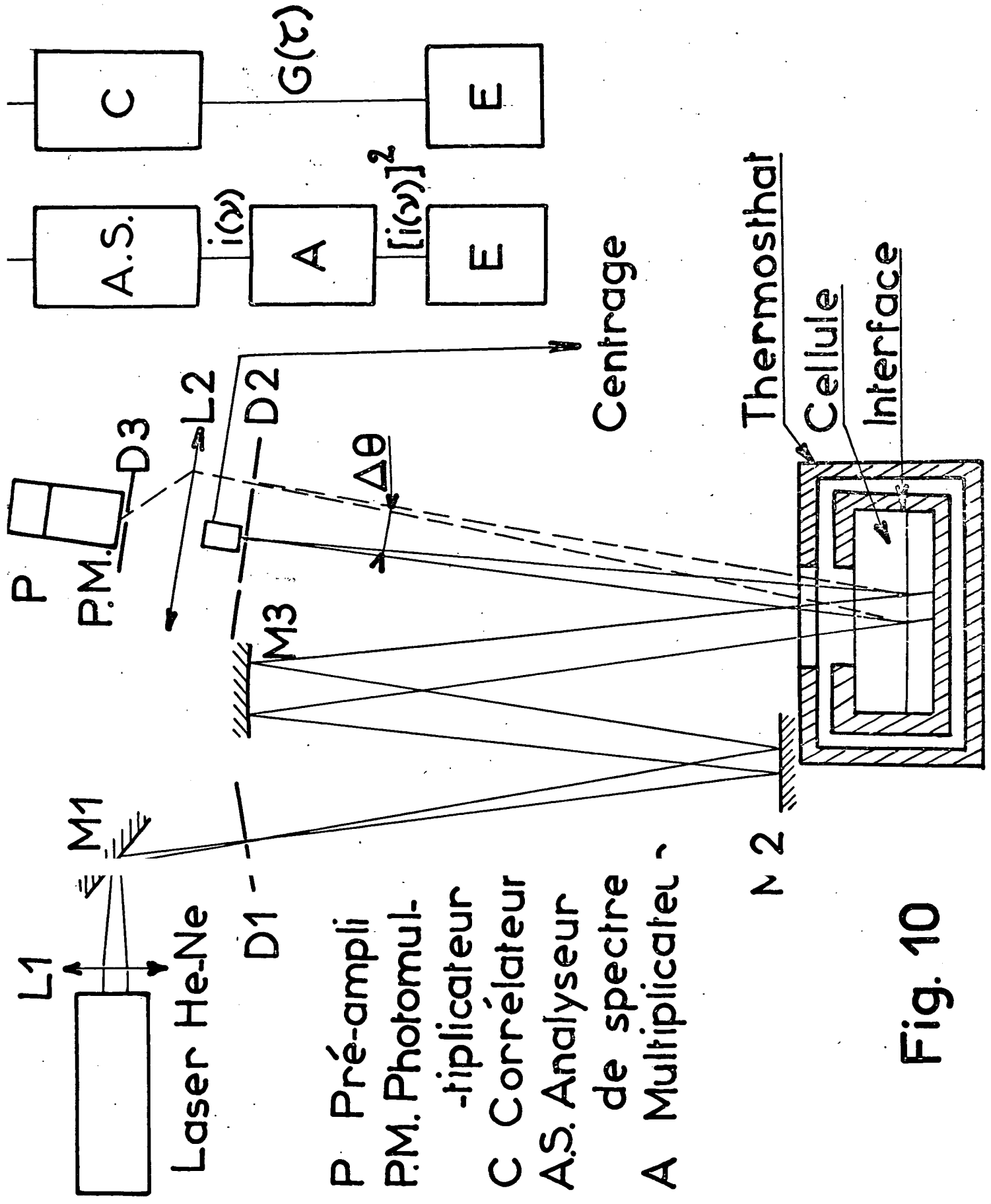


Fig. 10

Afin d'éliminer toutes les vibrations de l'optique et surtout de l'interface étudié, l'ensemble optique et la cellule contenant le liquide sont isolés des vibrations du bâtiment. Ils sont fixés sur une très lourde table (une tonne environ) qui repose sur des chambres à air peu gonflées, lesquelles sont elles mêmes posées sur un pilier en ciment isolé du bâtiment (voir § D). De cette manière, nous avons pu éliminer presque totalement les vibrations de l'interface même pour des liquides très peu visqueux comme l'éther ou l'anhydride carbonique.

Lors de l'étude de la surface de divers liquides, le diamètre du faisceau utilisé au niveau de la surface liquide était de 5 mm environ. Pour l'étude de l'interface liquide vapeur de l'anhydride carbonique loin du point critique (5 à 30° C) nous avons utilisé exactement le même montage. Toute l'intensité lumineuse est utilisée et le diamètre du faisceau au niveau de l'interface est 5 mm (soit une puissance par unité de surface de  $250 \text{ m W/cm}^2$ ). Plus près du point critique, cette puissance est trop grande et provoque par échauffement des mouvements de convection qui déforment la surface. Nous avons dû diminuer l'intensité du faisceau par des facteurs 3, 10, 30 ou 100 selon le cas. Un critère commode pour contrôler l'effet d'échauffement par le faisceau est d'observer la tâche de diffraction du faisceau réfléchi. Celle-ci s'élargit et devient diffuse aussitôt que l'interface est déformé par convection. Très près du point critique (quelque  $10^{-1}$ ° C), la tension superficielle est très faible ; l'interface est plane jusqu'à une très faible distance des parois et nous avons pu augmenter le diamètre du faisceau (18mm), ce qui permet de conserver une bonne homogénéité de température dans la cellule avec des puissances lumineuses par unité de surface relativement plus fortes. Très près du point critique, celle-ci était réduite à  $0,2 \text{ m W/cm}^2$ . Malgré cette atténuation considérable de l'intensité, le rapport signal sur bruit a très peu diminué par suite de l'augmentation de la diffusion (opalescence de surface).

## B - LA DETECTION ET L'ANALYSE DU SIGNAL

La lumière diffusée par l'interface est recueillie par un photomultiplicateur RCA 7265, celui-ci reçoit également de la lumière diffusée élastiquement par les imperfections de la cellule contenant le liquide qui joue le rôle d'oscillateur local. Les angles de diffusion sont toujours très petits (6 à 60');

ainsi les fronts d'onde de la lumière diffusée par l'interface et de la lumière diffusée élastiquement sont parallèles. Cette condition est nécessaire pour que les signaux de battement engendrés en divers points de la photocathode s'ajoutent en phase. L'oscillateur local ainsi constitué a une intensité toujours très supérieure à celle de la lumière diffusée par l'interface. Dans ces conditions, le photomultiplicateur détecte les battements entre l'oscillateur local et la lumière diffusée par l'interface étudié : c'est la détection hétérodyne.

Soit  $E_D(t)$  le champ électrique diffusé par l'interface et  $E_L(t) = E_L^0 e^{-i\omega_L t}$  le champ électrique diffusé par les imperfections de l'optique et utilisé comme oscillateur local. Le champ électrique sur la photocathode est

$$E(t) = E_D(t) + E_L(t)$$

En fait  $E(t)$  dépend aussi de la position  $\vec{r}$  du point choisi sur la photocathode, mais dans une première partie nous prendrons une surface de photocathode petite (une aire de cohérence) afin que le champ électrique soit en phase sur toute cette surface:

La probabilité d'émission des photoélectrons sous l'effet du champ  $E(t)$  peut s'écrire :

$$W(t) = \sigma E^*(t) E(t) = \sigma I(t)$$

où  $I(t)$  est l'intensité lumineuse instantanée et  $\sigma$  le rendement quantique de la photocathode.

Le photocourant  $i(t)$  a un spectre donné par le théorème de Wiener - Khintchine :

$$(51) \quad P_i(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} C_i(\tau) d\tau$$

dans laquelle  $C_i(\tau)$  est la fonction de corrélation du courant :

$$C_i(\tau) = \langle i(t) i(t + \tau) \rangle = e^2 \langle W(t) W(t + \tau) \rangle$$

$$\text{et } C_i(\tau) = C_i^*(-\tau)$$

Le spectre observé  $P(\omega)$  n'a évidemment pas de fréquence négative

$$\omega > 0 \quad P(\omega) = 2 P_i(\omega)$$

$$\omega < 0 \quad P(\omega) = 0$$

La fonction de corrélation de courant s'exprime en fonction du champ électrique :

$$C_i(\omega) = e^2 \sigma^2 \langle E^*(t) E(t) E^*(t + \tau) E(t + \tau) \rangle$$



Soit :

$$(52) \quad C_i(\tau) = e^2 \sigma^2 \left\{ I_L \frac{\delta(\tau)}{\sigma} + I_L^2 I_L \left[ e^{i\omega_L \tau} \langle E_D^*(t) E_D(t + \tau) \rangle + e^{-i\omega_L \tau} \langle E_D(t) E_D^*(t + \tau) \rangle + \langle E_D^*(t) E_D(t) E_D^*(t + \tau) E_D(t + \tau) \rangle \right] \right\}$$

avec  $I_L = |E_L^0|^2$  intensité lumineuse de l'oscillateur local.

La détection hétérodyne suppose

$$I_L \gg \langle E_D^*(t) E_D(t) \rangle$$

ce qui permet de négliger le dernier terme provenant de l'autobattelement du champ  $E_D(t)$  (détection homodyne).

La fonction de corrélation du courant photoélectrique (pour  $\tau \neq 0$ ) est à une constante près la fonction de corrélation du champ électrique diffusé par l'interface.

Le spectre du courant photoélectrique et celui de la lumière diffusée sont à une constante et à une translation près identiques.

$$P_i(\omega) = \frac{e i_L}{2\pi} + i_L^2 \delta(\omega) + \frac{i_L \langle i_S \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} \left[ e^{i\omega_L \tau} g_D^{(1)}(\tau) + e^{-i\omega_L \tau} g_D^{(1)*}(\tau) \right] d\tau$$

en posant :

$$\langle I_D \rangle g_D^{(1)}(\tau) = \langle E_D(t) E_D^*(t + \tau) \rangle$$

$$\text{et } \langle i_S \rangle = e \sigma \langle I_D \rangle$$

$$I_L = \langle E_L(t) E_L^*(t) \rangle$$

$$i_L = e \sigma I_L$$

Le premier terme  $e i_L / 2\pi$  est le bruit de photons. Le second terme correspond à la composante continue du courant photoélectrique, proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse reçue. Supposons par exemple que  $g_D^{(1)}(\tau)$  soit de type exponentiel

$$g_D^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0 \tau} e^{-\gamma |\tau|}$$

$$(53) \quad P(\omega) = \frac{e i_L}{\pi} + i_L^2 \delta'(\omega) + \frac{2\gamma/\pi}{(\omega - |\omega_0 - \omega_L|)^2 + \gamma^2} i_L \langle i_S \rangle$$

$$\text{avec } \int_0^{\infty} \delta'(\omega) \delta\omega = 1$$

Le rapport du signal maximum au bruit de photons  $\frac{ei_L}{\pi}$  est :

$$(54) \quad \frac{2\langle i_S \rangle}{e\gamma}$$

En fait, on observe non pas une aire de cohérence mais  $N$ . Lorsque ce nombre augmente, les courants photoélectriques détectés  $i_L$  et  $\langle i_S \rangle$  croissent proportionnellement à  $N$ . La puissance de la composante continue (équation 53, 2<sup>e</sup> terme) croît comme  $N^2$ , le bruit de photon (1<sup>e</sup> terme) comme  $N$  et le signal (3<sup>e</sup> terme) croît aussi comme  $N$ . En effet, les fluctuations de  $E_D(t)$  parvenant sur deux aires de cohérence distinctes sont aléatoires, les signaux de battement engendrés présentent une différence de phase qui varie de manière aléatoire au cours du temps. Par suite, ils s'ajoutent de manière incohérente <sup>(14)</sup> (leurs intensités s'ajoutent et non leurs amplitudes).

Le spectre :

$$P(\omega) = i_L^2 \delta'(\omega) + \frac{e i_L}{\pi} + \frac{2\gamma/\pi}{(\omega - |\omega_0 - \omega_L|)^2 + \gamma^2} \frac{i_L \langle i_S \rangle}{N}$$

pour  $\omega \geq 0$

est composé pour  $\omega > 0$  du bruit de photons et du signal :

$$P_i(\omega) = \mathcal{P}_B(\omega) + \mathcal{P}_S(\omega) \quad (\text{Figure 11})$$

En pratique, le spectre observé n'est pas le spectre calculé  $P(\omega)$  qui suppose une analyse spectrale sur l'intervalle du temps  $[-\infty, +\infty]$ . Les mesures sont faites sur un intervalle de temps fini  $T$  qui est le temps sur lequel est moyenné le signal à la sortie d'un filtre (analyseur de spectre) de bande passante  $\delta$  de largeur finie. Dans ces conditions on montre <sup>(14)</sup> que le rapport signal sur bruit, c'est à dire : [Valeur maximum de  $\mathcal{P}_S(\omega)$  / fluctuation quadratique moyenne de  $P(\omega)$ ] est donné par :

$$(55) \quad \left(\frac{S}{N}\right) = \frac{\mu \langle i_S \rangle / N_e \gamma}{1 + \mu \langle i_S \rangle / N_e \gamma} (\delta \cdot T + 1)^{1/2}$$

dans laquelle  $\mu = 2$  pour la détection hétérodyne. Dans la quasi totalité des expériences réalisées ici, le rapport <sup>\*</sup> du signal au bruit de photon est grand

$$\frac{\langle i_S \rangle}{N_e \gamma} \gg 1$$

<sup>\*</sup>  $\langle i_S \rangle / N_e \gamma$  représente le nombre de photoélectrons produits par aire de cohérence de la photocathode dans un temps égal au temps de corrélation  $1/\gamma$ .

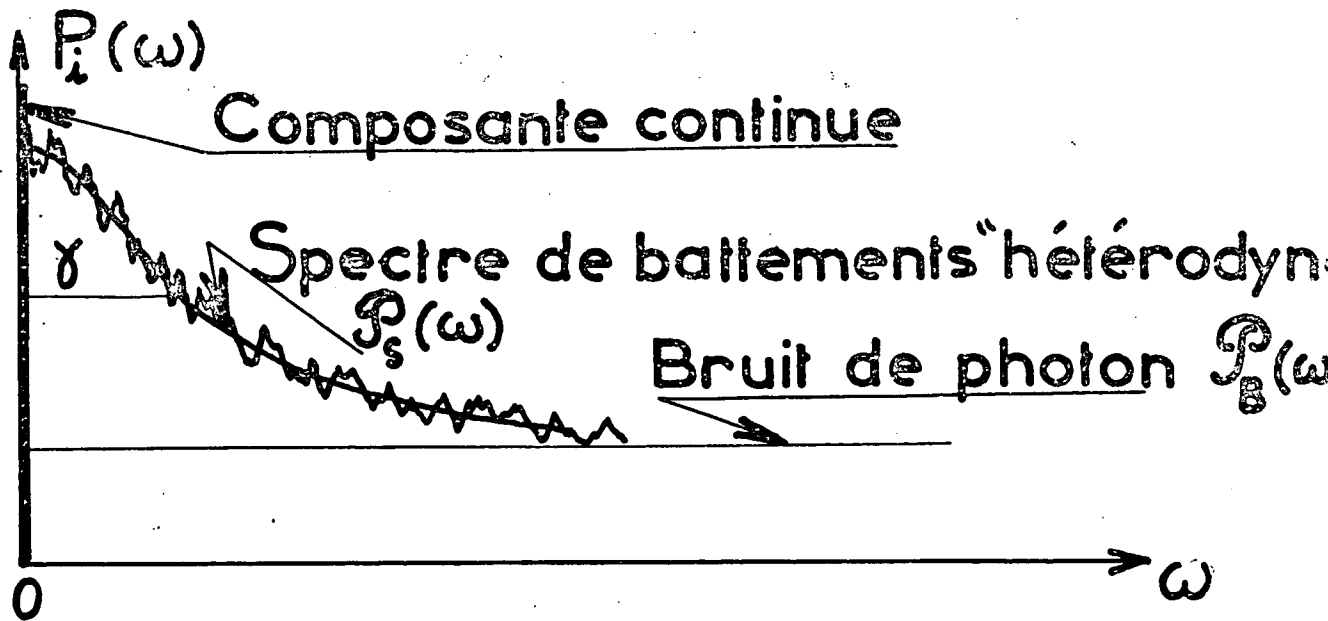
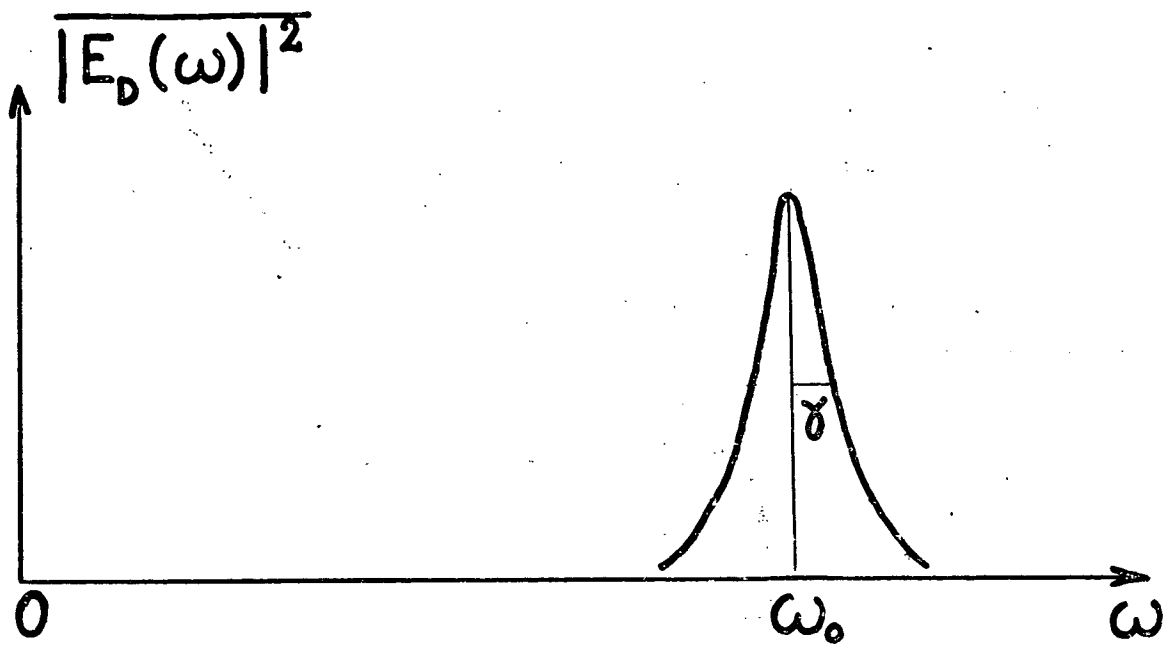


Fig. 11

et nous avons toujours réalisé  $\delta.T \gg 1$ . Le rapport signal sur bruit dans ces conditions devient :

$$(56) \quad \frac{S}{N} \approx (\delta.T)^{1/2} = \sqrt{\gamma} \sqrt{\frac{\delta}{\gamma} \cdot T}$$

dans laquelle  $\delta/\gamma$  est la résolution adoptée.

Pour une résolution donnée, le rapport signal sur bruit est proportionnel à la racine carrée de la largeur du spectre analysé (supposé Lorentzien ici pour simplifier).

Si nous utilisons un laser dont la puissance est telle que

$\frac{\langle i_S \rangle}{e\gamma N} = 1$ , il donnera un rapport signal sur bruit moitié seulement de celui donné par un laser de puissance infinie. On voit donc qu'il n'y a pas intérêt à augmenter la puissance de la source laser dès que

$$\frac{\langle i_L \rangle}{e\gamma N} > 1$$

Le laser utilisé n'est pas parfait : il présente des fluctuations d'intensité (dérives, ronflement 50 Hertz ou ses multiples, etc...), des fluctuations de phases et il oscille sur plusieurs modes non synchronisés les uns par rapport aux autres :

$$E_L(t) = \sum_j E_j(t) e^{-i(\omega_j t + \phi_j(t))}$$

Le champ diffusé est alors :

$$E_D(t) = E_L(t) + E_D(t)$$

Le calcul complet a été effectué par M.Z. Cummins et H.L. Swinney<sup>(14)</sup>. Résumons les conclusions qui en résultent :

- Les fluctuations de phases n'apparaissent pas sur le spectre du courant photoélectrique.
- Celui-ci est le même pour un laser multimode stabilisé en amplitude que pour un laser monomode, dans la mesure où leurs puissances sont identiques et si l'on observe  $P(\omega)$  à des fréquences beaucoup plus basses que la fréquence de battements entre modes.
- Les fluctuations d'intensité sont observables. Si nous supposons ces fluctuations gaussiennes, nous obtenons pour la fonction d'autocorrélation du courant photoélectrique :

$$C_i(\tau) = e \langle i \rangle \delta(\tau) + \langle i \rangle^2 [1 + |g_{E_0}^{(1)}(\tau)|^2] [1 + e^{i\omega_L \tau} g_f^{(1)}(\tau)$$

(57)

$$+ e^{-i\omega_L \tau} g_f^{(1)}(\tau) + |g_f^{(1)}(\tau)|^2]$$

avec 
$$g_{E_0}(\tau) = \frac{\langle E_0(t) E_0^*(t+\tau) \rangle}{I_L} = e^{-2\gamma_1 |\tau|}$$

$$g_f^{(1)}(\tau) = \langle f(t) f^*(t+\tau) \rangle$$

Quand la condition  $i_L \gg \langle i_S \rangle$  est satisfaite, le dernier terme (autobattelement) peut être négligé. Au spectre des fluctuations du champ diffusé, s'ajoute cette fois le spectre des fluctuations d'intensité du champ incident et le produit de convolution des deux spectres. Si  $1/\gamma_1$  est très petit ou très grand devant le domaine spectral à étudier  $1/\gamma$  le spectre du courant photoélectrique sera bien celui des fluctuations  $f(t)$ . En pratique seul le cas  $1/\gamma_1 \ll 1/\gamma$  est réalisable (cas d'une source laser très fine) car les sources larges ( $1/\gamma_1 \gg 1/\gamma$ ) ne permettent pas d'atteindre une intensité par aire de cohérence suffisante pour avoir un rapport signal sur bruit acceptable.

Le rapport signal sur bruit calculé précédemment (55) pour un laser parfait ne fait pas intervenir le nombre d'aires de cohérence parce que le signal et les fluctuations quadratiques moyennes de celui-ci varie tous les deux comme  $N$ . Lorsque le laser présente des fluctuations d'intensité, le bruit qui en résulte est proportionnel à  $N^2$ . Le rapport de la puissance maximum du signal à la puissance du bruit devient proportionnel à  $1/N$ . On a alors intérêt à réduire le nombre d'aires de cohérence à la détection et éventuellement à n'en utiliser qu'une seule. Le laser Spectra Physics utilisé était en pratique assez stable et en général nous n'avons pas eu à réduire le nombre d'aires de cohérence, collectées comme nous l'avons indiqué à l'aide d'un diaphragme annulaire  $D_2$  (sauf toutefois pour les plus grandes valeurs de l'angle de diffusion ou l'ensemble du diaphragme correspondait à une trop grande valeur de  $N$ ). De ce fait, le signal était toujours très supérieur au courant d'obscurité du photomultiplicateur. Le laser présentait toutefois un bruit basse fréquence qui est partiellement responsable des imprécisions expérimentales.

L'analyseur de spectre utilisé sur le montage expérimental est l'analyseur General Radio 1900 A suivi d'un appareil servant à effectuer le carré du signal de sortie proportionnel à  $i(\omega)$  et d'un intégrateur afin de faire des mesures

de puissance spectrale. Nous utilisons aussi un corrélateur PAR modèle 100 qui permet d'obtenir directement la fonction de corrélation du courant photoélectrique dans le cas où le rapport signal sur bruit de photons est grand. Il présente l'avantage de mesurer 100 points de la fonction  $G_q(\tau)$  simultanément, alors que l'analyseur d'onde mesure les points de  $P_q(\omega)$  les uns après les autres : il est donc beaucoup plus rapide mais la dynamique insuffisante de cette électronique limite son emploi.

Les figures 12 et 13 donnent un exemple de signal obtenu à l'aide du spectromètre que nous venons de décrire. La figure 12 montre le courant  $i$  en fonction du temps à la sortie du photomultiplicateur dans un cas où les ondes de surface qui diffusent sont peu amorties. (éter :  $q = 180 \text{ cm}^{-1}$ ). La fréquence  $\nu = 1930 \text{ Hz}$  des ondes est nettement visible dans le signal. La figure 13 montre le spectre du courant photoélectrique  $i(\omega)$  dans un cas analogue (éter,  $q = 310 \text{ cm}^{-1}$ ). Le pic à la fréquence  $\nu = 3950 \text{ Hz}$  est le pic hétérodyne qui est à la fréquence des ondes de surface. Le pic à la fréquence  $2\nu = 7900 \text{ Hz}$  correspond à la détection homodyne et est évidemment beaucoup moins intense. A basse fréquence apparaissent des composantes dues à des vibrations mécaniques du montage, pourtant éliminées systématiquement, et au bruit basse fréquence du laser.

### C - LE THERMOSTAT ET LA CELLULE.

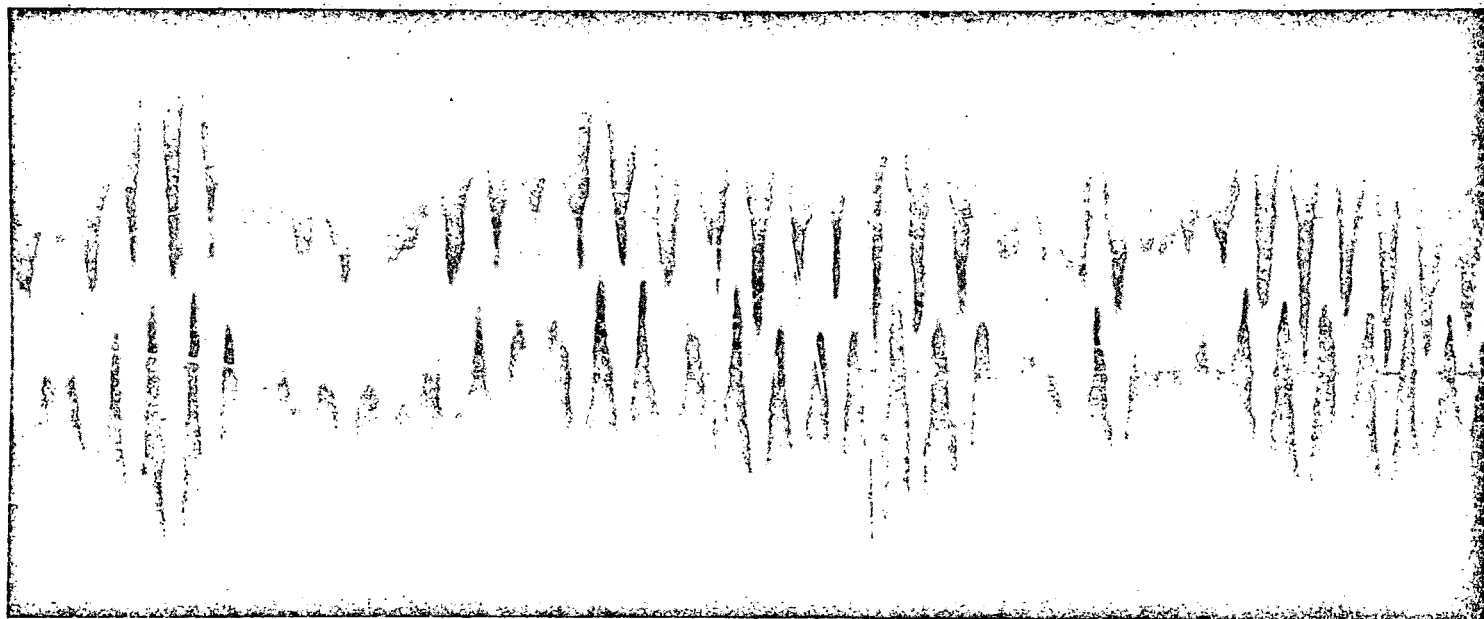
Alors que la tension superficielle des liquides loin d'un point critique varie peu avec la température, la viscosité, surtout lorsqu'elle est grande, en dépend fortement. Toutefois dans les expériences réalisées sur la surface libre d'un liquide, une stabilité de température de l'ordre de  $0,5^\circ \text{ C}$  est suffisante. Nous ne décrirons pas les dispositifs très simples employés dans ce cas. L'étude de l'interface liquide-vapeur de l'anhydride carbonique près de son point critique nécessite par contre une bonne stabilisation de la température (mieux de  $10^{-3}^\circ \text{ C}$ ). Le thermostat que nous avons construit comporte deux enceintes : une enceinte externe E est thermostatée avec une assez bonne précision à l'aide d'un thermomètre à contact gradué au dixième de degré. Les dérives à long terme sont de  $\pm 0,02^\circ \text{ C}$ . Une enceinte interne I, dans laquelle est placée la cellule, est thermostatée avec grande précision à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine (dérives à long terme :  $\pm 0,0005^\circ \text{ C}$  pour 5 jours). L'enceinte I est maintenue à une température légèrement inférieure ( $0,1^\circ \text{ C}$ ) à celle de E par un très faible courant d'air à  $20^\circ \text{ C}$  circulant dans une tuyauterie soudée à la paroi. Ceci permet d'éviter toute condensation de

l'anhydride carbonique sur la fenêtre supérieure de la cellule à travers laquelle sont faites les observations. L'isolement thermique entre les deux enceintes est très bon : la constante de temps d'équilibre de l'enceinte intérieure est de 5 h.

L'anhydride carbonique est contenu dans une cellule en acier inoxydable de 2 cm de diamètre intérieur et 7 mm de hauteur, munie de deux fenêtres de quartz de 2 cm de diamètre utile et 15 mm d'épaisseur. (La pression critique est de 73 atmosphères). Le remplissage est fait à la densité critique. Pour cela la cellule est maintenue à 10° C et reliée par un tube très fin en cuivre recuit à une bouteille d'anhydride carbonique liquide de très haute pureté (99,998 %). L'anhydride carbonique distille lentement dans la cellule. Lorsque la densité moyenne de fluide dans la cellule est approximativement égale à la densité critique (45,7 % de liquide à 10° C) le tube de cuivre est écrasé dans une pince à quelques centimètres de la cellule et coupé un centimètre plus loin. La pince est maintenue afin d'éviter toute fuite du gaz. La cellule est alors placée dans un bain thermostaté à 30° C environ dont on monte la température jusqu'à  $T_C$  très lentement de manière à maintenir l'anhydride carbonique à l'équilibre thermodynamique. Si la densité dans la cellule est supérieure à la densité critique, le ménisque monte. On déserre légèrement la pince qui ferme la portion de tube de cuivre encore attachée à la cellule afin de laisser écouler du gaz et donc d'établir la densité critique (50 % de liquide à  $T_C = 31,1^\circ \text{C}$  lorsque le ménisque disparaît). Si la densité dans la cellule est inférieure à la densité critique, le ménisque descend. On écrase alors la portion de tube de cuivre située entre la pince et la cellule afin de diminuer le volume occupé par le fluide jusqu'à obtention de la densité critique. L'extrémité du tube de cuivre est alors soudée à l'étain et la pince supprimée.

#### D - LA TABLE ANTI-VIBRATION SUPPORTANT LE MONTAGE

Les surfaces liquides étudiées sont très sensibles aux vibrations, surtout lorsque la viscosité du liquide est faible. Les vibrations produisent des ondes de grandes longueurs d'onde à l'interface, la direction de la réflexion spéculaire et par suite le vecteur d'onde  $\vec{q}$  sont alors mal définis. Nous avons donc dû isoler le montage expérimental des vibrations du bâtiment et pour cela, nous l'avons construit sur une lourde table posée sur des chambres à air et ceci dans



5 mS t

Courant photoélectrique

Diffusion par la  
surface de l'éther

$T=23^{\circ}\text{C}$   $q=180\text{cm}^{-1}$

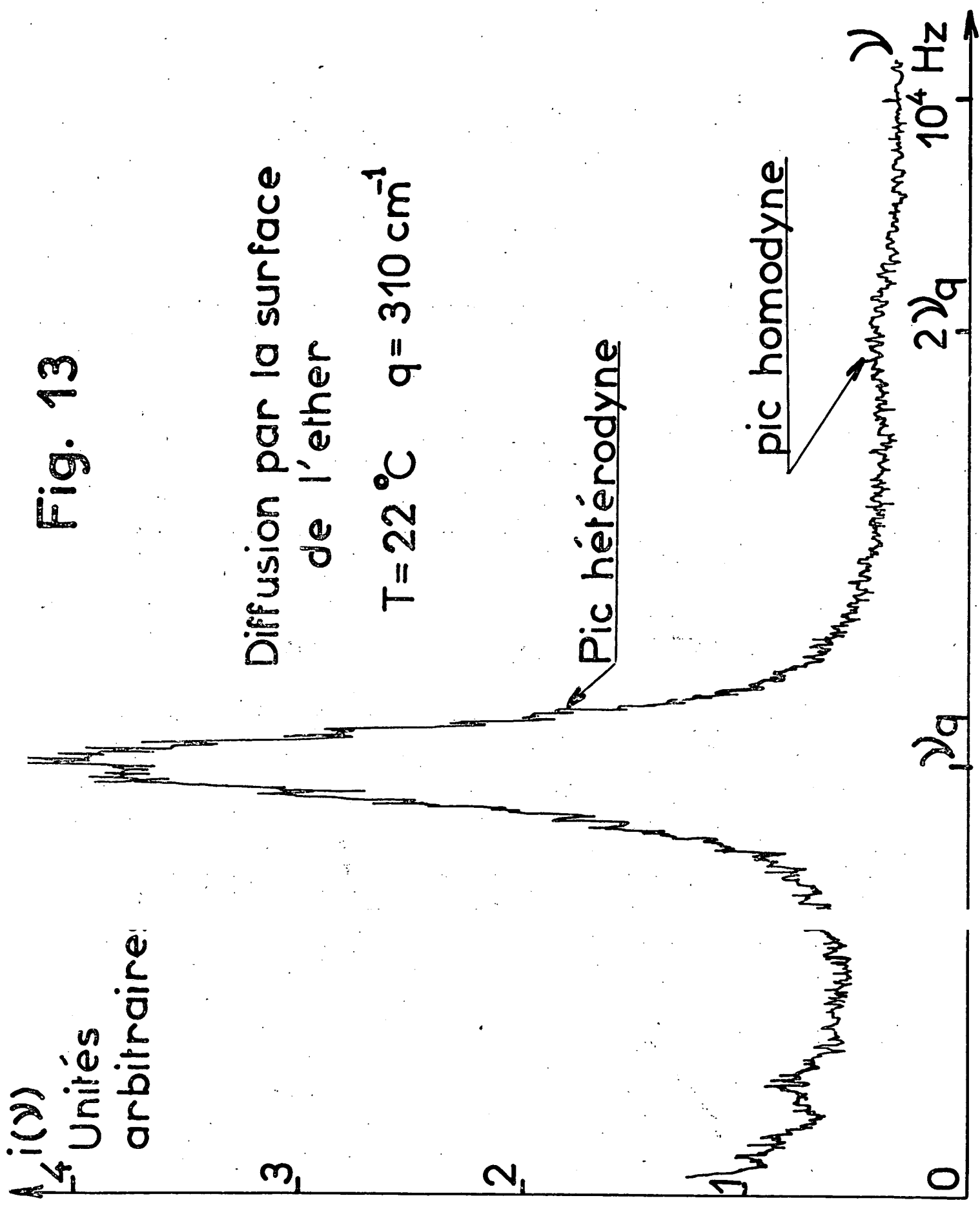
Fig. 12



Fig. 13

Diffusion par la surface  
de l'éther

$T = 22^\circ\text{C}$   $q = 310\text{ cm}^{-1}$



une salle dont le sol est très stable car il est en béton et repose directement sur la terre. Nous allons examiner les conditions nécessaires à un bon isolement contre les vibrations. Supposons d'abord que la table de masse  $M$  repose sur une seule chambre à air de volume  $V_0$  et de hauteur  $z_0$  à l'équilibre. Si  $S$  est la surface de la chambre (figure 14 a),  $P_0$  la pression d'air :

$$P_0 \times S = M \times g$$

Si nous écartons la masse  $M$  de son équilibre d'une quantité  $\Delta z = (z - z_0)$  la force qui tend à la ramener à l'équilibre est :  $\Delta P \times S = (P - P_0) S$ . Les mouvements de la table sont lents, la variation de pression de l'air est isotherme ; la condition (pression x volume) = constante, entraîne :

$$(p - p_0) S = - \frac{\Delta z}{z_0} P_0 S = - \frac{\Delta z}{z_0} Mg$$

Le mouvement de la table est amorti par une force de frottement  $f$ . Si nous imposons une force externe sinusoïdale, elle prend un mouvement décrit par l'équation :

$$M \frac{d^2}{dt^2} \Delta z + f \frac{d}{dt} \Delta z + \Delta z \frac{Mg}{z_0} = F_0 e^{i\omega t}$$

C'est un mouvement sinusoïdal d'amplitude  $\Delta z_0$  et de fréquence  $\omega$

$$(58) \quad \Delta z_0 = \frac{F_0}{\sqrt{4M^2(\omega^2 - \frac{g}{z_0})^2 + f^2\omega^2}}$$

On peut remarquer que la fréquence propre de ce système est  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{z_0}}$  soit environ 1,5 Hz si  $z_0 \approx 10$  cm. Cette formule permet de conclure que l'isolement contre les vibrations est d'autant meilleur que

1) La masse  $M$  de la table est élevée (nous avons choisi  $M \approx 1$  tonne).

2) La hauteur d'air  $z_0$  dans la chambre à air est grande (celle-ci peut être augmentée, tout en conservant une hauteur au dessus du sol raisonnable, en reliant la chambre à air à un réservoir d'air de grande capacité.

Nous avons supposé jusqu'ici qu'il n'y avait qu'une seule chambre à air. En fait la table repose sur un ensemble de chambres à air, ce qui ne modifie en rien le raisonnement précédent en ce qui concerne les mouvements verticaux, mais on doit tenir compte des mouvements d'oscillation autour du centre de gravité qui sont aussi possibles. Supposons par exemple qu'elle repose sur deux chambres à air, distantes de  $2X_0$ , chacune de surface  $\frac{S}{2}$ , de hauteur  $z_0$  (figure 14 b). Le moment d'inertie de la table est  $I$ . Si nous imposons un mouvement extérieur sinusoïdal de rotation l'équation du mouvement est :

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + f' \frac{d\theta}{dt} + \frac{X_0^2 P_0 S}{z_0} \theta = C_0 e^{i\omega t}$$

L'amplitude  $\theta_0$  du mouvement de fréquence  $\omega$  est :

$$(59) \quad \theta_0 = \frac{C_0}{\sqrt{(I\omega^2 - \frac{P_0 S}{z_0} X_0^2)^2 + f'^2 \omega^2}}$$

L'amplitude du mouvement est d'autant plus faible, et la table d'autant mieux isolée contre les vibrations que :

1) Le moment d'inertie est élevé et par conséquent  $M$  grand.

2) Le couple de rappel  $\frac{P_0 S}{z_0} X_0^2$  est faible. Ceci peut être obtenu en augmen-

tant la hauteur d'air  $z_0$  mais surtout en reliant entre elles les chambres à air. Avec nos hypothèses le couple devient alors nul. En réalité la surface  $S$  d'une chambre n'est pas constante et il reste un faible couple correspondant à l'augmentation  $\Delta S$  de la surface de la chambre lorsqu'on l'écrase. Pour une oscillation d'amplitude fixée, la variation relative de surface  $\Delta S/S$  (et par suite le couple de rappel) est d'autant plus faible que la chambre à air est peu gonflée. D'autre part, l'air qui s'écoule dans le tuyau de caoutchouc reliant les deux chambres subit une perte d'énergie par frottement qui accroît le coefficient de frottement  $f'$ .

La table que nous avons utilisée a une masse d'une tonne environ et repose sur sept chambres à air de 10 cm d'épaisseur reliées entre elles par un tube de caoutchouc de 8 mm de diamètre intérieur.

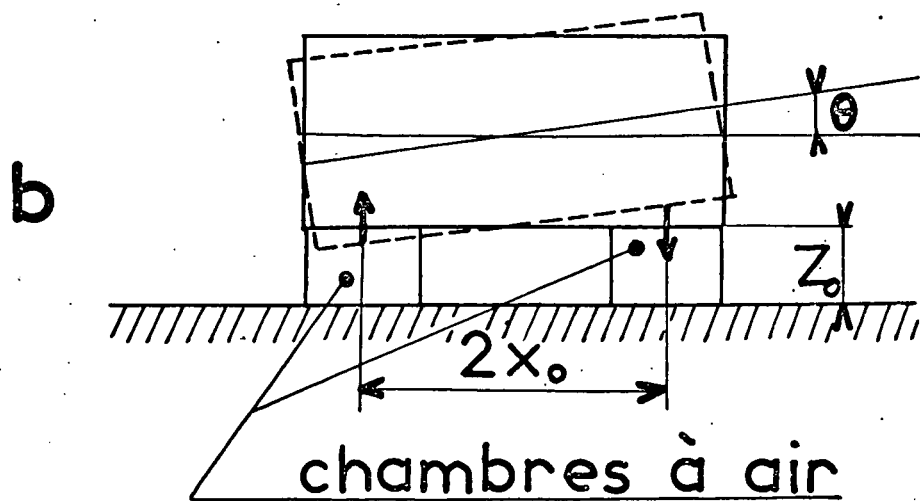
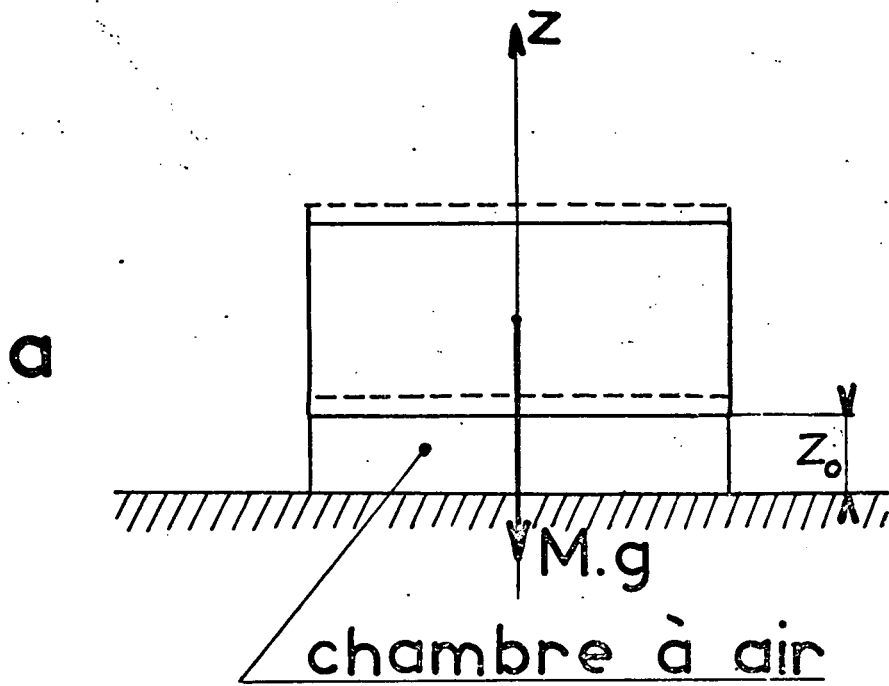


Fig. 14

## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA SURFACE LIBRE DE DIVERS LIQUIDES

L'étude spectrale de la lumière diffusée par les fluctuations thermiques de la surface libre d'un liquide a été faite sur un grand nombre de liquides dont les viscosités couvrent une très large zone : de  $2 \cdot 10^{-3}$  à 110 poises, si bien que nous avons exploré une très grande étendue du paramètre  $y = \frac{\alpha \rho}{4\eta^2 q}$  : de  $2 \cdot 10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^3$ .

Les spectres expérimentaux ont été comparés aux spectres théoriques prévus par la théorie thermodynamique des fluctuations développée au Chapitre I. En fait, comme il a été dit dans ce chapitre, les spectres expérimentaux ont été comparés non pas à la solution exacte, mais à la solution approchée obtenue en assimilant les fluctuations de la surface à celle d'un oscillateur harmonique ayant pour fréquences propres les solutions de l'équation de dispersion des ondes de surface. Les résultats expérimentaux obtenus sur le montage décrit au Chapitre III ne sont en effet pas assez précis pour montrer un écart systématique entre l'expérience et la théorie approchée, d'autant plus que dans la région d'amortissement critique ( $y \sim 1$ ) où cet écart devrait apparaître, nous n'avons effectué des mesures précises que pour  $0,1 < y < 0,7$ , alors que l'écart maximum se situe autour de  $y = 3$ . Les trois régimes d'amortissement ont été successivement étudiés

- 1)  $y \gg 1$  : les fluctuations de surface sont peu amorties ; elles se propagent .
- 2)  $y \ll 1$  : les fluctuations de surface s'amortissent sans se propager
- 3)  $y \sim 1$  : c'est le régime intermédiaire, la région de l'amortissement critique

Selon que l'équation de dispersion des ondes de surface :

$$(60) \quad y + (1 + S)^2 = \sqrt{1 + 2S}$$

possède deux racines réelles négatives  $S_1$  et  $S_2$  ( pour  $y < 0,145$ ) ou deux racines complexes conjuguées  $S_r \pm iS_i$  à partie réelle négative (  $y > 0,145$ ), le spectre est

donné par la formule 24 ou 25 du Chapitre I (Les modules des parties réelles et des parties imaginaires de ses solutions sont représentés sur la Figure 15).

Pour caractériser les spectres nous emploierons les paramètres suivants, plus commodes à déduire des spectres expérimentaux que les paramètres  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_r$ ,  $S_i$  :

$$S_i^{(a)} = 2\pi\tau_0 \nu' \quad \text{où } \nu' \text{ est la fréquence du maximum du spectre.}$$

$S_r^{(a)} = \pi\tau_0 \Delta\nu''$  dans laquelle  $\Delta\nu''/2 > \nu'$  est l'abscisse du point du spectre situé au delà du maximum où l'intensité tombe à la moitié de l'intensité maximum.

$$S_r^{(a)} = \pi\tau_0 \Delta\nu' \quad \text{dans laquelle } \frac{\Delta\nu'}{2} = \frac{\Delta\nu''}{2} - \nu'$$

Pour plus de clarté, les grandeurs  $\nu'$ ,  $\Delta\nu'$ ,  $\Delta\nu''$  sont représentées sur la Figure 3

D'après les équations (24) et (25) du spectre:

$$(61) \quad S_i^{(a)} = \sqrt{S_i^2 - S_r^2} \quad \text{si } S_i > S_r$$

et  $S_i^{(a)} = 0$  si  $S_i < S_r$  ou si les racines de l'équation de dispersion sont réelles .

$$(62) \quad S_r^{(a)} = \sqrt{S_i^2 - S_r^2 + 2S_i S_r} \quad \text{si } S_i > S_r ;$$

$$(62 a) \quad S_r^{(a)} = \sqrt{(S_i^2 - S_r^2) + \sqrt{2(S_i^4 + S_r^4)}} \quad \text{si } S_i < S_r$$

$$(62 b) \text{ et } S_r^{(a)} = \left[ - (S_1^2 + S_2^2) + \sqrt{(S_1^2 + S_2^2)^2 + 4(S_1 S_2)^2} \right] / 2$$

si les racines sont complexes ou réelles

De même, sur les fonctions de corrélation obtenues au corrélateur nous mesurerons  $\tau'$ , abscisse du point où la tangente à  $G_q(\tau)$ , en son point d'inflexion, coupe l'asymptote et, si  $y > 0,145$ ,  $T/4$  l'abscisse du point où  $G_q(\tau)$  coupe pour la première fois son asymptote.  $\tau'$  et  $T/4$  sont représentés sur la Figure 3. Ces deux grandeurs permettent de définir les paramètres

$$(63) \quad S_r^{(c)} = \tau_0 / \tau'$$

$$(64) \quad S_i^{(c)} = 2 \pi \tau_0 / T$$

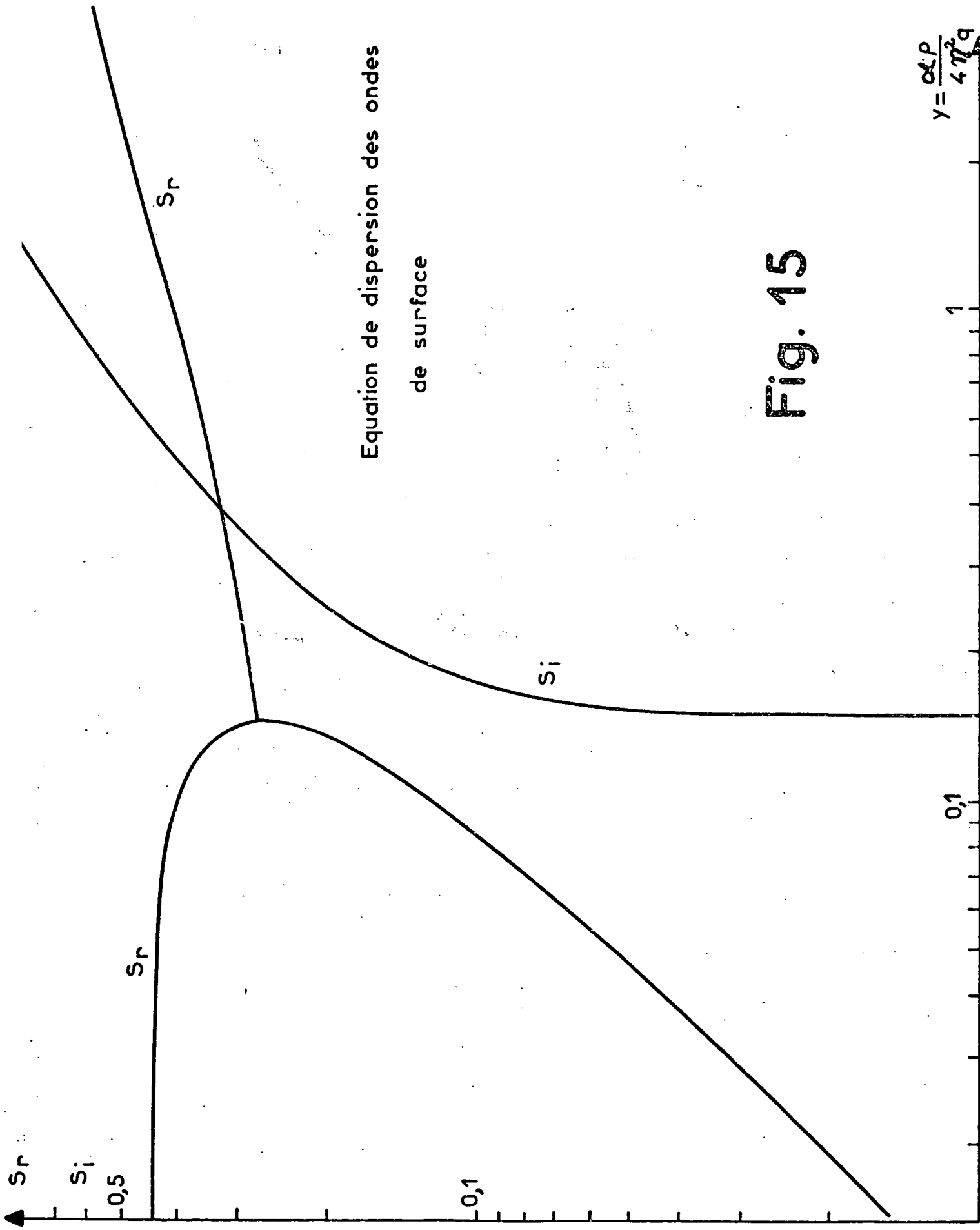


Fig. 15

$$\gamma = \frac{\alpha P}{4 \eta^2 a}$$

Ces divers paramètres en diffèrent des paramètres  $S_1, S_2, S_r, S_i$  que dans la région de l'amortissement critique.

A - ETUDE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A LA SURFACE LIBRE DE LIQUIDES PEU VISQUEUX :  
L'ETHER ET L'ALCOOL ETHYLIQUE.

Le paramètre  $\gamma$  relatif à ces deux liquides, pour des vecteurs d'ondes compris entre 180 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , utilisés au cours de nos expériences, est très supérieur à 1 ( $20 < \gamma < 100$  pour l'alcool éthylique et  $300 < \gamma < 3000$  pour l'éther). Les fluctuations de surface se propagent avec un amortissement faible :  $S_i \gg S_r$ . La fonction spectrale se simplifie :

$$(65) \quad P_q(\omega) \approx \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} S_r \tau_0 \left\{ \frac{1}{S_r^2 + (\omega\tau_0 + S_i)^2} + \frac{1}{S_r^2 + (\omega\tau_0 - S_i)^2} \right\}$$

Le spectre des fluctuations se réduit pratiquement à la superposition de deux raies de Lorentz symétriques par rapport à l'origine des fréquences et correspondants à la diffusion Stokes et antiStokes ( lorsqu'on observe le spectre du courant photo-électrique qui comprend seulement des fréquences positives, on n'observe plus qu'une raie unique qui correspond à la partie positive de  $P_q(\omega)$ . Le maximum de la raie est à la fréquence

$$v = \frac{S_i}{2\pi\tau_0}$$

et sa largeur à mi hauteur

$$\Delta v = \frac{S_r}{\pi\tau_0}$$

De l'équation de dispersion (60) on déduit :

$$(66) \quad v \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{\rho}} q^{3/2}$$

$$(67) \quad \text{et} \quad \Delta v \approx \frac{2}{\pi} \frac{\eta}{\rho} q^2$$

Sur les Figures (16) et (17) sont reproduits une des fonctions de corrélations et un des spectres expérimentaux obtenus lors de l'étude de la surface libre de l'éther, pour un vecteur d'onde de module  $q = 570 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre (Figure 17) est constitué



d'une raie à la fréquence 10.600 Hz et de largeur à mi hauteur  $\Delta\nu = 1150$  Hz. Les mêmes paramètres déduits de la fonction de corrélation ( Figure 16) sont  $\nu = 10\ 580$  Hz et en supposant la raie Lorentzienne  $\Delta\nu = 1050$  Hz . L'accord entre les deux procédés de mesure est donc excellent en ce qui concerne la mesure de la fréquence du maximum. La différence de 10% entre les deux mesures de largeur à mi hauteur s'explique aisément par les erreurs expérimentales et aussi en remarquant que cette largeur est en majeure partie d'origine instrumentale (insuffisance de résolution du spectromètre) et que la raie par conséquent n'a plus de raison d'être Lorentzienne comme il a été supposé. En effet, le montage sélectionne non pas un angle de diffusion  $\Delta\theta$ , mais un ensemble d'angles compris dans l'intervalle  $\Delta\theta \pm \frac{\delta(\Delta\theta)}{2}$  par suite du diamètre fini de la tache de diffraction du faisceau et de la largeur de fente des diaphragmes. Le spectre obtenu est donc la superposition de spectres correspondants à des vecteurs d'onde compris dans l'intervalle  $q \pm \frac{\Delta q}{2}$ . La position des maxima de ces divers spectres s'étend sur une largeur spectrale  $\delta\nu$  très supérieure dans ce cas à la largeur vraie d'un spectre dont le vecteur d'onde  $q$  serait parfaitement défini. D'après (66):

$$\delta\nu = \frac{3}{2} \nu \frac{\Delta q}{q}$$

En supposant  $\Delta q/q = 0,1$  il vient :

$$\delta\nu = 750 \text{ Hz}$$

$$\Delta\nu = 400 \text{ Hz}$$

La largeur de la raie , mesurée expérimentalement est la somme de ces deux largeurs, la largeur naturelle  $\Delta\nu$  et l'élargissement instrumental  $\delta\nu$

$$\Delta\nu + \delta\nu = 1150 \text{ Hz}$$

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus a permis de tracer la courbe de dispersion ( Figure 18) des fluctuations à la surface de l'éther pour des vecteurs d'onde  $q$  compris entre 180 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Les échelles sont logarithmiques. La droite tracée a la pente théorique 3/2 déduite de l'équation de dispersion :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{\rho}} q^{3/2}$$

On voit donc que les points expérimentaux vérifient parfaitement la loi de dispersion prévue dans le domaine de variation de  $q$  étudié. De l'ordonnée à l'origine de la droite tracée, on déduit:

$$\left(\frac{\alpha}{\rho}\right)_{\text{exp}} = 24 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{s}^2$$

Les mesures conventionnelles statiques de ces paramètres  $\alpha$  et  $\rho$  (34) conduisent à prendre à 21°5 :

$$\alpha = 16,5 \text{ dynes/cm} \quad \text{et} \quad \rho = 0,712 \text{ g/cm}^3$$

Diffusion par la surface  
de l'éther  $T=22^{\circ}\text{C}$   
 $q=570\text{cm}^{-1}$

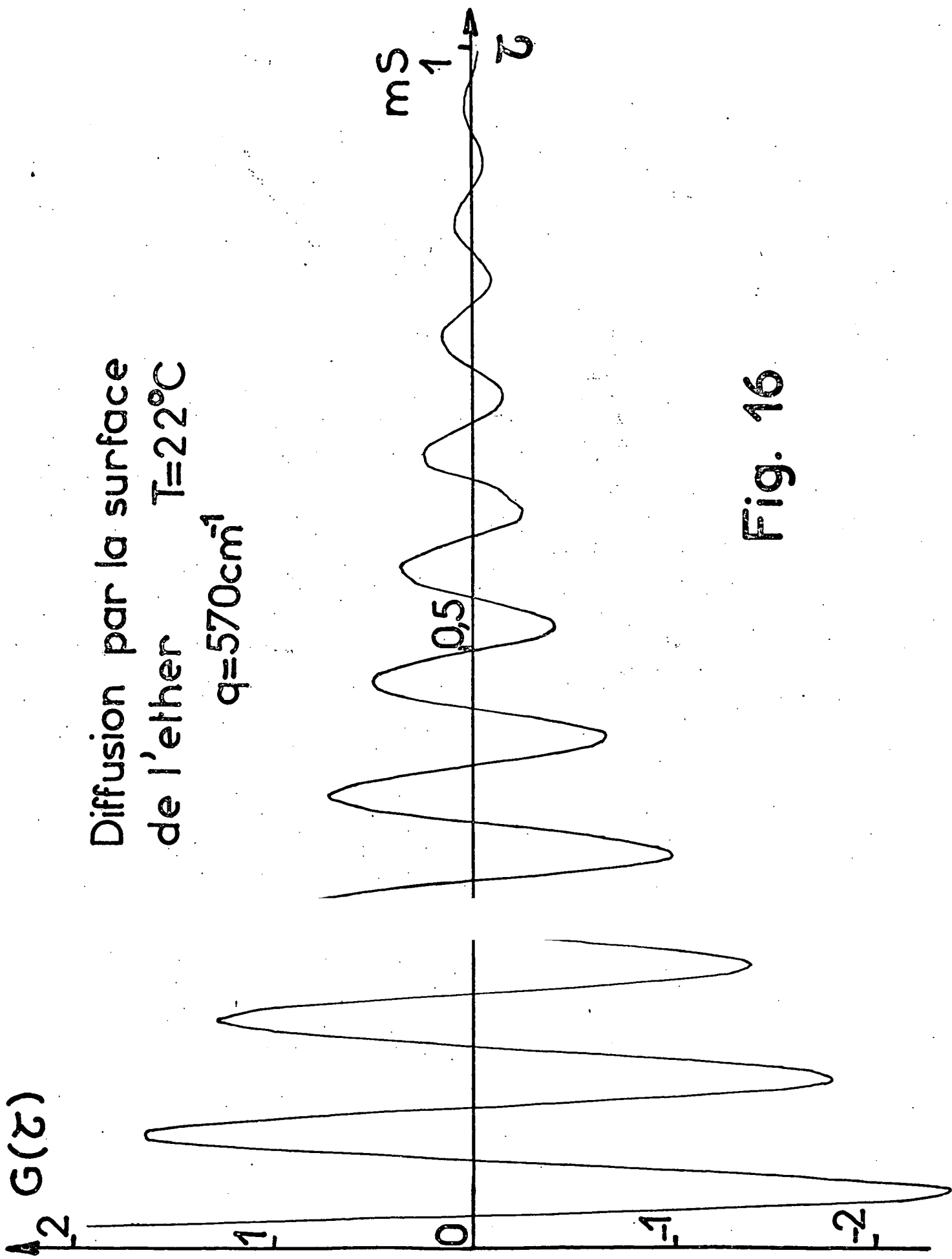
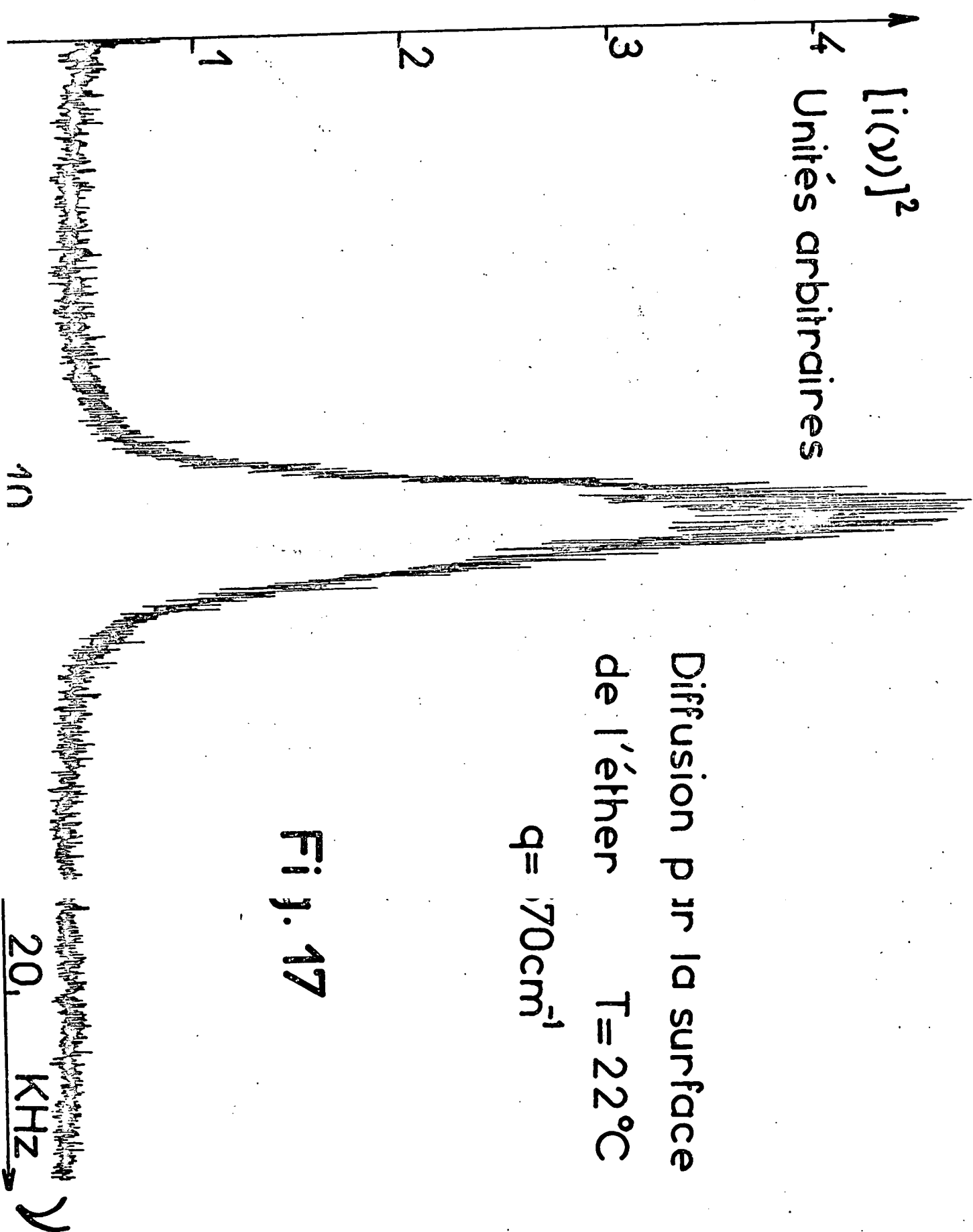


Fig. 16



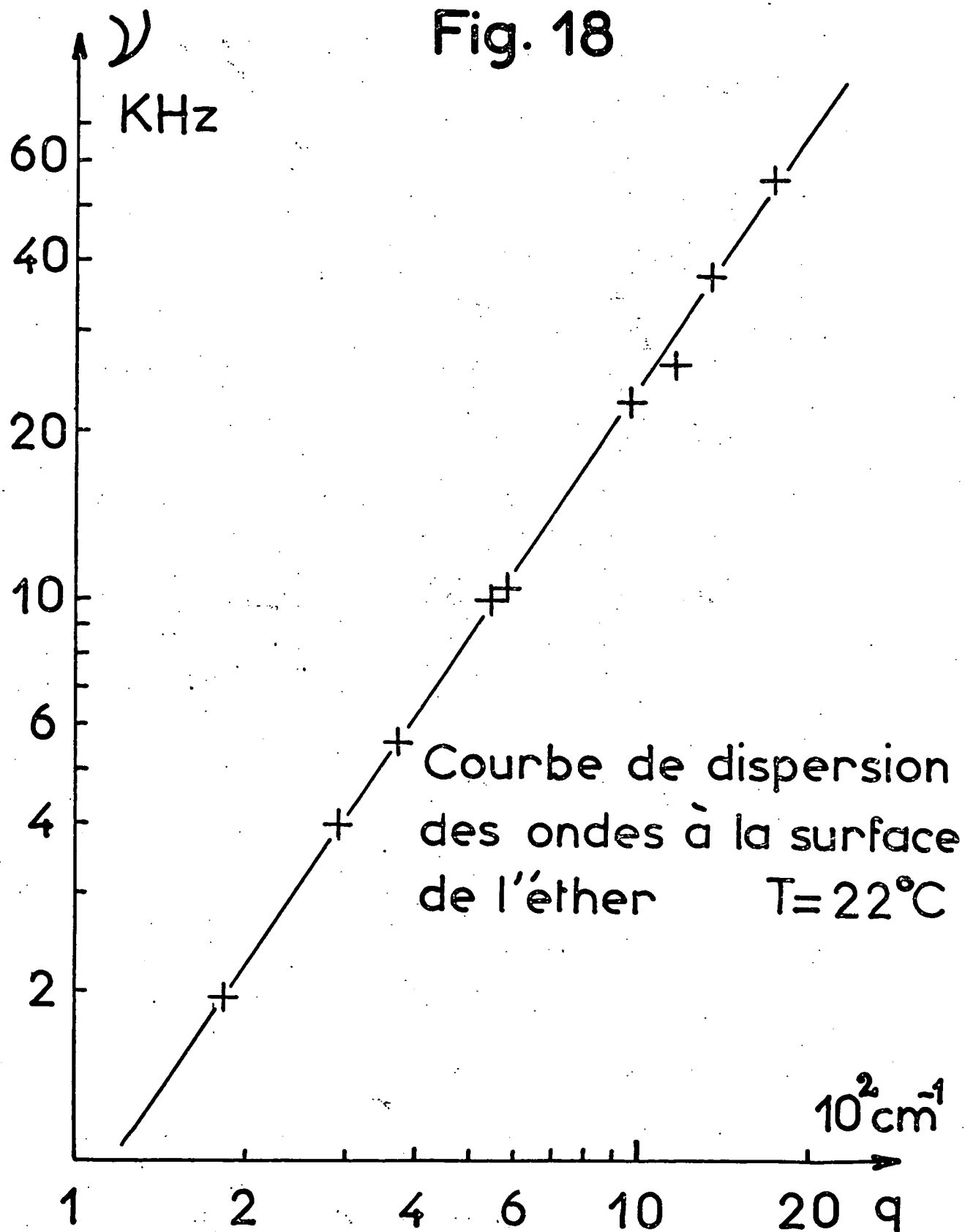
Diffusion sur la surface  
de l'éther  $T = 22^{\circ}\text{C}$

$$q = 170 \text{ cm}^{-1}$$

Fig. 17

20,  $\text{KHz}$   $\omega$

Fig. 18



Soit : 
$$\left(\frac{\alpha}{\rho}\right)_{\text{calc.}} = 23,2 \text{ cm}^3/\text{s}^2$$

L'accord ainsi obtenu est satisfaisant, d'autant plus que l'incertitude sur la valeur de  $\alpha$  est grande.

La même étude a été faite, cette fois uniquement à l'analyseur d'onde, sur la surface libre de l'alcool éthylique absolu dont la viscosité ( $\eta = 0,012$  poises) est nettement plus élevée que celle de l'éther ( $\eta = 0,002$  poises) et la tension superficielle analogue ( $\alpha = 22,5$  dynes/cm).

Deux spectres expérimentaux sont reproduits sur les Figures 19, 20 et la courbe de dispersion est tracée en échelle logarithmique sur la Figure 21.

On en déduit :

$$\frac{\alpha}{\rho}_{\text{exp}} = 28,7 \text{ cm}^3/\text{s}^2$$

tandis que la valeur obtenue à partir des mesures conventionnelles (34) est

$$\alpha = 22,5 \text{ dynes/cm}$$

$$\eta = 0,012 \text{ poises}$$

$$\left(\frac{\alpha}{\rho}\right)_{\text{calc.}} = 28,5 \text{ cm}^3/\text{s}^2$$

Les points expérimentaux se placent bien sur une droite de pente 3/2

L'amortissement des ondes à la surface de l'alcool éthylique est nettement plus élevé que celui des ondes à la surface de l'éther. Pour un vecteur d'onde  $q = 570 \text{ cm}^{-1}$  la largeur spectrale due à la mauvaise définition du vecteur d'onde  $\vec{q}$  est cette fois  $\delta\nu = 530 \text{ Hz}$  tandis que la largeur naturelle est  $\Delta\nu = 3200 \text{ Hz}$ . La largeur instrumentale est nettement plus faible que la largeur naturelle et ceci d'autant plus que le vecteur d'onde  $q$  est de module plus grand car il est alors mieux défini. Ainsi nous avons pu faire des mesures approximatives d'amortissement qui sont portées en échelle logarithmique sur la Figure 22. La droite en trait plein est la courbe théorique calculée à partir des paramètres fournis par les tables (34). Comme prévu, les résultats expérimentaux obtenus pour les petites valeurs de  $q$  sont médiocres, la résolution instrumentale est insuffisante. La précision se détériore aussi pour les grandes valeurs de  $q$  pour lesquelles les spectres obtenus sont superposés à un fond continu non plat (Figure 20) ce qui rend difficile la détermination de la largeur à mi hauteur.

L'ensemble de ces résultats est porté en échelle logarithmique sur la courbe de dispersion en coordonnées réduites de la Figure 23. La valeur de  $\tau_0$  et de  $\gamma$  ont été calculées à partir des valeurs numériques données par les tables et indiquées ci-dessus.

B - ETUDE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A LA SURFACE LIBRE D'UN LIQUIDE TRES VISQUEUX :  
LE GLYCEROL

Lorsque la condition  $y \ll 1$  est satisfaite, l'équation de dispersion (60) a deux racines réelles négatives  $S_1$  et  $S_2$  telles que

$$|S_1| \ll |S_2| \quad \text{avec} \quad |S_1| \ll 1$$

La forme spectrale (24) se réduit à :

$$(68) \quad P_q(\omega) = \frac{kT}{(\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g)} 2S_1 \tau_0 \frac{1}{\omega^2 \tau_0^2 + S_1^2}$$

C'est à dire à une raie Lorentzienne de largeur  $\Delta\nu = \frac{1}{\pi} \frac{S_1}{\tau_0}$  et centrée à la fréquence  $\nu = 0$

De l'équation de dispersion (60) on tire la valeur de la racine  $S_1$  (qui est la racine négative de plus petit module) et on obtient :

$$(69) \quad \Delta\nu = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{2\eta} q$$

La fonction de corrélation (26) se réduit à :

$$G_q(\tau) = \frac{kT}{\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g} e^{S_1 \left| \frac{\tau}{\tau_0} \right|}$$

Soit :

$$(70) \quad G_q(\tau) = \frac{k T}{\alpha q^2 + \Delta\rho \cdot g} e^{-\pi \Delta\nu \tau}$$

Le spectre expérimental est en fait la superposition de tous les spectres correspondant à un vecteur d'onde compris entre  $q - \frac{\Delta q}{2}$  et  $q + \frac{\Delta q}{2}$ , mais comme tous ces spectres sont centrés à la fréquence zéro, l'élargissement instrumental qui en résulte est très faible ( inférieur à 3%). D'autre part la résolution de l'analyseur d'onde et celle du corrélateur sont suffisantes pour ne produire aucun élargissement appréciable du spectre et aucune déformation de la fonction de corrélation.

Pour l'étude expérimentale nous avons choisi le glycérol qui satisfait bien la condition  $y \ll 1$  et nous l'avons étudié à deux températures différentes : la température ambiante  $21,5^\circ\text{C}$  ( $1,5 \cdot 10^{-4} < y < 1,5 \cdot 10^{-3}$ ) et la température de la glace fondante  $0^\circ\text{C}$  ( $7 \cdot 10^{-7} < y < 5 \cdot 10^{-6}$ ).

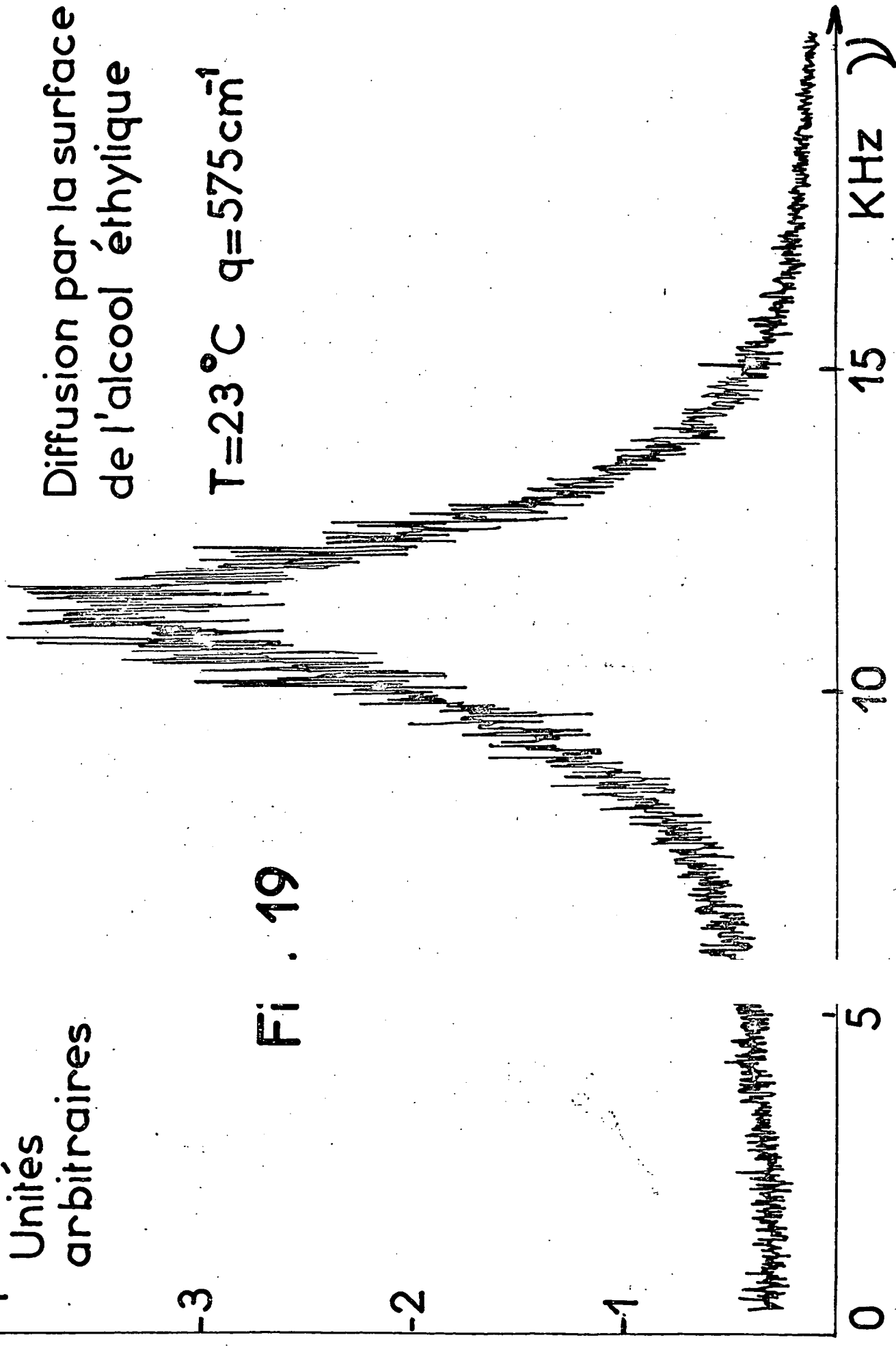
$A [i(\omega)]^2$

Unités  
arbitraires

Diffusion par la surface  
de l'alcool éthylique

$T=23^\circ\text{C}$   $q=575\text{cm}^{-1}$

Fi . 19



$I(\omega)^2$   
Unités arbitraires

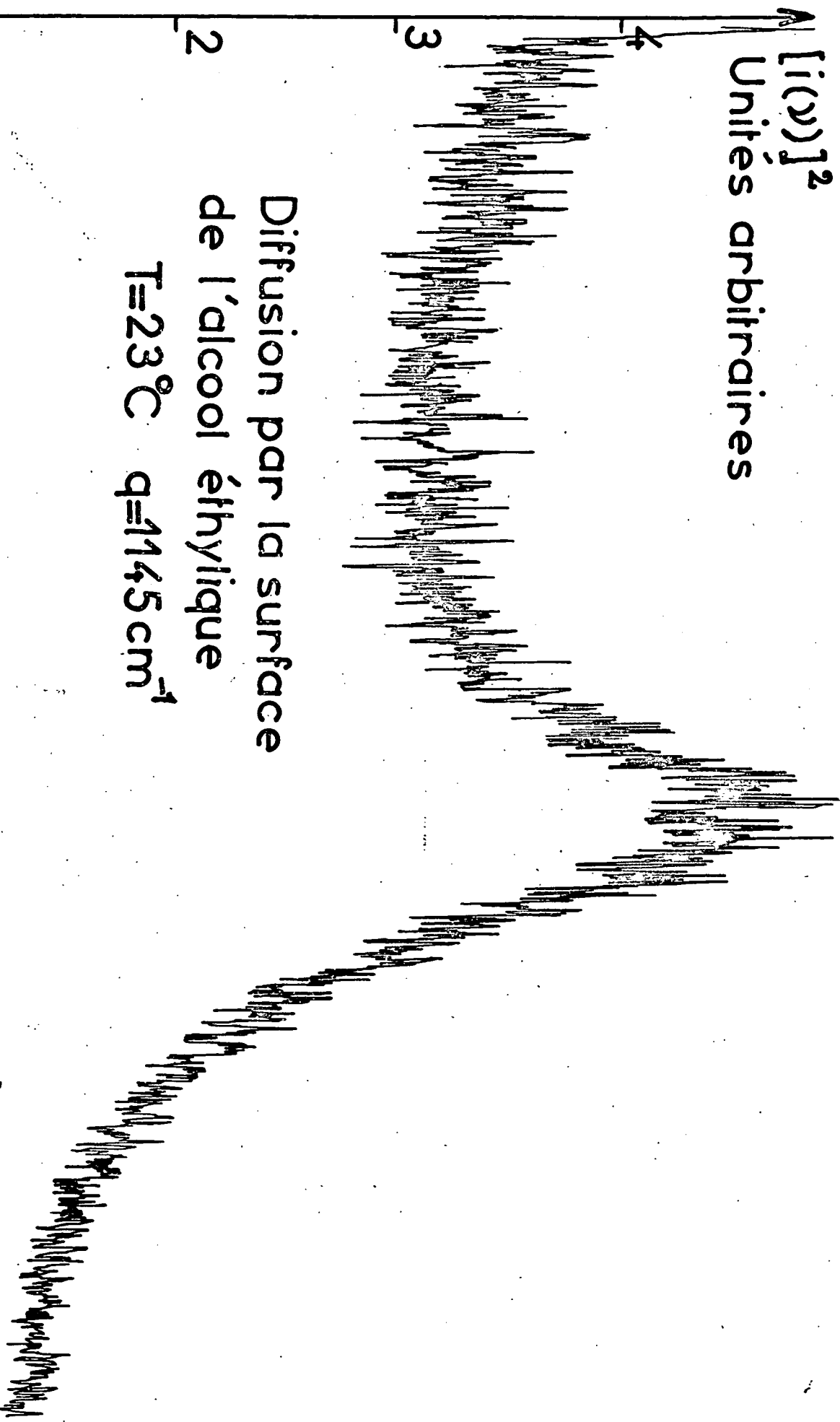


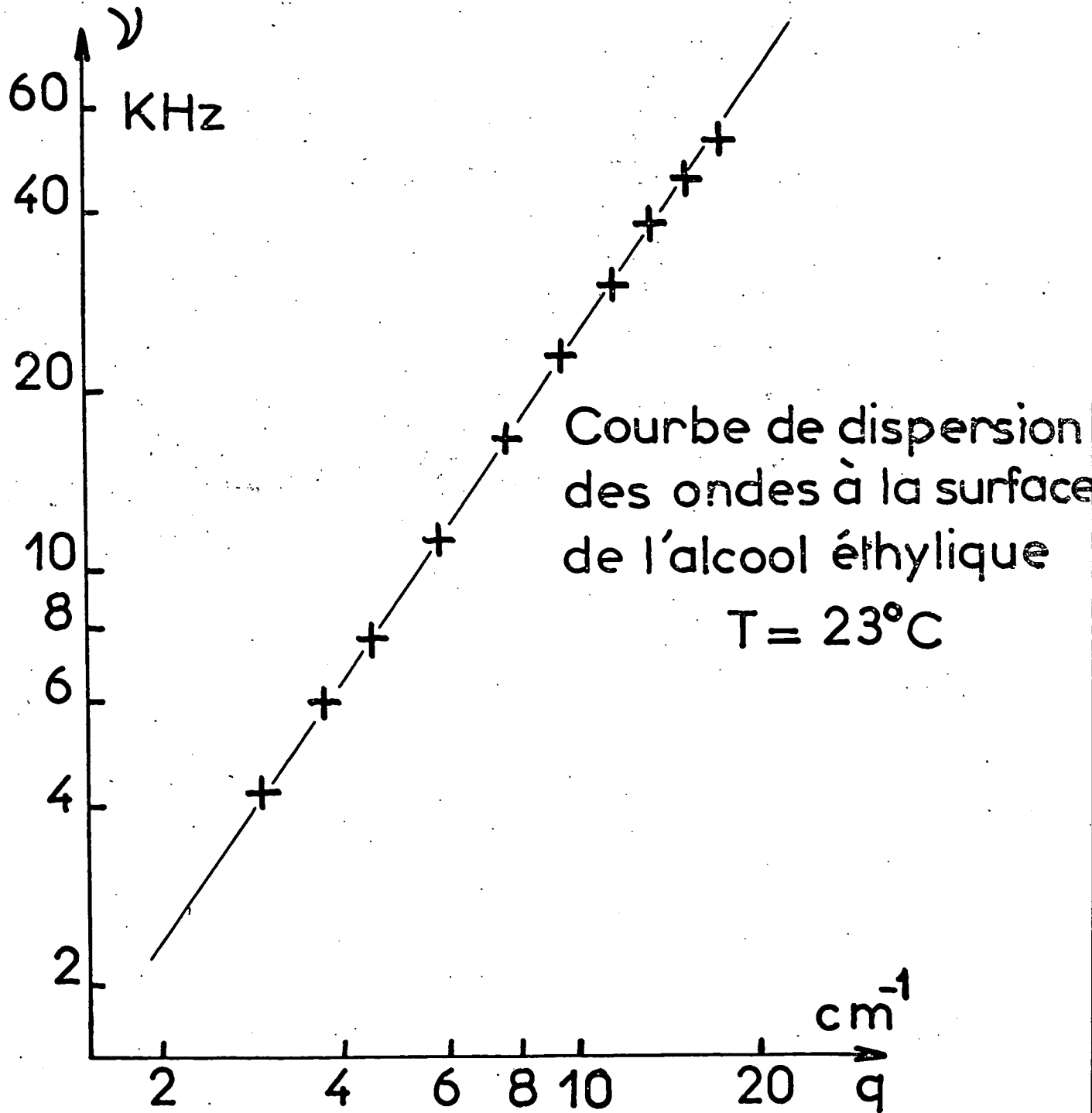
Fig. 20

KHZ

50  $\mu$



Fig. 21



Amortissement des  
ondes de surface  
Alcool éthylique  
 $T=23^{\circ}\text{C}$

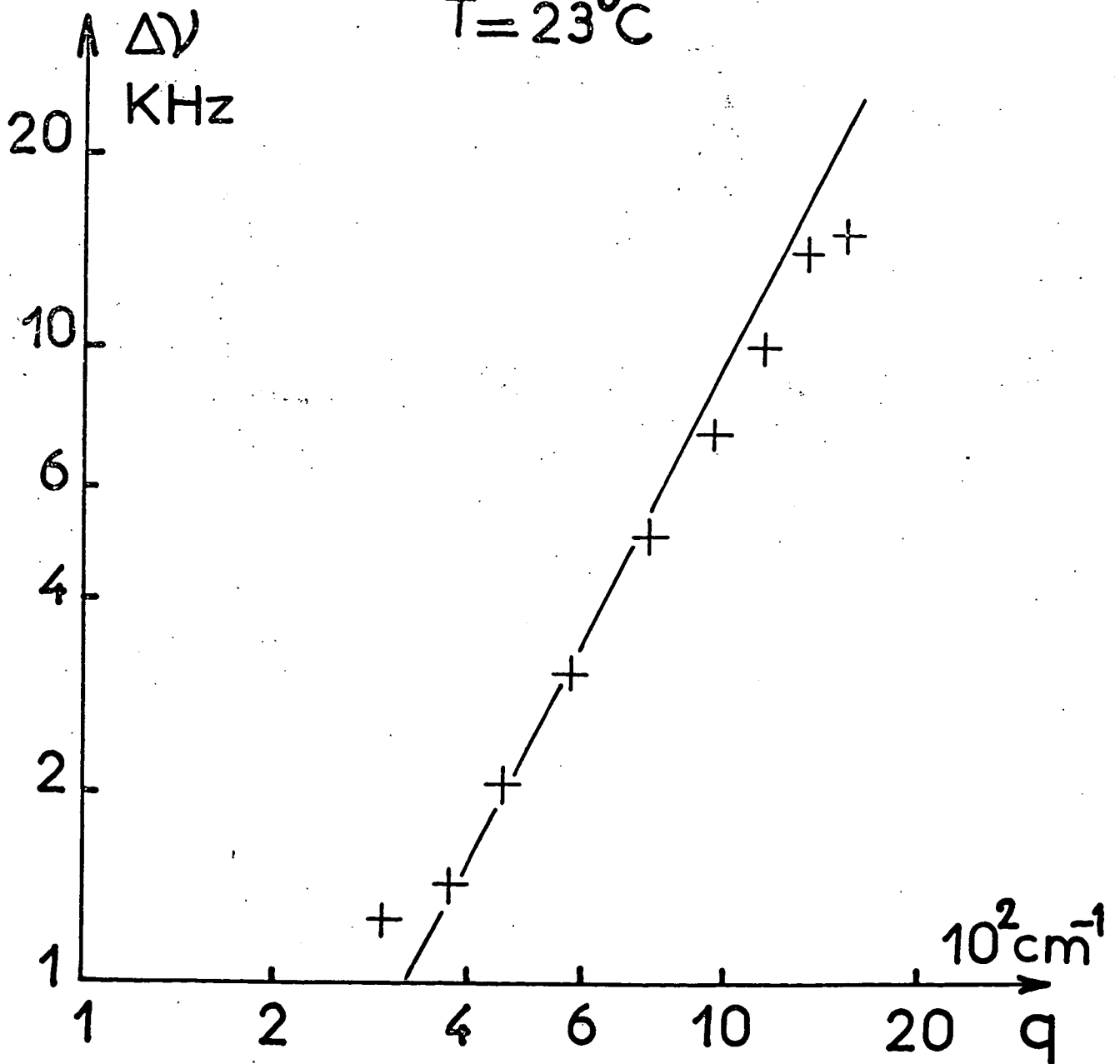


Fig. 22

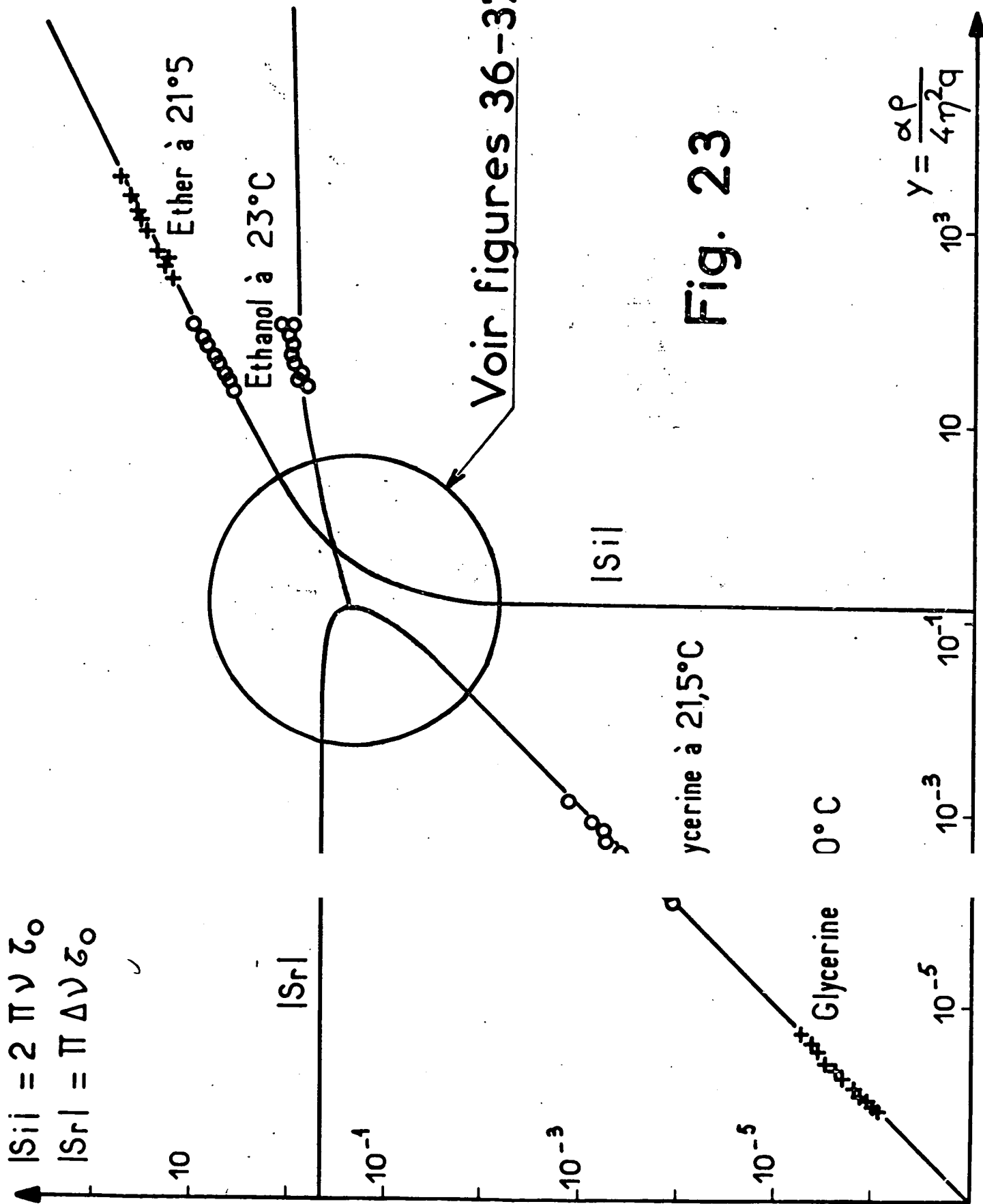


Fig. 23

$$\gamma = \frac{\alpha \rho}{4 \eta^2 q}$$

Les Figures 24 et 25 représentent un spectre obtenu pour  $T = 21,5^{\circ}\text{C}$  et  $q = 390 \text{ cm}^{-1}$  et la fonction de corrélation correspondante. Nous avons vérifié que le spectre obtenu est bien Lorentzien (La courbe en trait plein tracée sur la courbe expérimentale est Lorentzienne) et que la fonction de corrélation est une exponentielle. Au voisinage immédiat de la fréquence zéro il apparaît sur le spectre un pic très prononcé soit positif soit négatif qui provient du fonctionnement de l'analyseur d'onde. La largeur à mi hauteur du spectre est  $\Delta\nu = 404 \text{ Hz}$  tandis que la constante de temps de l'exponentielle de la fonction de corrélation est  $\tau = 0,77 \text{ ms}$  ce qui correspond à un spectre de largeur  $\Delta\nu = \pi/\tau = 408 \text{ Hz}$ . L'accord entre les deux mesures est donc très satisfaisant.

Les spectres obtenus avec le glycérol à  $0^{\circ}\text{C}$  sont beaucoup plus difficiles à exploiter pour les petites valeurs du vecteur d'onde  $q$ . Leur largeur n'est que de quelques dizaines de Hertz et l'analyseur d'onde ne permet pas de les tracer au voisinage du maximum, c'est à dire autour de la fréquence zéro. Nous avons reproduit sur la Figure 26 un spectre de ce type obtenu pour un vecteur d'onde  $q = 375 \text{ cm}^{-1}$ . Sa largeur à mi hauteur n'est que  $\Delta\nu = 34 \text{ Hz}$ .

A l'aide de l'ensemble des résultats nous avons tracé sur les Figures 27 et 28 les courbes d'amortissement des ondes à la surface libre du glycérol à  $21,5^{\circ}\text{C}$  et à  $0^{\circ}\text{C}$ . La proportionnalité entre  $\Delta\nu$  et  $q$  est vérifiée de manière raisonnable. La précision des résultats pourrait être très accrue en thermostatant avec plus de précision le glycérol dont la viscosité décroît très vite avec la température. De la pente de la courbe d'amortissement des ondes à la surface du glycérol à  $21,5^{\circ}\text{C}$  on obtient :

$$\left(\frac{\alpha}{\eta}\right)_{\text{exp}} = 6,8 \pm 0,7 \text{ cm/s.}$$

La viscosité du glycérol dépend beaucoup de la température et de la quantité d'humidité qu'il a absorbé. Nous avons donc mesuré la viscosité de l'échantillon utilisé à l'aide d'un viscosimètre à tube capillaire. Ces mesures nous ont conduit à :

$$\eta = 9,4 \pm 1 \text{ poise à } 21^{\circ}\text{C}$$

Cette valeur correspond à la viscosité d'un glycérol ayant absorbé 1% d'humidité, ce qui est tout à fait raisonnable. En utilisant la valeur de  $\alpha$  mesurée de manière classique (34) on trouve :

$$\left(\frac{\alpha}{\eta}\right)_{\text{cal}} = 6,7 \pm 0,7 \text{ cm/s}$$

ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale. De même, la pente de la courbe

d'amortissement à 0°C nous conduit à la valeur :

$$\left(\frac{\alpha}{\eta}\right)_{\text{exp}} = 0,59 \pm 0,01 \text{ cm/s}$$

Nous avons obtenu la valeur de la tension superficielle à 0°C en extrapolant les valeurs de la référence 34 :

$$\alpha = 65 \text{ dynes/cm}$$

ce qui nous permet de déduire la viscosité :

$$\eta = 110 \pm 2 \text{ poises}$$

La valeur de la viscosité du glycerol anhydre à 0°C est d'après la référence ci-dessus :

$$\eta = 121 \text{ poises}$$

La différence s'explique facilement par une erreur de température de 0,5°C ou par une petite absorption d'humidité comme précédemment. Nous n'avons pas pu faire une mesure directe de viscosité à cette température.

L'ensemble de ces résultats est reporté sur la courbe de dispersion des ondes de surface en coordonnées réduites, Figure 23.

#### C - ETUDE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A LA SURFACE DE DIVERS LIQUIDES DANS LA REGION D'AMORTISSEMENT CRITIQUE $\gamma \sim 1$

L'étude des fluctuations de surface dans la région d'amortissement critique ( $\gamma \sim 1$ ) a été réalisée à l'aide de divers liquides, la variation du paramètre  $\gamma$  étant réalisée de deux manières différentes :

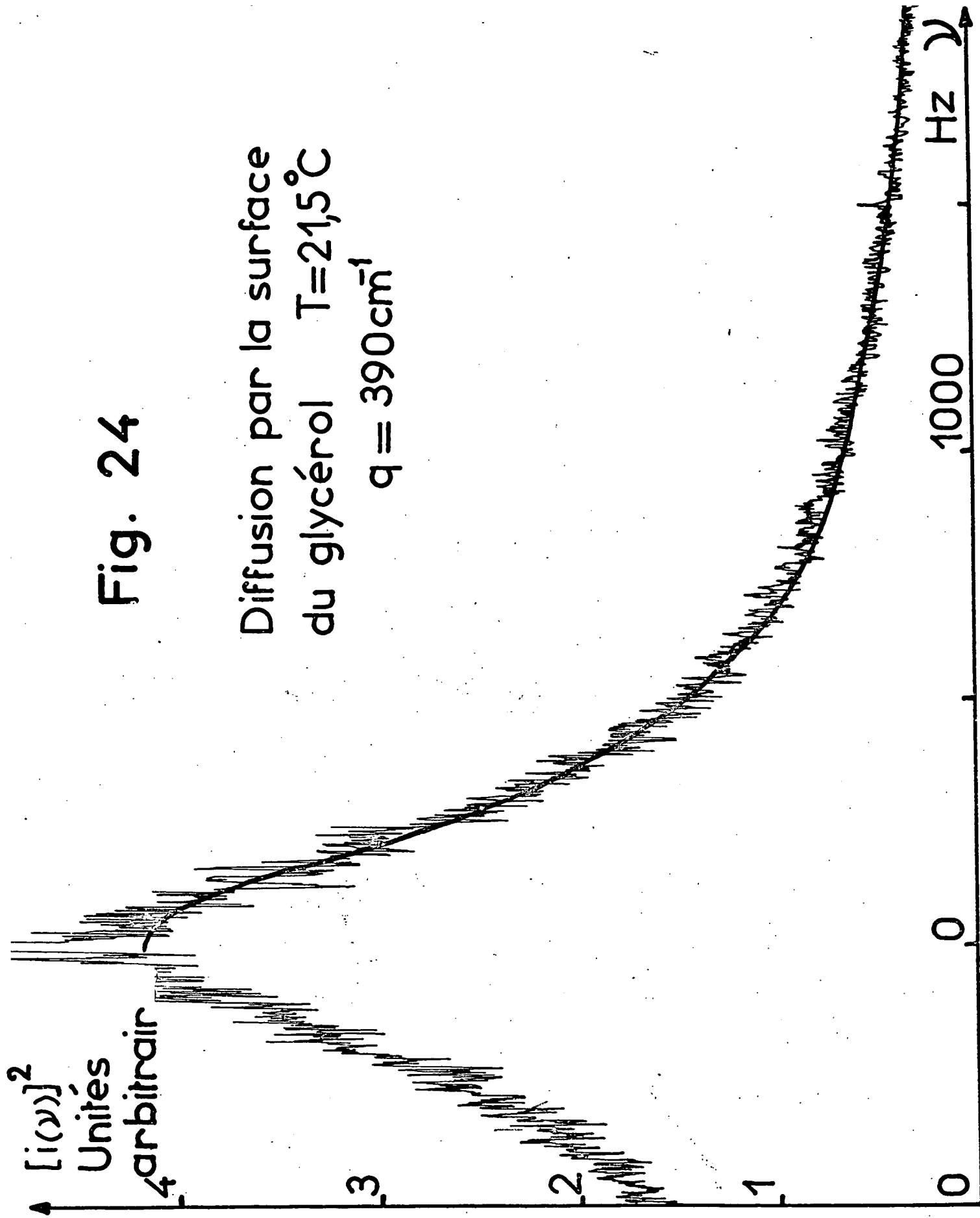
1) En changeant l'angle de diffusion, la variation de  $\gamma$  provient alors de la variation du vecteur d'onde  $q$ .

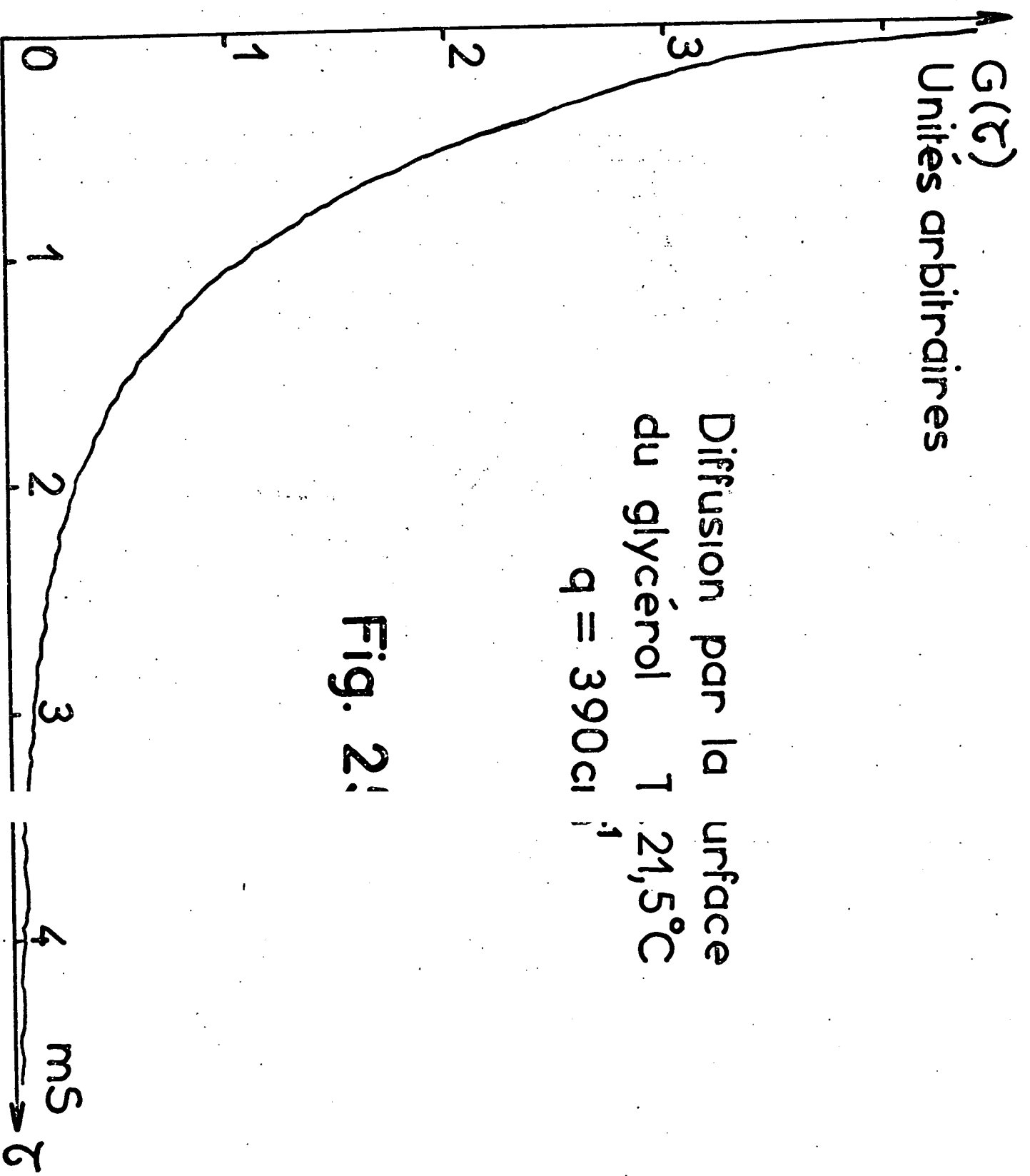
2) En changeant la viscosité, soit en variant sa température du liquide étudié, soit en changeant de liquide. Ce deuxième procédé a l'avantage de permettre le choix d'un angle de diffusion satisfaisant en ce qui concerne le rapport signal sur bruit (qui est d'autant meilleur que  $q$  est petit) et la résolution instrumentale (d'autant meilleure que  $q$  est grand).

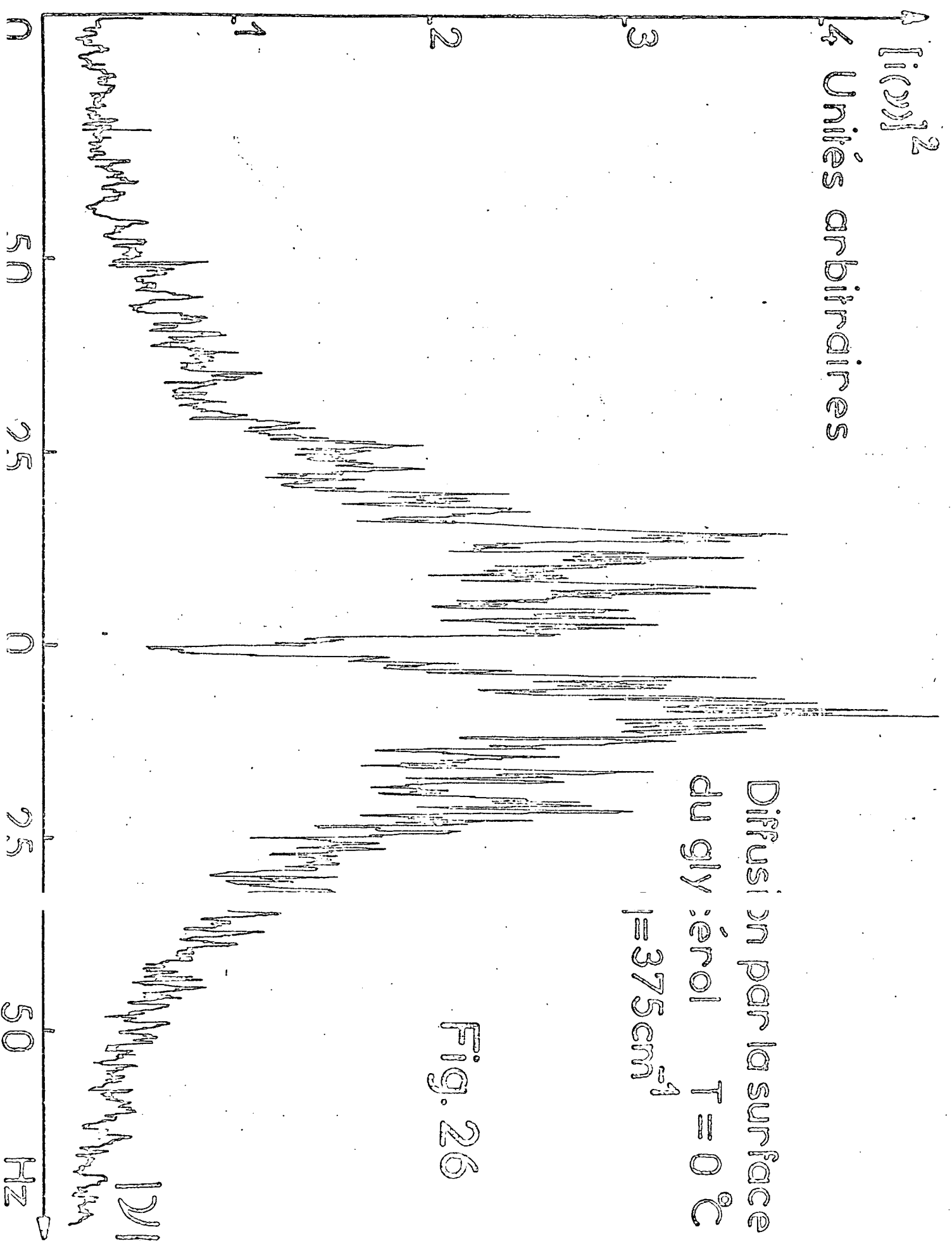
Les premières mesures ont été faites sur le glycol (17) (35) liquide très hygroscopique et dont la viscosité varie beaucoup avec la température. Il a donc fallu faire parallèlement des mesures de viscosité au viscosimètre à capillaire

Fig. 24

Diffusion par la surface  
du glycérol  $T=21,5^{\circ}\text{C}$   
 $q = 390\text{cm}^1$







Diffusion par la surface  
du glycérol  $T = 0^\circ C$   
 $\nu = 375 cm^{-1}$

Fig. 26

12/1



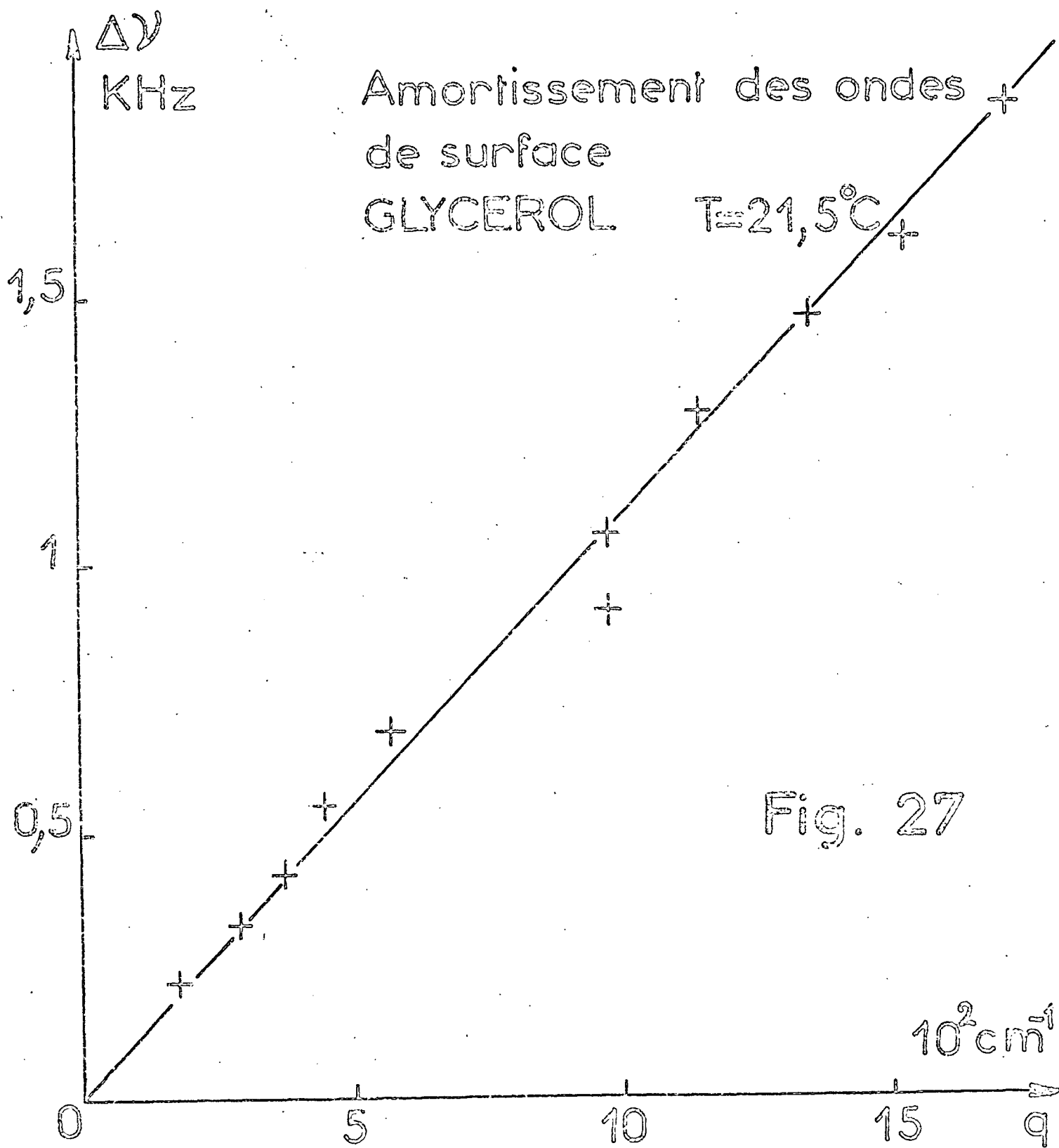
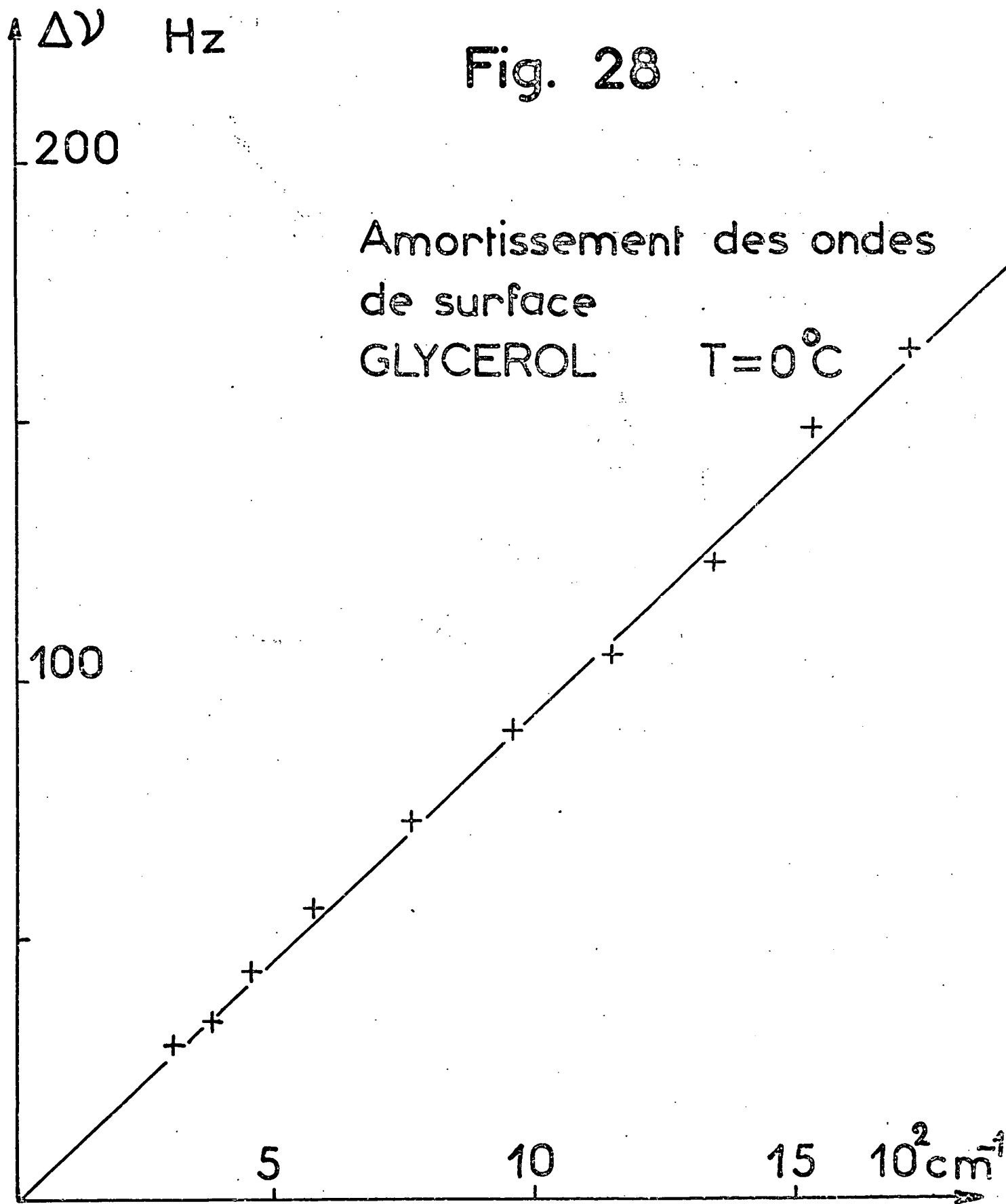


Fig. 28



sur un échantillon analogue à celui étudié et dans la même gamme de température (-10°C à +23°C).

L'ensemble des résultats est reporté sur les Figures 29 et 30. Les mesures sont assez dispersées mais compatibles avec les prévisions théoriques. ( Les courbes en traits pleins sont les courbes théoriques donnant la variation de  $S_i'$ ,  $S_r'$ , et  $S_f''$  en fonction de  $y$ ). Une étude analogue a été faite sur le cyclohexanol (35) mais uniquement à l'analyseur d'onde. Les résultats sont indiqués sur la Figure 31.

Les liquides précédents ont l'inconvénient d'être très hygroscopiques (il faut prendre de grandes précautions pour que l'échantillon sur lequel on effectue les mesures de diffusion et l'échantillon sur lequel on mesure la viscosité soient identiques) et leur viscosité varie très vite avec la température, ce qui nécessite un assez bon thermostat. D'autre part la variation de  $q$  est obtenue en changeant l'angle de diffusion ce qui ne permet pas toujours d'avoir la précision maximum. Afin d'améliorer celle-ci nous avons repris l'étude précédente sur un mélange de diméthylpolysiloxanes (36) thermostaté à 25°C ces liquides présentent plusieurs avantages.

1°) Leur viscosité varie peu avec la température ce qui élimine les erreurs dues aux fluctuations de celle-ci. D'autre part elle peut être choisie dans une très large gamme et continuellement par simple mélanges de diméthylpolysiloxanes de viscosités différentes.

2°) La tension superficielle varie peu avec la température et le mélange choisi ; elle est indiquée par le fabricant.

3°) Ces liquides ne sont pas hygroscopiques, leur viscosité est bien stable avec le temps et on peut les utiliser dans une cellule sans couvercle ce qui améliore beaucoup le rapport signal sur bruit en supprimant la lumière diffusée élastiquement par celui-ci. En effet, l'oscillateur local constitué de la lumière diffusée élastiquement par les imperfections des deux faces du couvercle de la cellule et par celles d'une des faces du fond de la cellule est beaucoup trop intense ( la diffusion élastique par la face du fond de la cellule en contact avec le liquide est négligeable car les indices du liquide et du quartz sont voisins). Le spectre des fluctuations d'intensité du laser qui se superpose au spectre à observer ( § III-B) est alors trop grand. Le fait de supprimer le couvercle de la cellule diminue l'oscillateur local et donc le spectre du bruit des fluctuations d'intensité du laser, par un facteur 3 environ.

Nous avons reproduit sur les Figures 32, 33, 34 et 35 les spectres expérimentaux et les fonctions de corrélation obtenus pour les valeurs  $y = 0,124$  ( régime aperiodique) et  $y = 0,673$  ( régime oscillant). Sur ces Figures nous avons aussi tracé les spectres et fonctions de corrélation théoriques en utilisant la théorie

approchée qui assimile les fluctuations de surface à celles d'un oscillateur harmonique. La viscosité du mélange étudié a été mesurée au viscosimètre à capillaire et nous avons adopté la tension superficielle et la densité indiquées par le fabricant. L'accord entre les prévisions théoriques et l'expérience est bon. On peut remarquer en particulier la décroissance en  $1/v^4$  sur l'aile du spectre ainsi que l'existence d'un point d'inflexion pour  $G(\tau)$  et une forme aux temps courts tout à fait compatible avec l'existence d'une tangente horizontale pour  $\tau=0$ . L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est reporté sur les courbes théoriques en coordonnées réduites des Figures 36 et 37. Là aussi l'accord est satisfaisant.

#### D - CONCLUSION

L'étude expérimentale a porté sur une variation de l'ordre de cinq ordres de grandeur du paramètre  $\gamma$  et de quatre ordres de grandeurs du paramètre  $\tau_0$ . L'accord entre les résultats expérimentaux et la théorie approchée qui assimile les fluctuations de surface à des oscillateurs harmoniques est bon. La précision des mesures sur ce montage était insuffisante pour pouvoir mettre nettement en évidence un écart systématique entre l'expérience et la théorie approchées et nécessiter l'emploi de la théorie exacte.

Par suite nous avons apporté diverses améliorations au montage : le tube du laser a été remplacé par un tube à cathode froide pour lequel les fluctuations d'intensité sont réduites ; nous avons modifié le préampli et câblé différemment la base du photomultiplicateur. De cette manière le spectre de la lumière diffusée par une source statique qui avait précédemment l'aspect d'un fond continu non plat ( voir par exemple Figure 20) s'est rapproché bien davantage d'un spectre blanc. En bénéficiant de ces améliorations et en étudiant un liquide d'indice particulièrement élevé ( ce qui augmente  $\langle i_s \rangle$  ), D. LANGEVIN est arrivée récemment à obtenir dans la zone d'amortissement  $\gamma \approx 1$  des spectres qui présentent une différence significative vis à vis du spectre théorique approché et qui sont en excellent accord avec le spectre exact ( Ref. 27 )

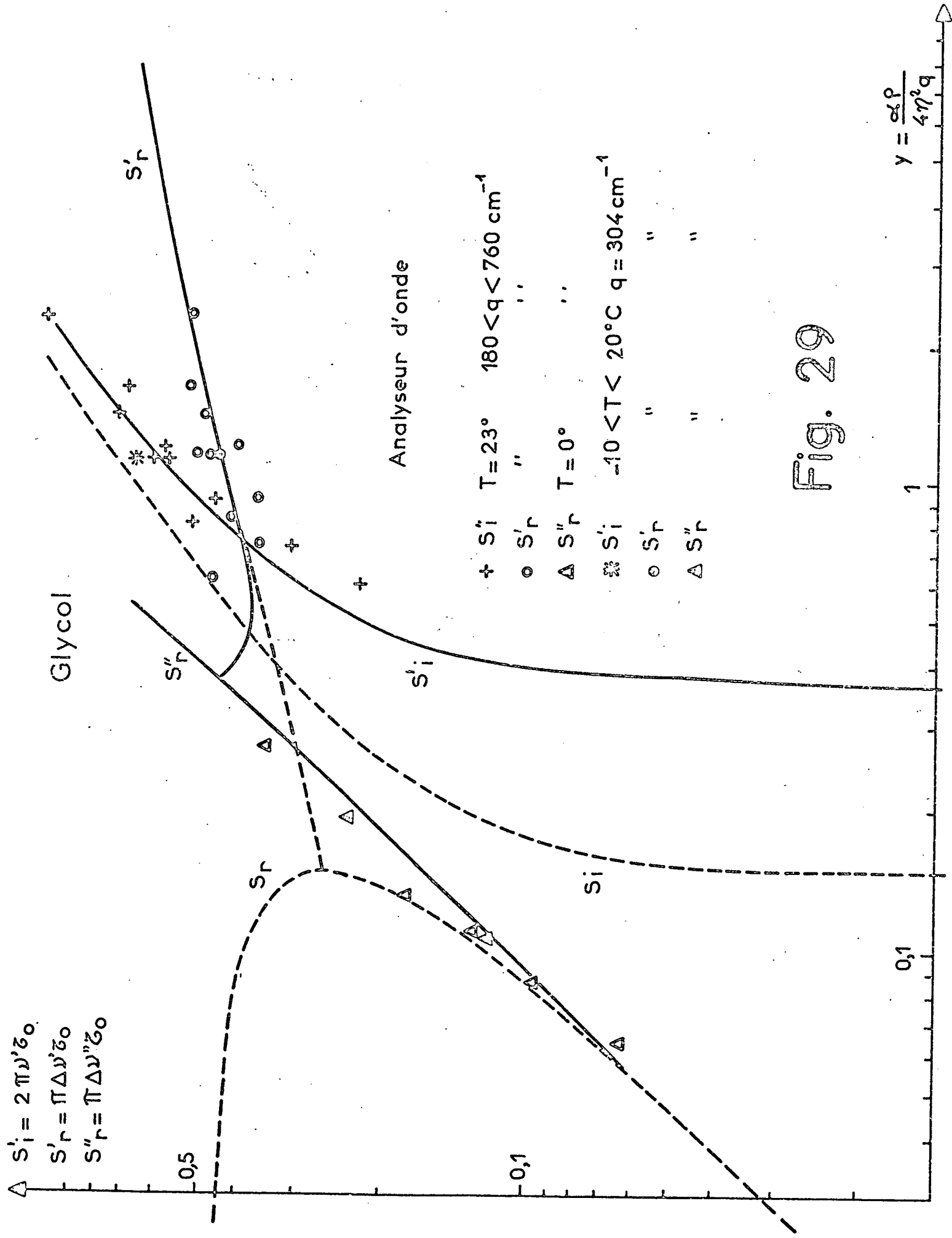


Fig. 29

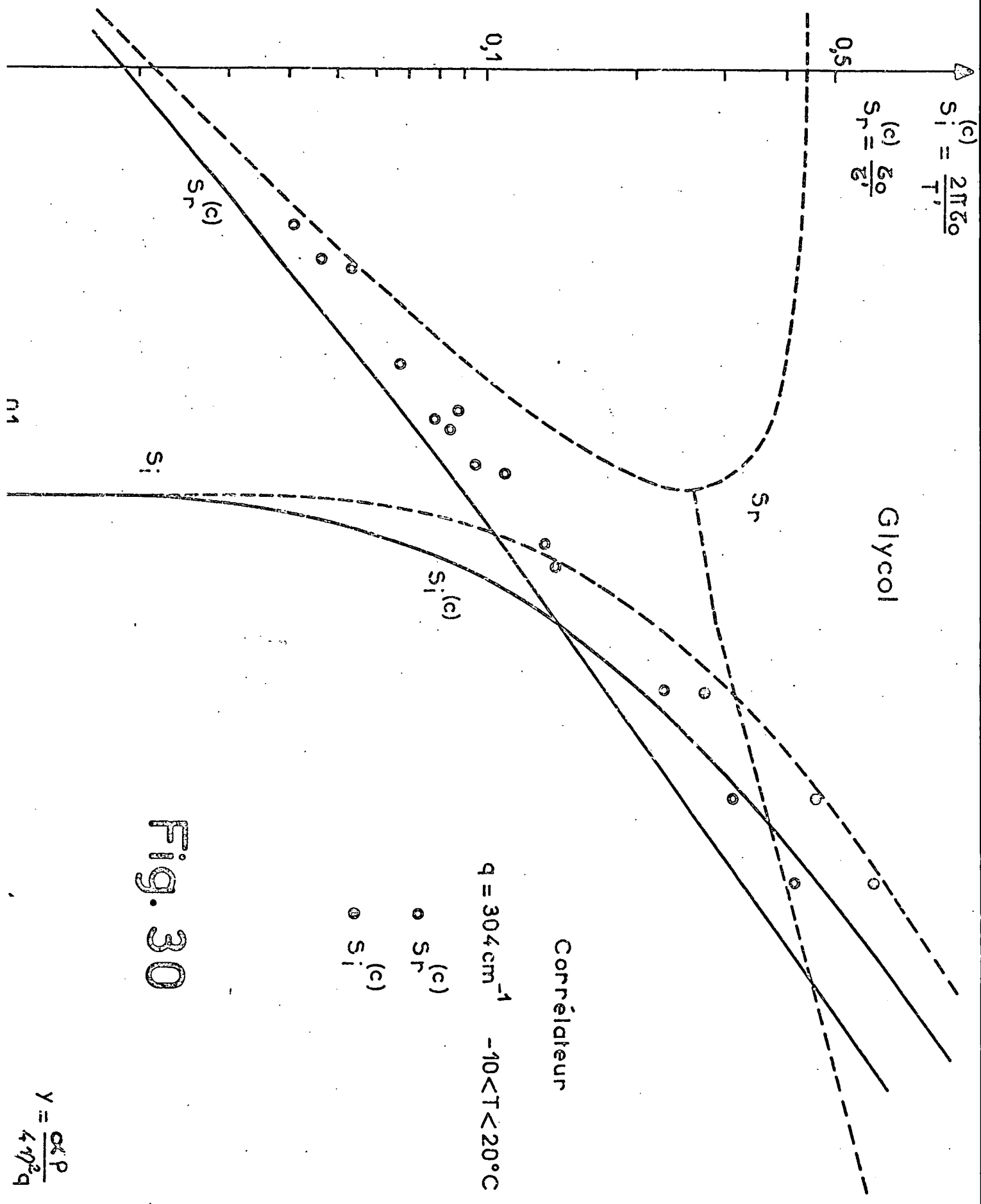


Fig. 30

$$Y = \frac{\alpha P}{4\eta^2 q}$$



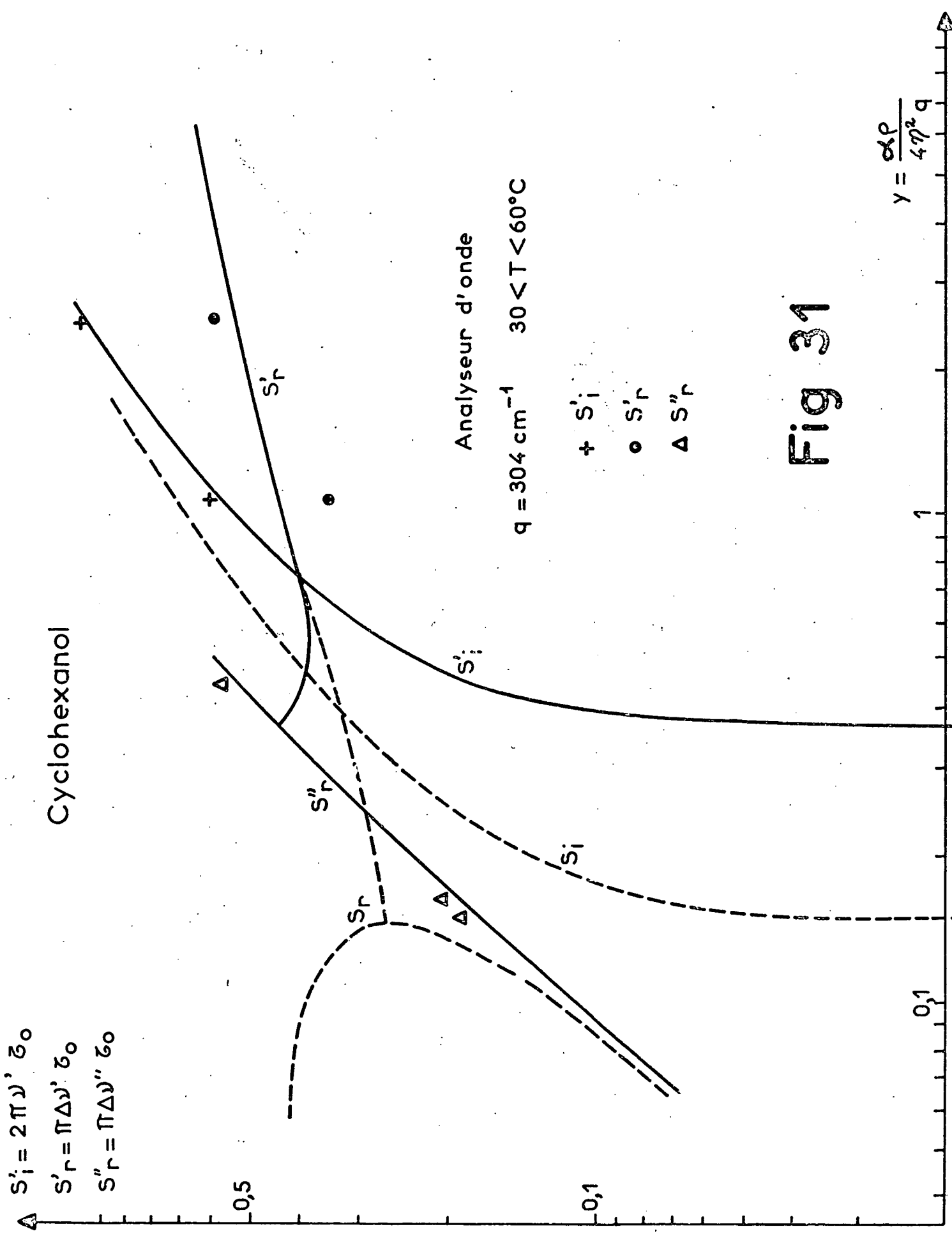


Fig 31

Unités arbitraires

Fig. 32

Etude spectrale à l'an lyseur  
de spectres  $\gamma$  : 0,124

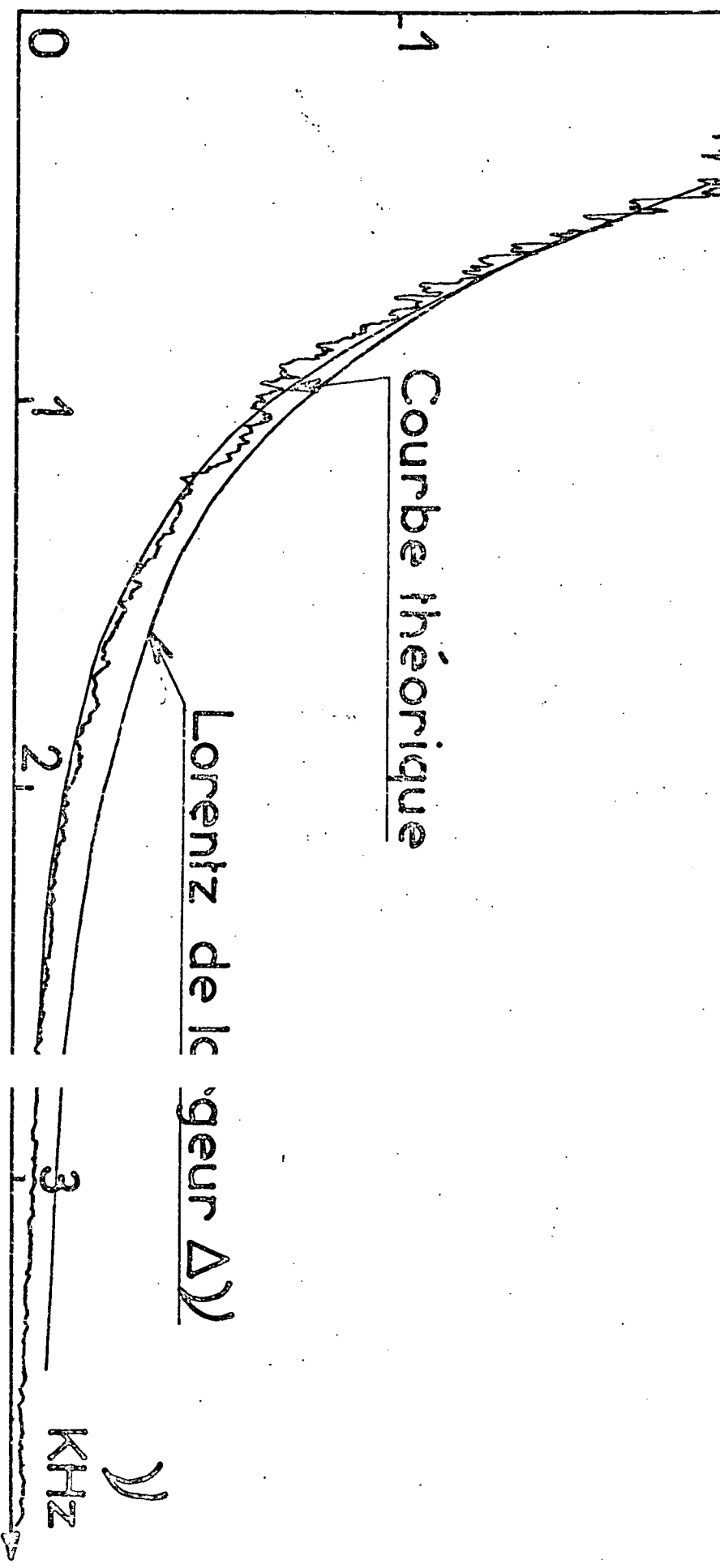
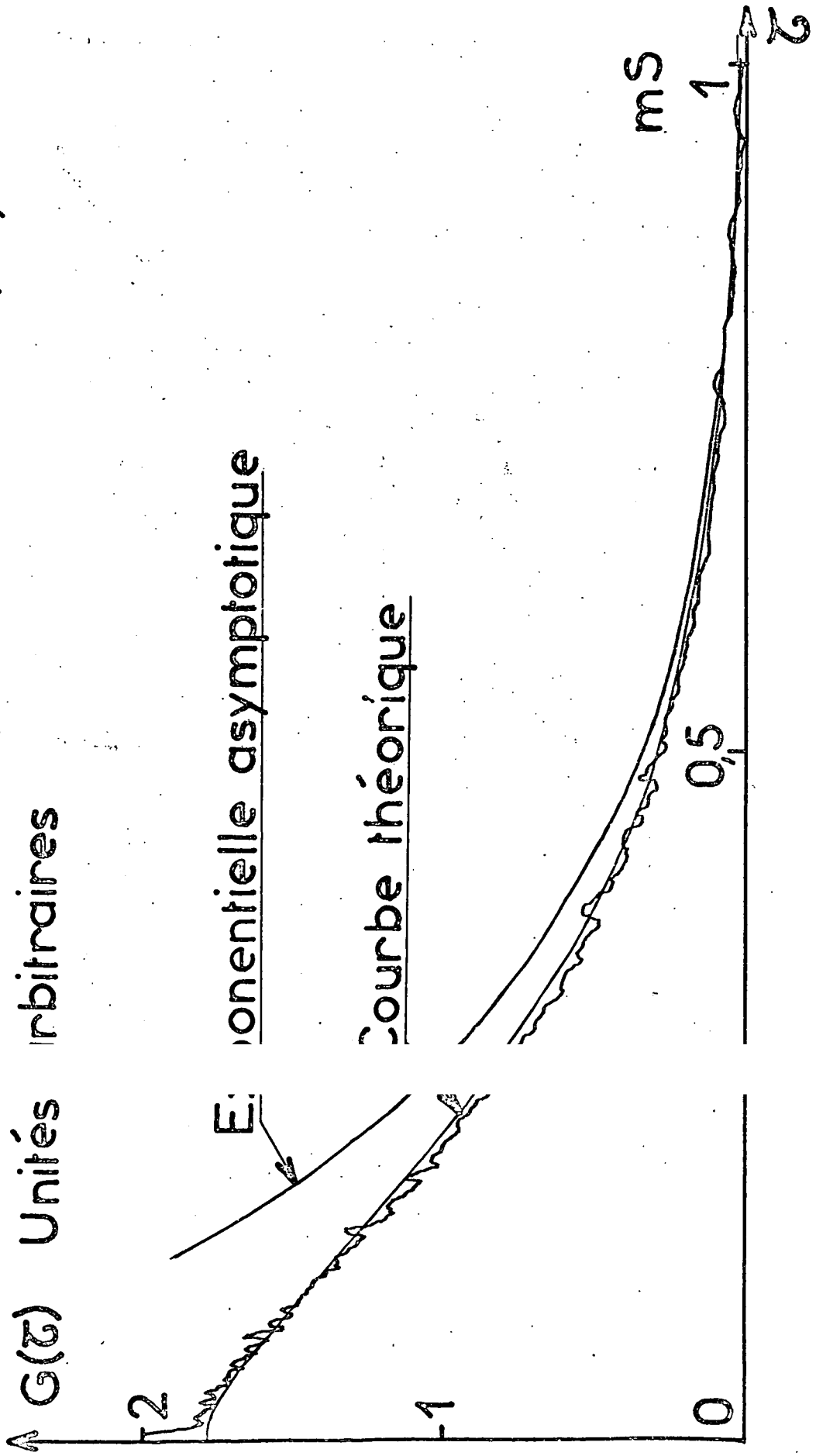




Fig. 33

Etude spectrale au  
corrélateur  $\gamma=0,124$



$|\Delta l(\omega)|^2$  unités arbitraires

Fi 34

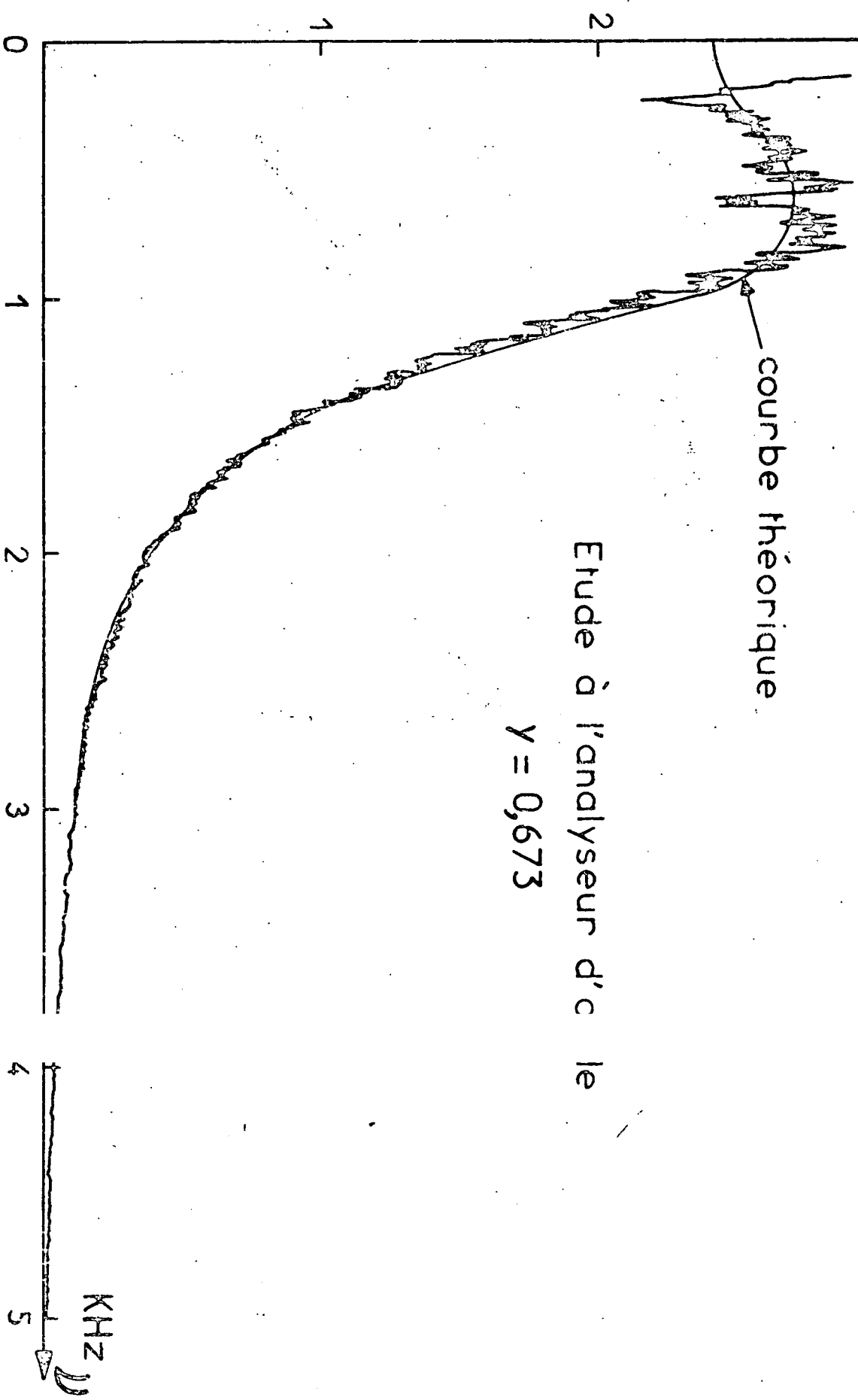
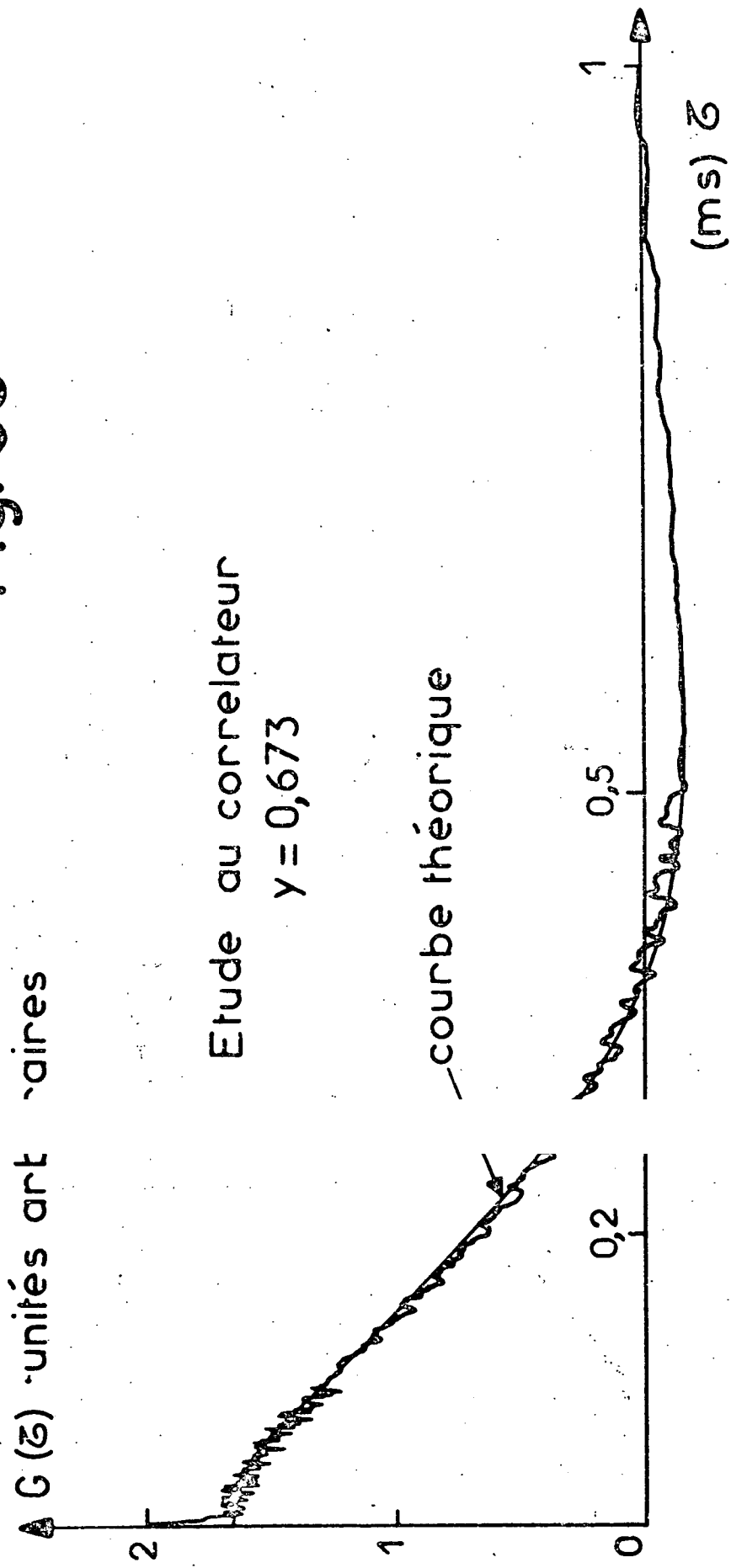
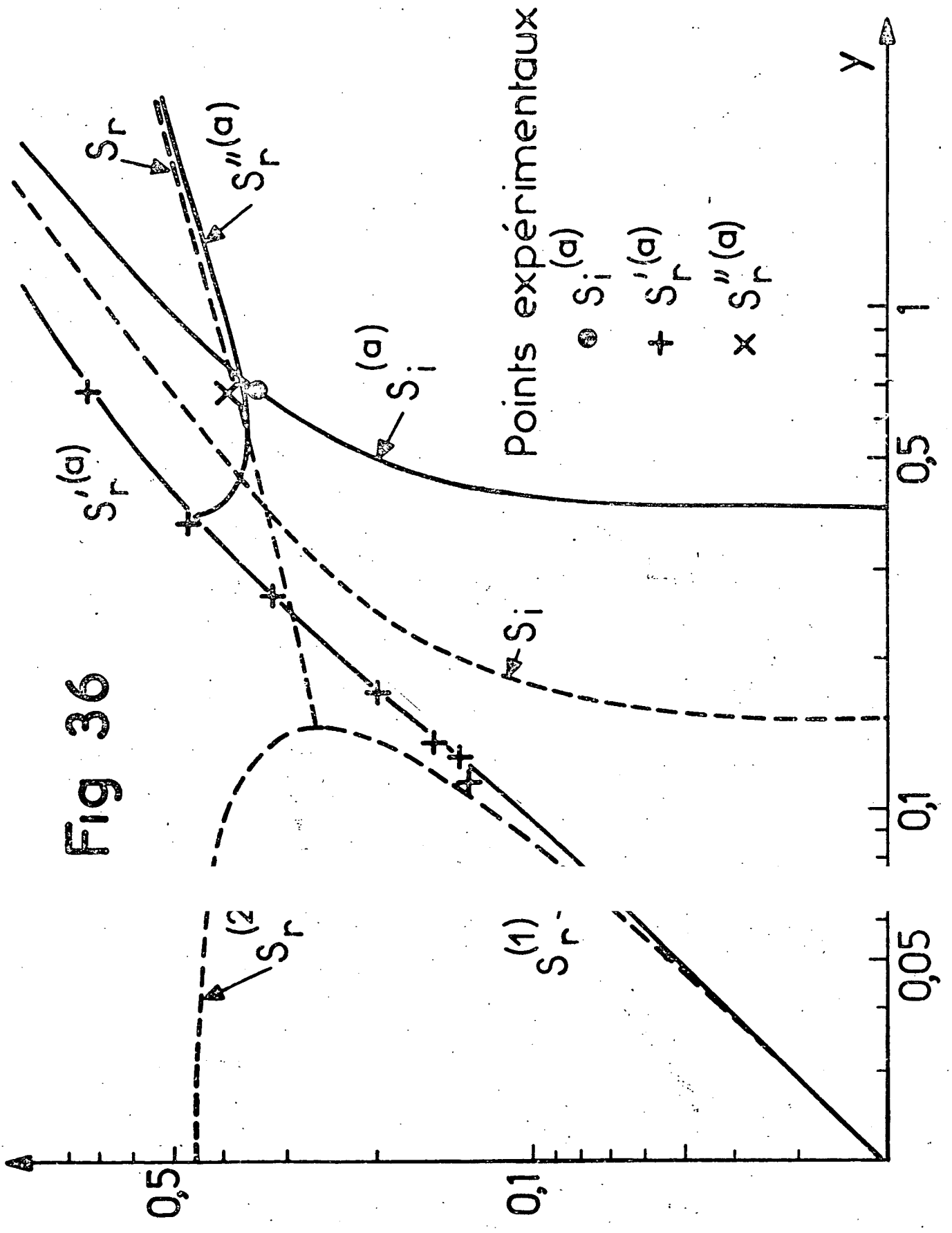


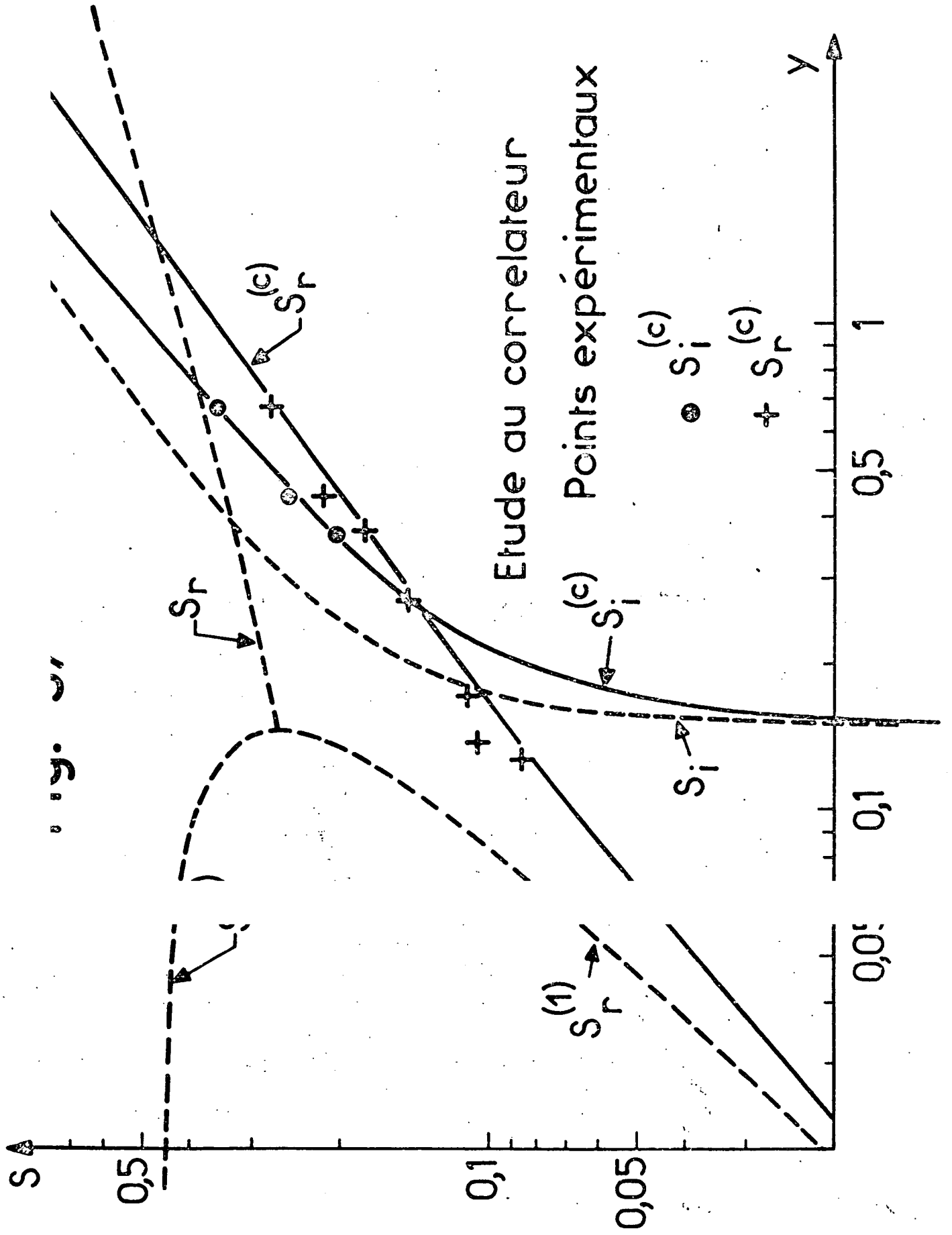
Fig. 35



Eh

Fig 36





## C H A P I T R E V

ETUDE EXPERIMENTALE DES FLUCTUATIONS DE L'INTERFACE LIQUIDE-GAZ DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE  
 PRES DE SON POINT CRITIQUE.  
 MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

L'anhydride carbonique est un liquide très peu visqueux. Loin du point critique ( $0,2 \leq T_c - T \leq 31^\circ\text{C}$ ), les fluctuations de surface sont des ondes de capillarité très peu amorties. L'étude de leur fréquence permet de déterminer la tension superficielle à l'interface. Plus près du point critique ( $0,024 \leq T_c - T \leq 0,2^\circ\text{C}$ ), la tension superficielle devient très faible. Elle tend vers zéro avec  $T_c - T$  plus rapidement que la différence de masse spécifique entre les deux phases, aussi la gravité se met à intervenir notablement dans la propagation des ondes de surface. La gravité joue un rôle d'autant plus grand, à température fixée, que le vecteur d'onde  $q$  de l'onde (et par suite l'angle de diffusion) est plus petit. L'étude spectrale pour plusieurs valeurs de  $q$  permet à la fois de déterminer la tension superficielle et l'écart de masse spécifique entre phases. L'amortissement des ondes est très important près de  $T_c$  par suite de la valeur très faible des forces de rappel (gravité et capillarité). La mesure de leur durée de vie permet de déterminer la viscosité. Il est donc intéressant pour l'étude du point critique de prendre un tel fluide qui par ailleurs a une température critique bien accessible ( $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ ) et dont divers paramètres sont déjà bien connus.

A - LOI DE DISPERSION DES FLUCTUATIONS A L'INTERFACE LIQUIDE-GAZ.

Dans l'étude qui va suivre nous nous limiterons encore une fois à la théorie approchée des fluctuations à l'interface liquide-vapeur en assimilant ces fluctuations à celles d'un oscillateur harmonique dont les fréquences propres sont les racines de l'équation de dispersion des ondes à l'interface (Nous pensons que dans la zone d'amortissement exploré on n'introduisait pas ainsi une erreur supérieure à la dispersion des mesures). Par ailleurs la fluide est supposé incompressible ; cette approximation est justifiée en appendice pour un fluide près de son point critique.

L'équation de dispersion des ondes à l'interface contient les paramètres  $\rho$ ,  $\rho'$ ,  $n$ ,  $n'$  : (cf. § I, D)

$$\left. \begin{array}{ccc}
 2(\eta + \eta') q & 2\eta' q + \eta \left(m + \frac{q^2}{m}\right) & 2\eta q + \eta' \left(m' + \frac{q^2}{m'}\right) \\
 2\Delta\eta\Omega q + i\left(\alpha_q q^2 + \frac{\Omega^2}{q} \Delta\rho\right) & 2\Delta\eta\Omega q + i\left(\alpha_q \frac{q^3}{m} + \frac{\Omega^2 \rho'}{q}\right) & 2\Delta\eta\Omega q + i\left(\alpha_q q^2 - \frac{\Omega^2}{q} \rho\right) \\
 2 & \frac{q}{m} + 1 & \frac{q}{m'} + 1
 \end{array} \right| = 0$$

(71)

avec  $\Omega = \omega - i\gamma$ 

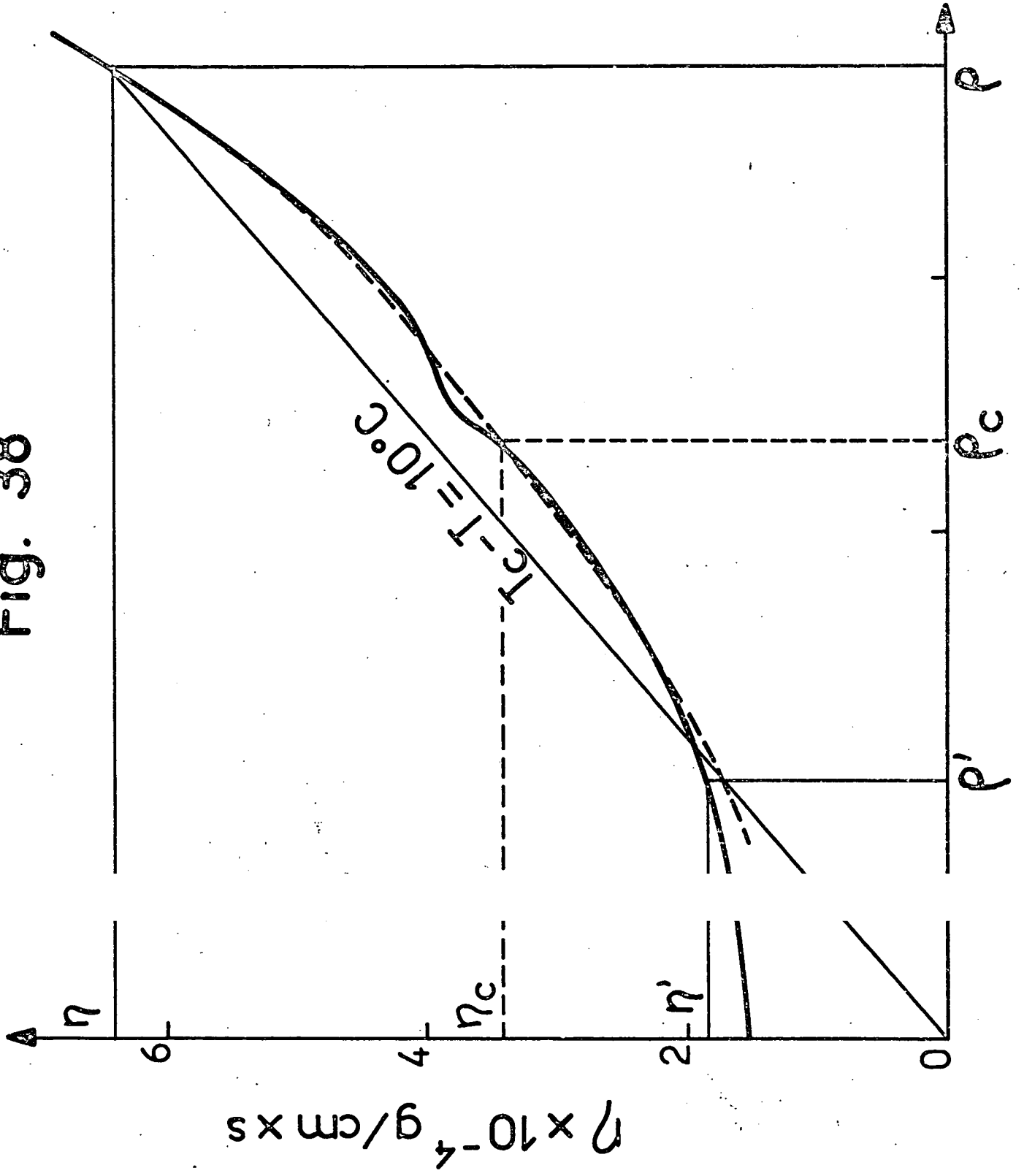
Afin de simplifier celle-ci, nous allons analyser les résultats expérimentaux de la viscosité de l'anhydride carbonique en fonction de la masse spécifique et de la température.

La viscosité de l'anhydride carbonique a été étudiée par des méthodes classiques. Les résultats expérimentaux de la mesure de  $\eta$  en fonction de  $\rho$  le long de l'isotherme critique <sup>(37)</sup> <sup>(38)</sup> ( $T = 31,1^\circ\text{C}$ ) sont reproduits figure 38. Cette courbe présente une légère anomalie (6% environ) au voisinage de la densité critique  $\rho = \rho_c$ . Il est difficile de dire si cette anomalie est réelle ou provient d'une insuffisance de la correction à apporter aux mesures par suite de la grande compressibilité du fluide dans cette zone. Elle devient en effet d'autant plus faible que la précision des mesures est meilleure <sup>(37)</sup> <sup>(38)</sup>. Si nous négligeons cette faible anomalie, les résultats de la référence <sup>(38)</sup> montrent que la variation de  $\eta(\rho)$  en fonction de la température est très faible. Par exemple, sur l'intervalle de température  $T - T_c < 19^\circ\text{C}$ ,  $\eta(\rho)$  ne varie que de 3% pour  $\rho_c < \rho < 2\rho_c$  et 6% pour  $\rho < \rho_c$ . Nous ne disposons que de mesures faites au-dessus du point critique <sup>(38)</sup> et nous admettrons que cette propriété demeure au-dessous de  $T_c$ . On constate du reste qu'elle est vérifiée par un grand nombre de fluides simples <sup>(39)</sup>. Moyennant les approximations qui précèdent, la figure 38 permet de déterminer la viscosité  $\eta$  du liquide anhydride carbonique et celle  $\eta'$  de sa vapeur le long de la courbe de saturation. Nous constatons alors que la relation :

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\rho'}{\rho}$$

se trouve satisfaite avec une assez bonne approximation. Sur la figure 38 nous avons indiqué les valeurs de  $\eta$ ,  $\eta'$ ,  $\rho$ ,  $\rho'$  correspondant à  $T_c - T = 10^\circ\text{C}$ . La correction

Fig. 38





à apporter à  $\eta'$  pour que l'égalité précédente soit satisfaite est inférieure à 10%. La précision s'améliore si nous approchons du point critique. Lorsque  $\rho \rightarrow \rho_c$  et  $\rho' \rightarrow \rho_c$ , le rapport  $\eta/\rho = \eta'/\rho'$  tend vers une valeur minimum que nous noterons  $\eta_c/\rho_c$ . Nous avons admis la valeur  $\eta_c = 350 \times 10^{-6}$  poise avec  $\rho_c = 0,464 \text{ g/cm}^3$ . Cette valeur de  $\eta_c$  est, comme nous le verrons, en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Nous admettrons donc dans la suite la propriété  $\eta/\rho = \eta'/\rho'$  avec pour valeur limite  $\eta_c/\rho_c = (0,350/0,464) \times 10^{-6} \text{ C.G.S.}$ , ce qui revient à utiliser pour  $\eta(\rho)$  le long de la courbe de saturation la courbe en pointillé de la figure 38. Avec cette approximation, l'équation de dispersion des ondes à l'interface se réduit à :

$$(72) \quad y = - \frac{2\rho\rho'}{(\rho+\rho')^2} S \sqrt{1+2S} (1 + \sqrt{1+2S}) - \frac{(\rho-\rho')^2}{(\rho+\rho')^2} [(1+S)^2 - \sqrt{1+2S}]$$

$$\text{avec } y = \frac{\alpha_q (\rho+\rho')}{4(\eta+\eta')^2 q}$$

$$\alpha_q = \alpha + \frac{\Delta\rho \cdot g}{q}$$

$$S = (\gamma - i\omega)\tau_0$$

$$\tau_0 = \frac{(\rho+\rho')}{2(\eta+\eta')q}$$

Nous allons évaluer l'erreur commise en remplaçant l'équation de dispersion (71) par l'équation (72). Il est utile de distinguer deux zones de température, assez loin, puis près de  $T_c$ .

1) Assez loin du point critique, le régime des ondes est très peu amorti :  $S_r/S_i \ll 1$  ou  $1/S_i \ll 1$ . L'équation (71) peut être remplacée par son développement limité au 1er ordre en  $1/\sqrt{S_i}$  :

$$(73) \quad \frac{4(\eta+\eta')^2 q}{\rho+\rho'} y = \alpha_q = (\rho+\rho') \frac{\omega^3}{q^3} \left( 1 + \frac{2\sqrt{\frac{\rho'}{\rho}}}{\sqrt{\frac{\eta}{\eta'} + \sqrt{\frac{c'}{\rho}}}} \frac{1}{\sqrt{S_i}} + \dots \right)$$

L'erreur commise sur  $\eta$  et  $\eta'$  n'intervient pas sur le terme principal. L'erreur sur  $\alpha_q$  est donc très faible : ainsi pour  $(T_c - T) = 31^\circ\text{C}$ , le terme du 1er ordre

représente 1% de  $\alpha_q$  ; l'incertitude sur  $\eta$ ,  $\eta'$  entraîne une incertitude négligeable sur  $\alpha_q$ . Pour  $(T_c - T) = 0,5^\circ\text{C}$ , le terme du 1er ordre représente moins de 40% de  $\alpha_q$ . Avec 3% d'erreur sur  $\eta'$  et 3% sur  $\eta$ , l'erreur sur le terme du 1er ordre est de 3% et l'incertitude sur  $\alpha_q$  est inférieure à 1,5%.

2) Au voisinage du point critique,  $\Delta\rho/\rho \ll 1$ . Nous nous limiterons au 1er ordre en  $\Delta f/\rho$ .  $\eta/\rho = \eta'/\rho'$  prend sa valeur minimum  $\eta_c/\rho_c$ . Dans cette approximation, l'équation de dispersion devient :

$$(74) \quad y_c = \frac{\alpha_q \rho_c}{8\eta_c^2 q} = -\frac{S}{2} \sqrt{1+2S} (1+\sqrt{1+2S})$$

qui est l'équation de dispersion des ondes à l'interface de deux fluides ayant même viscosité  $\eta_c$  et même masse spécifique  $\rho_c$ . Sur la figure 39 nous avons tracé en pointillé  $S_i$  et  $S_r$  en fonction de  $y_c$  et en trait plein les valeurs correspondantes de :

$$S_i^{(a)} = 2\pi v' \tau_0$$

où  $v'$  est la fréquence du maximum du spectre  $P_q(v)$  et :

$$S_r^{(a)} = \pi \Delta v' \tau_0 ; \quad S_r''^{(a)} = S_r^{(a)} + S_i^{(a)}$$

où  $\Delta v'$  est la largeur à mi-hauteur de  $P_q(v)$  (chap. IV).

L'incertitude sur  $\alpha_q$  due à l'erreur commise sur  $\eta_c$  est :

$$(75) \quad \frac{\Delta\alpha_q}{\alpha_q} = \left( 2 - \frac{dy_c}{dS} \frac{S}{y_c} \right) \frac{\Delta\eta_c}{\eta_c}$$

Pour  $T_c - T = 0,034^\circ\text{C}$ ,  $q = 383 \text{ cm}^{-1}$  :

$$\frac{\Delta\alpha_q}{\alpha_q} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta\eta_c}{\eta_c}$$

Cette valeur de  $T_c - T$  correspond au cas le plus défavorable. Si nous admettons la valeur donnée par la courbe 38 :  $350 \times 10^{-6}$  poise avec 4% d'erreur, l'incertitude sur  $\alpha_q$  est de 2%. Si nous utilisons par contre la valeur résultant de nos mesures (paragraphe suivant)  $350 \pm 50 \times 10^{-6}$  poise, l'incertitude est de 3,5%.

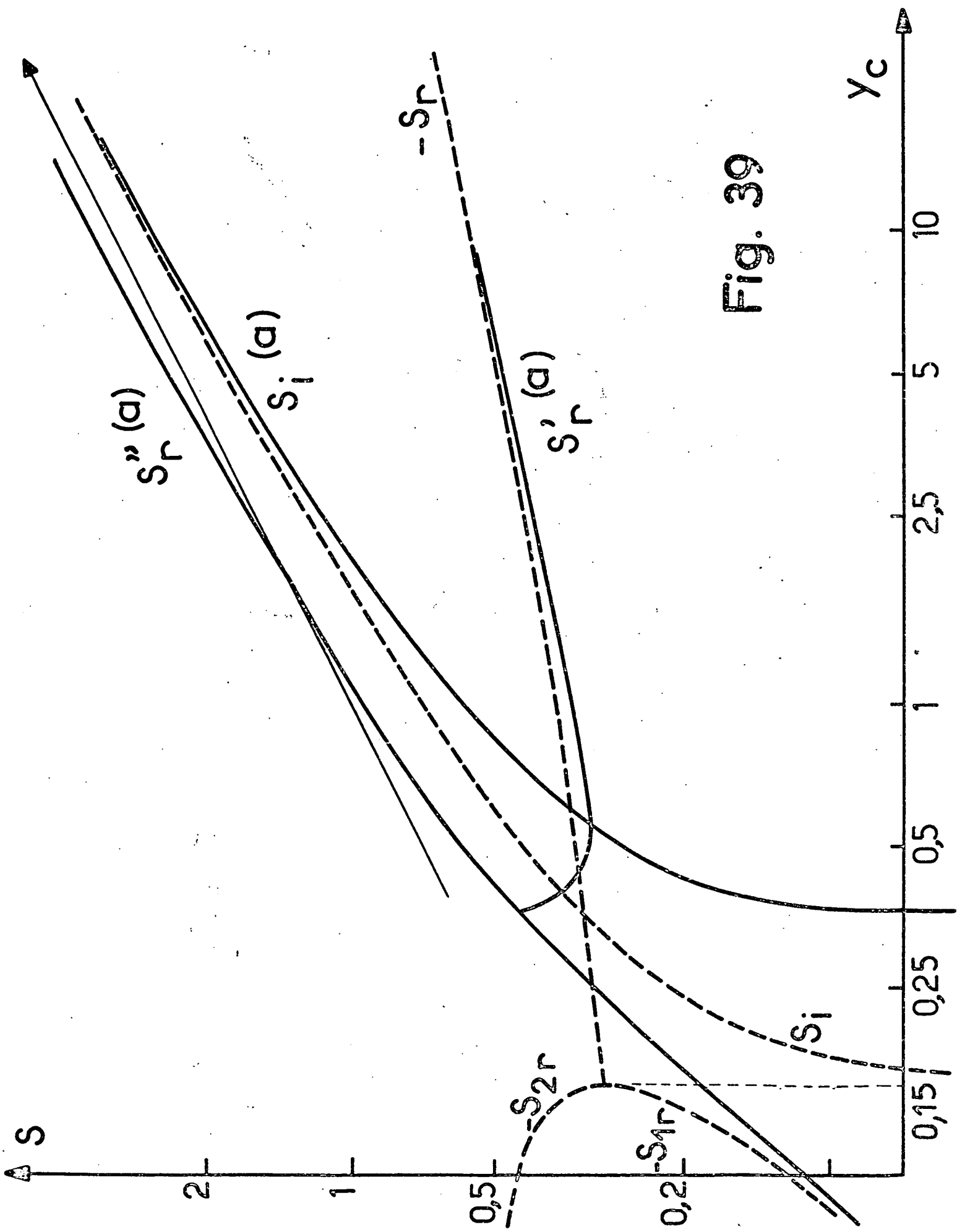


Fig. 39

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous allons voir que l'étude spectrale de la lumière diffusée sous plusieurs angles permet de déterminer  $\nu'(q,T)$  (la fréquence du maximum du spectre) et aussi  $\Delta\nu'(q,T)$  (la largeur à mi-hauteur du spectre) dans un nombre limité de cas que nous allons analyser au §a.

C'est à partir de ces mesures de fréquences que nous déduisons la tension superficielle et éventuellement la différence de masse spécifique entre phases et la viscosité  $\eta_c$  suivant la méthode décrite au § b. Les résultats sont indiqués au § c où l'on donne aussi une estimation des différentes incertitudes et des causes essentielles qui limitent le domaine de température exploré.

a) Analyse des spectres : détermination de  $\nu'(q,T)$  et  $\Delta\nu'(q,T)$ .

Pour chaque valeur de la température, nous avons étudié les spectres expérimentaux pour différentes valeurs de  $q$  :  $150 \leq q \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur du vecteur d'onde  $q_0$  sélectionné est proportionnelle au diamètre du diaphragme annulaire. En fait, la fente de ce diaphragme a une largeur  $\Delta D/2$  et on sélectionne non pas un vecteur d'onde  $q_0$  mais un ensemble de vecteurs d'ondes compris entre deux valeurs  $q_0 \pm \Delta q/2$  avec  $\Delta D/D = \Delta q/q_0$ . Le diamètre de la tache de diffraction du faisceau est dans nos expériences négligeable devant la largeur  $\Delta D/2$  de la fente. Le spectre expérimental tracé n'est donc pas le spectre  $P_q(\nu)$  pour  $q = q_0$ , mais une superposition de spectres  $P_q(\nu)$  pour des valeurs de  $q$  comprises entre  $q_0 - \Delta q/2$  et  $q_0 + \Delta q/2$ . La fréquence du maximum du spectre résultant correspond à la fréquence maximale de  $P_q(\nu)$  pour la valeur moyenne  $q = q_0$  du vecteur d'onde, tandis que la largeur à mi-hauteur n'a de sens que si elle est très supérieure au déplacement de fréquence  $\delta\nu$  du maximum de  $P_q(\nu)$  pour une variation  $\Delta q$  de  $q$ . Pour  $y \gg y_0$ , la loi de dispersion des ondes de capillarité est en première approximation  $\omega^2 = \alpha q / (\rho + \rho') q^3$ . Nous ne pourrions donc mesurer la demi-largeur naturelle  $\Delta\nu$  du spectre  $P_q(\nu)$  que si :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu'} \gg \frac{\delta\nu}{\nu'} \sim \frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta\phi}{\phi}$$

Avec  $\phi = 10\text{mm}$ ,  $\Delta\phi = 1\text{mm}$  et  $\Delta\nu'/\delta\nu > 10$ , ceci nécessite  $y < 1,5$  ou  $\Delta\nu'/\nu' > 1$ . si l'on augmente  $\phi$ ,  $\Delta\phi/\phi$  diminue, mais le rapport signal sur bruit décroît et on n'améliore pas la résolution du spectromètre. En conclusion, nous n'avons pu mesurer avec assez de précision l'amortissement des ondes de capillarité que lorsqu'il est important ( $\Delta\nu'/\nu' < 1$ , soit environ  $y < 1,5$ ).

Pour des températures éloignées du point critique  $0,1 < T_c - T \leq 31^\circ\text{C}$ , seule la fréquence  $\nu'$  du maximum des spectres  $P_q(\nu)$  a été mesurée expérimentalement.

Pour  $T_c - T < 0,1^\circ\text{C}$ ,  $\nu'$  et  $\Delta\nu'$  ont été déterminés expérimentalement pour les plus grandes valeurs de  $q$  (Fig. 42), tandis que  $\nu'$  seul a été déterminé pour les plus petites valeurs (Fig. 40 et 41).

Pour  $T_c - T > 1^\circ\text{C}$ , le spectre est un pic aigu dont il est facile de déterminer la fréquence  $\nu'$ .

Pour  $T_c - T < 1^\circ\text{C}$ , le spectre s'étale, le rapport signal sur bruit est moins bon. Pour avoir une bonne détermination de  $\nu'$  et  $\Delta\nu'$ , nous avons utilisé un grand nombre de spectres expérimentaux pour chaque valeur de  $(T_c - T)$  et de  $q$  - généralement 6 - et fait la moyenne sur les différentes valeurs mesurées. Ceci permet aussi de moyenniser les éventuelles dérives de l'analyseur d'onde lorsque les fréquences mesurées sont basses (15,5 Hz pour  $q = 150 \text{ cm}^{-1}$  et  $T_c - T = 0,024^\circ\text{C}$ ). Afin d'améliorer la précision, dans tous les cas où la largeur du spectre avait un sens, nous avons recherché la courbe théorique  $P_q(\nu)$  qui offrait le meilleur accord avec la courbe expérimentale (Fig. 42). Très près du point critique ( $T_c - T \leq 0,044^\circ\text{C}$ ), les spectres présentent en plus un maximum à la fréquence zéro qui est dû soit à la diffusion Rayleigh, soit à la diffusion sur les courants de convection créés par le faisceau laser. Afin de réduire ces derniers, la puissance laser a été abaissée à moins de  $0,2 \text{ mW/cm}^2$  pour ces mesures. Pour tenir compte de cet effet parasite, nous avons recherché quel était le spectre théorique  $P_q(\nu) + A/(\nu^2 + \nu_1^2)$  qui nous offrait le meilleur accord avec le spectre expérimental étudié (Fig. 43).

En conclusion, ces mesures fournissent  $\nu'$  et éventuellement  $\Delta\nu'$  pour chaque valeur  $T$  de la température. La valeur de  $T_c$  a été déterminée une fois pour toute en recherchant la température à laquelle l'absorption du faisceau laser traversant la cellule était maximum. En tenant compte d'éventuelles dérives du thermomètre,  $T_c - T$  est ainsi déterminé à mieux de  $0,002^\circ\text{C}$  près.

#### b) Interprétation de $\nu'$ et $\Delta\nu'$ : détermination de $\alpha(T)$ et $\Delta\rho(T)$ .

A partir de  $\nu'(q, T)$  (et  $\Delta\nu'(q, T)$ ), on peut déduire  $\alpha_q$  (et  $\eta_q$ ). Nous distinguerons deux cas suivant que l'on est relativement loin ou près de  $T_c$ :

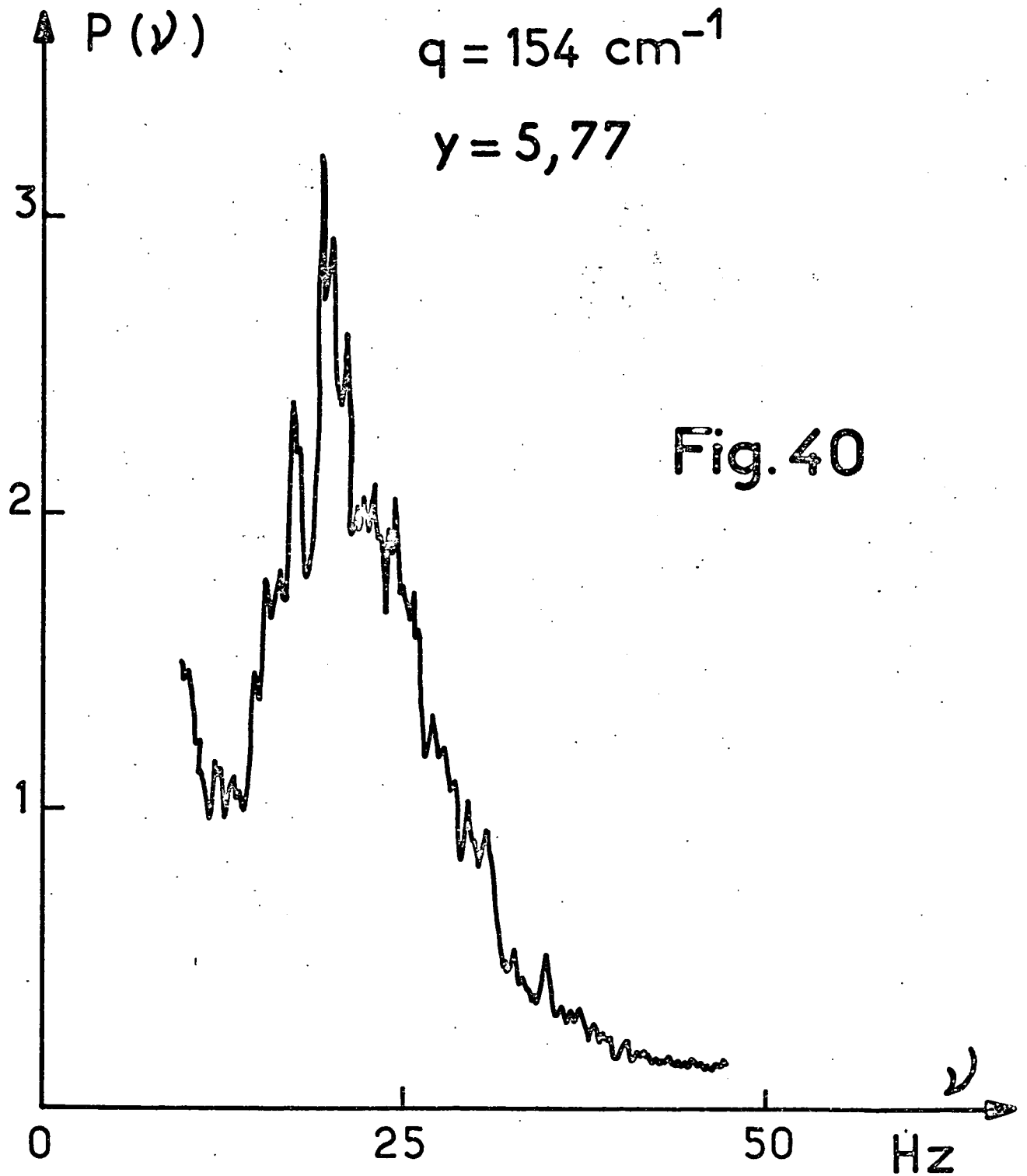
1)  $T_c - T \geq 0,2^\circ\text{C}$ , on calcule alors :

$$S_i^a = 2\pi\nu_a \frac{\rho + \rho'}{2(\eta + \eta')q^2}$$

$$T_c - T = 0,064$$

$$q = 154 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma = 5,77$$



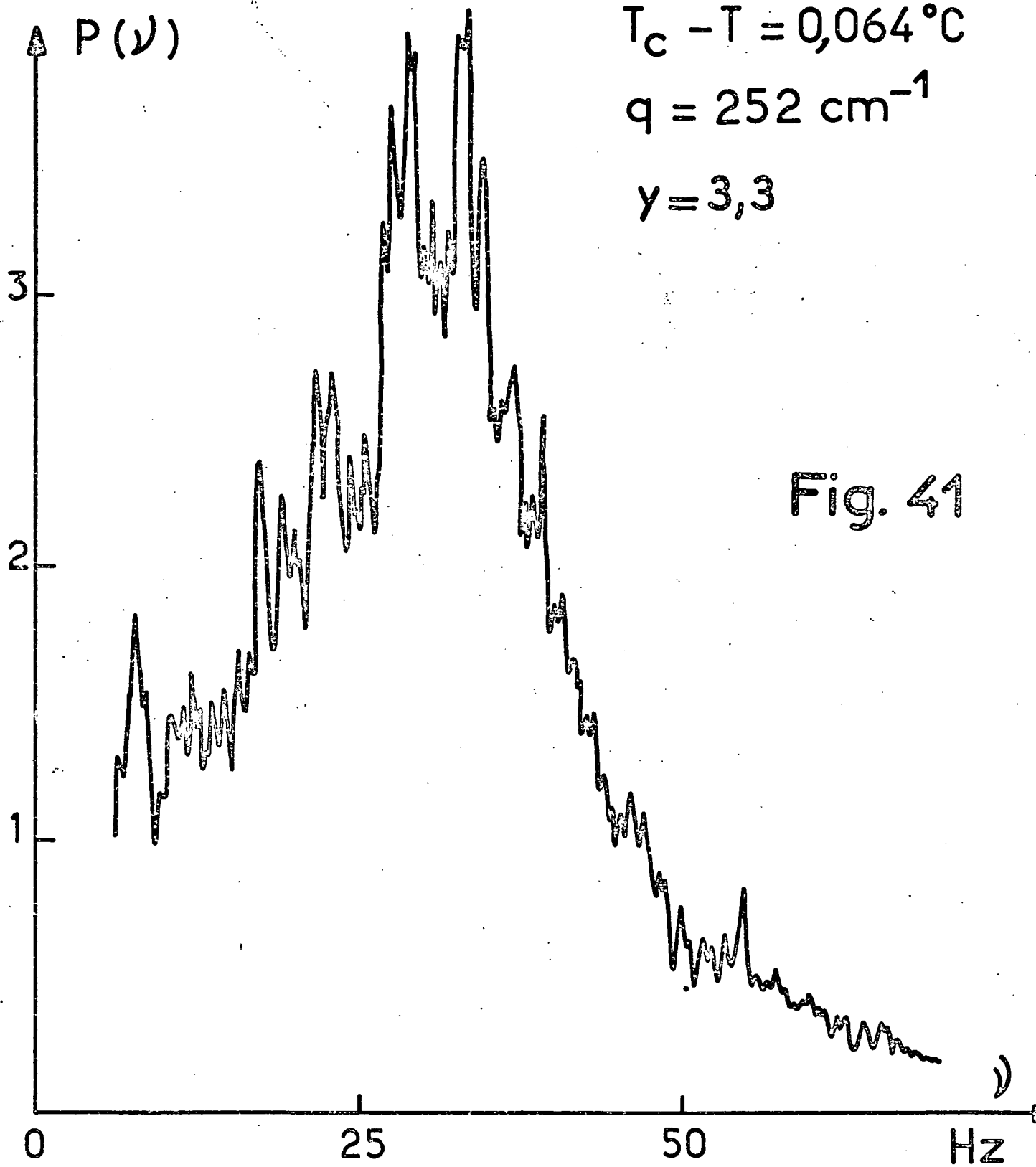
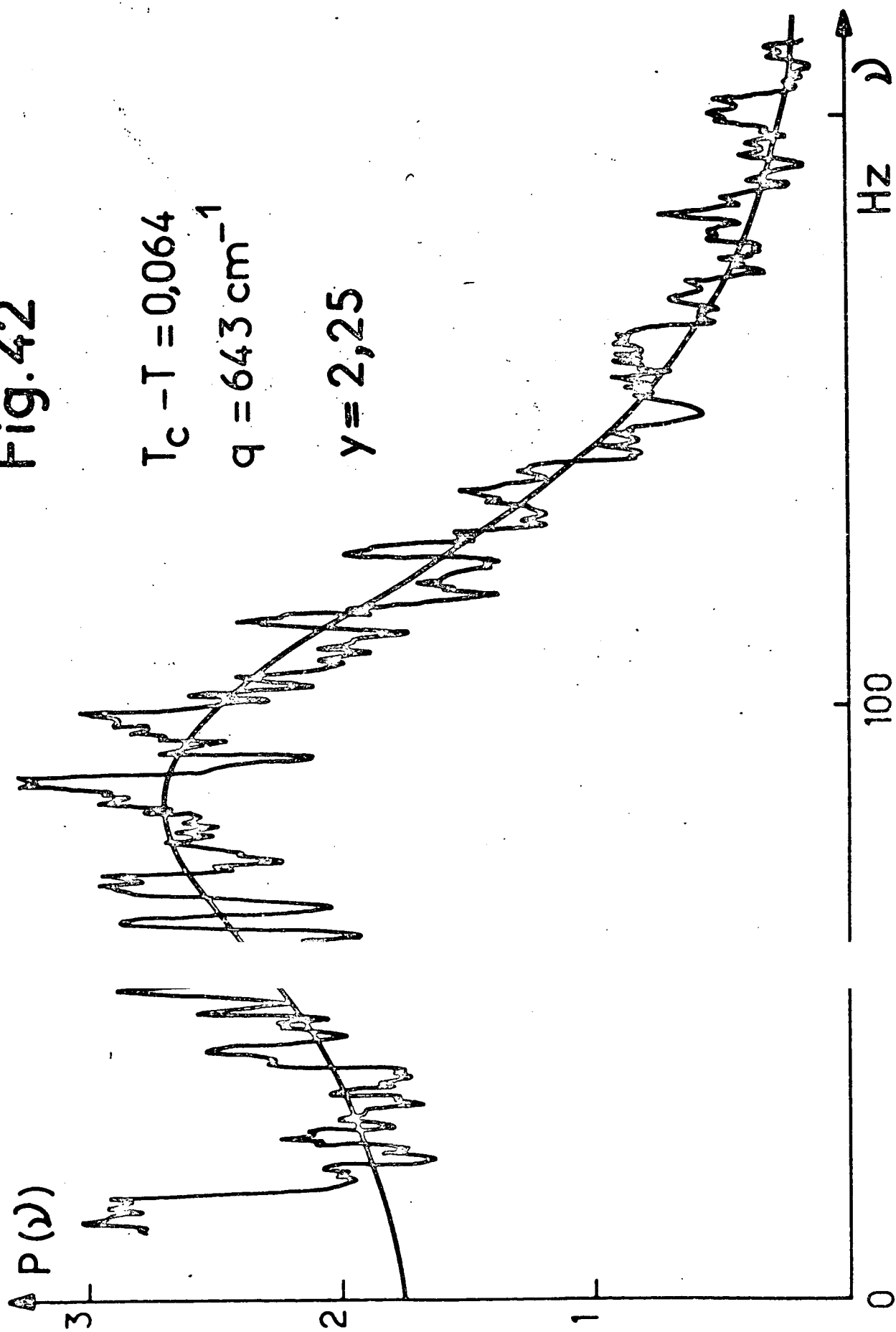


Fig. 42

$$T_c - T = 0,064$$

$$q = 643 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma = 2,25$$





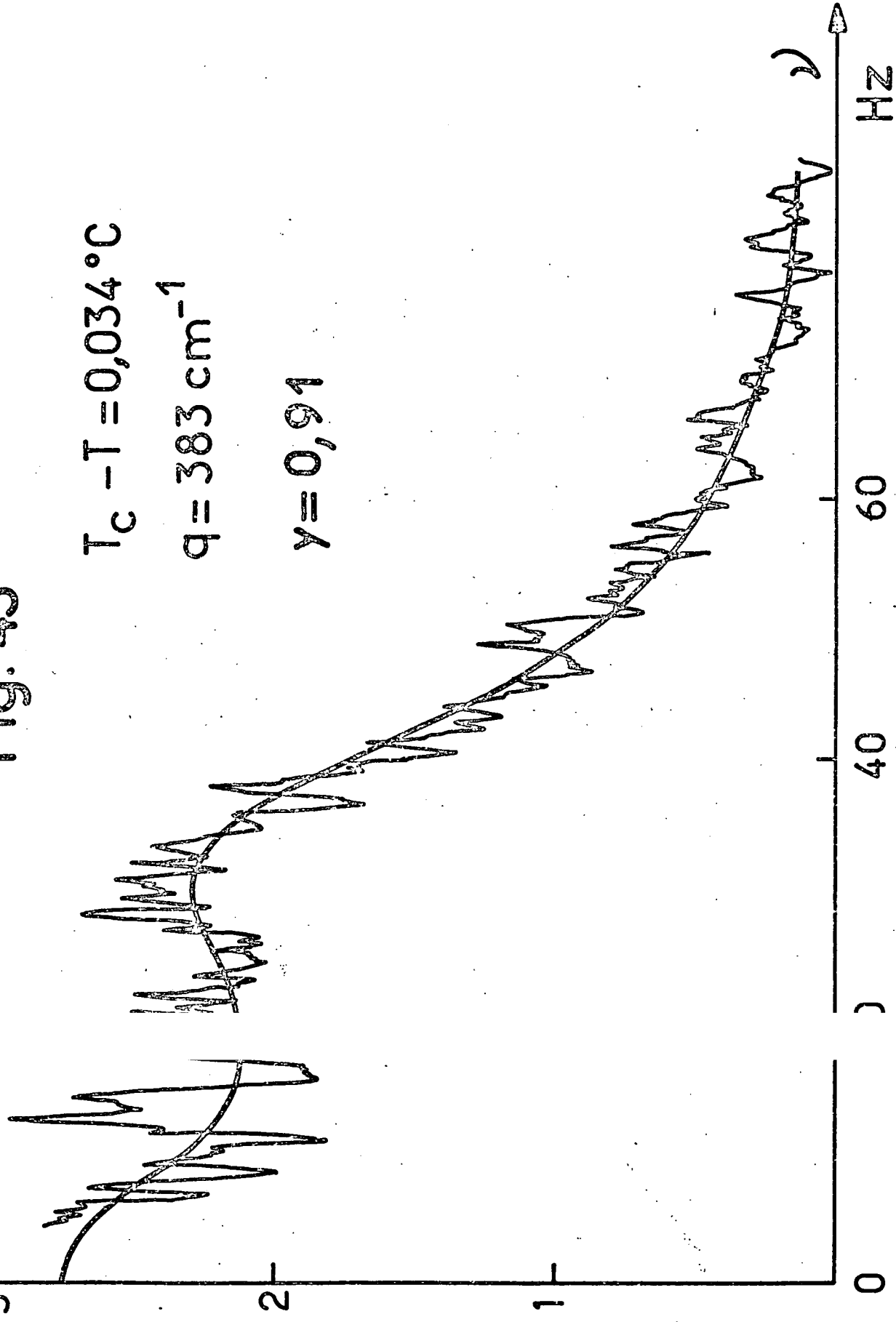
$\Delta P_q (\nu)$

Fig. 43

$$T_c - T = 0,034^\circ\text{C}$$

$$q = 383 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma = 0,91$$



$\rho$  et  $\rho'$  sont donnés par des tables expérimentales (<sup>40</sup>),  $\eta$  est déduit de la courbe de la Fig. 38.

On tire  $\alpha_q$  de la résolution numérique des équations (61) et (72). On recherche  $S_i$  et  $S_r$  satisfaisant (61) et donnant une valeur de  $y$  calculée par l'équation (72) qui soit réelle.

De la valeur de  $y$  :

$$y = \frac{\alpha_q (\rho + \rho')}{4(\eta + \eta')^2 q}$$

on déduit celle de :

$$\alpha_q = \alpha + \frac{\Delta\rho \cdot g}{q^2}$$

Dans le domaine de température considéré ici, le second terme (gravité) est toujours très petit devant le premier (capillarité). Il représente une correction au plus de quelque  $10^{-2}$ , aisément calculable.

2)  $T_c - T \leq 0,2^\circ\text{C}$ , nous avons utilisé l'équation (74) plus simple à résoudre et nous avons vérifié que pour  $T_c - T = 0,2^\circ\text{C}$  et  $T_c - T = 0,5^\circ\text{C}$ , nous obtenions bien les mêmes valeurs de  $\alpha_q$  que par la méthode précédente.

On calcule :

$$S_i^a = 2\pi v_a \frac{\rho_c}{2\eta_c q^2}$$

et éventuellement :

$$S_r^a = \pi \Delta v_a \frac{\rho_c}{2\eta_c q^2}$$

avec  $\rho_c = 0,464 \text{ g/cm}^3$  et  $\eta_c = 350 \times 10^{-6}$  poise, valeur admise précédemment.

Cette valeur est en bon accord avec la forme des spectres expérimentaux que nous avons obtenus. La figure 43 montre un spectre expérimental pour  $T_c - T = 0,034^\circ\text{C}$  et le spectre théorique correspondant à la valeur  $\eta_c = 350 \times 10^{-6}$  poise. Nous pouvons en conclure qu'à  $0,034^\circ\text{C}$  du point critique la viscosité ne présente pas d'anomalie importante : si elle en présente une, elle est inférieure à 15% ; nous en déduisons aussi :

$$\eta_c = 350 \pm 50 \times 10^{-6} \text{ poise.}$$

Les valeurs  $S_i^a$  et  $S_r^a$  ainsi calculées, reportées sur les courbes de la figure 39 fournissent chacune une valeur de  $y_c$  :  $y_c^i$  et  $y_c^r$ . Il résulte de l'accord entre les formes spectrales théoriques et expérimentales, qu'avec la valeur  $\eta_c = 350 \pm 50 \times 10^{-6}$  poise précédente, on obtient :

$$y_c^i = y_c^r = y_c$$

aux erreurs de mesure près.

On en déduit :

$$\alpha_q = \alpha + \frac{\Delta\rho \cdot g}{q^2} = y_c \frac{8\eta_c^2 q}{\rho_c}$$

Pour chaque valeur de  $T_c - T$ , on porte les valeurs ainsi obtenues pour  $\alpha_q$  en fonction de  $1/q^2$ ; elles se placent bien sur une droite comme le montre la figure 44.

L'ordonnée à l'origine de la droite donne  $\alpha$ , tandis que de sa pente on déduit  $\Delta\rho$ . Cette pente n'est mesurable qu'à l'approche de  $T_c$ . On sait en effet que  $\alpha$  et  $\Delta\rho$  varient comme  $(T_c - T)^\mu$  et  $(T_c - T)^\beta$  avec  $\mu/\beta \approx 4$ . La détermination de  $\Delta\rho$  est seulement possible lorsque les forces de gravité ne sont plus négligeables devant les forces de capillarité.

#### c) Exposants critiques de $\alpha$ et $\Delta\rho$ . Incertitudes.

La mesure de la tension superficielle a été faite dans le domaine de température :

$$0,034 \leq T_c - T \leq 31^\circ\text{C}$$

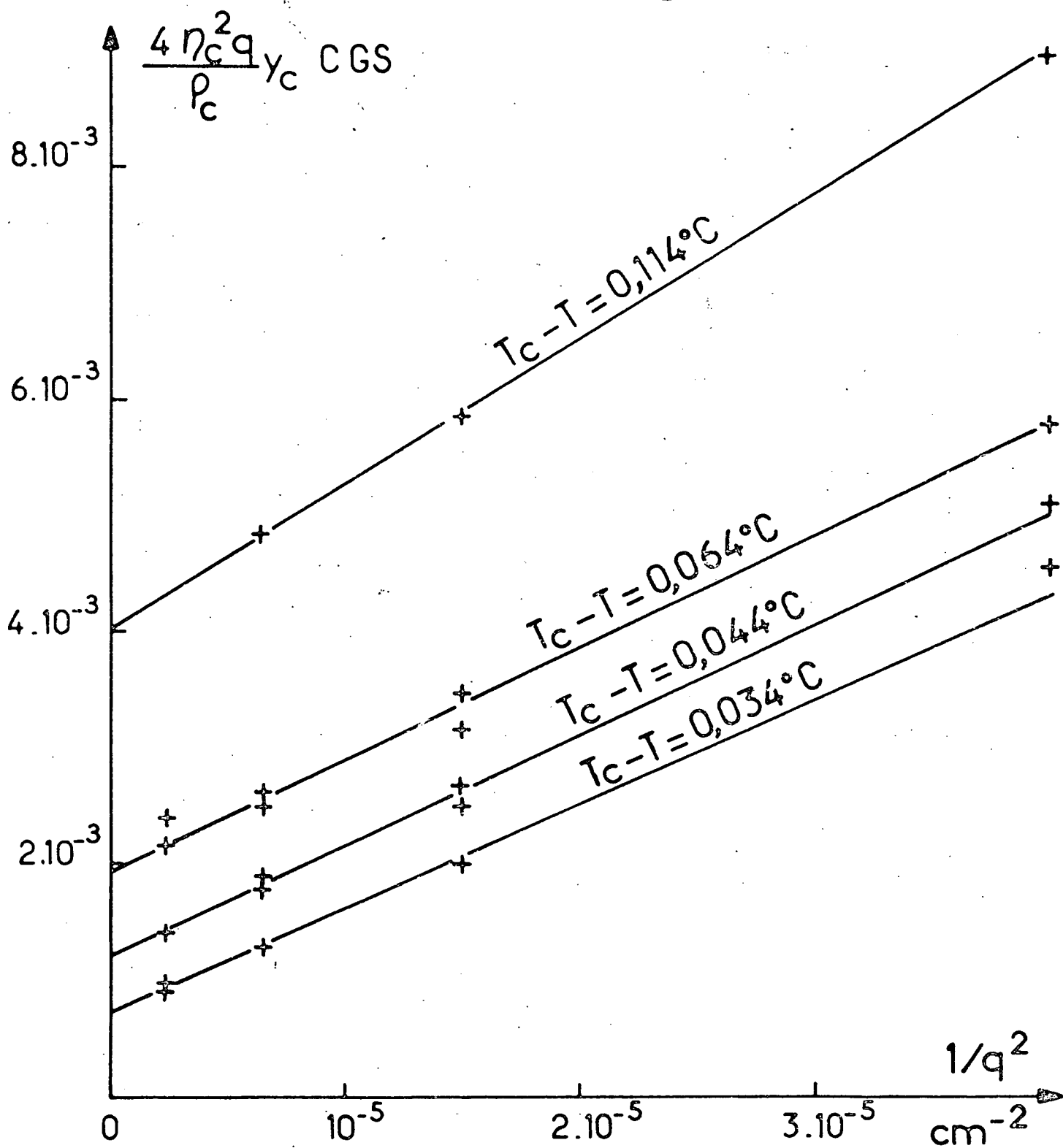
soit dans le rapport  $10^3$ .

La tension superficielle varie dans le rapport  $10^4$  :

$$8 \times 10^{-4} \leq \alpha \leq 6 \text{ dynes/cm.}$$

Sur la figure 45 nous avons porté en échelles logarithmiques  $\alpha$  en fonction de  $T_c - T$ . Les points s'alignent sur une droite de pente 1,253, ce qui nous conduit à la relation :

Fig. 44



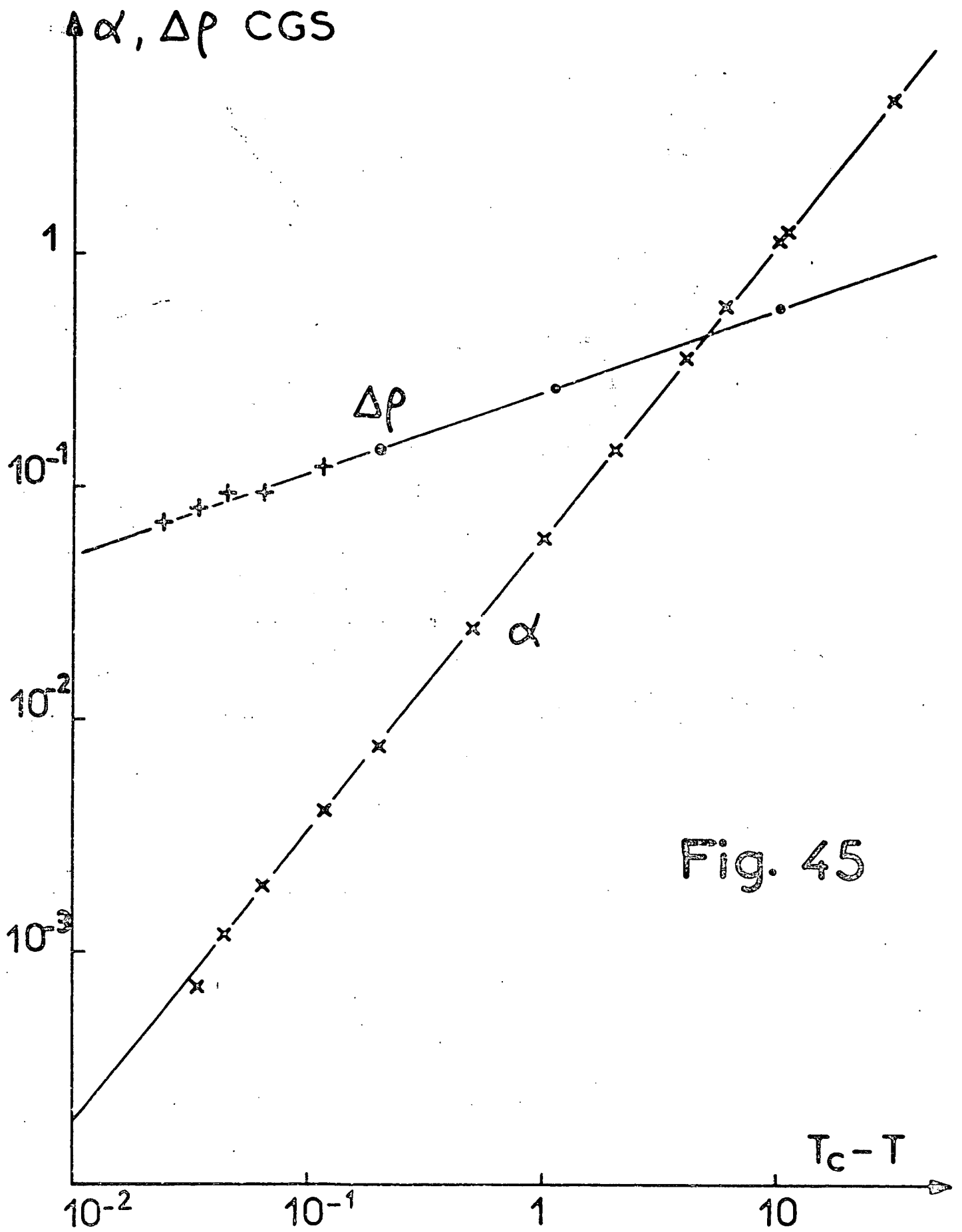


Fig. 45

$$(76) \quad \alpha = \alpha_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^\mu$$

avec, dans le domaine de température cité plus haut :

$$\mu = 1,253 \pm 0,01 ; \quad \alpha_0 = 77 \pm 5 \text{ dynes/cm.}$$

A la précision de nos expériences et dans le domaine de température étudié, nous constatons que  $\alpha_0$  et  $\mu$  sont indépendants de  $T$ . La loi en puissance (équation 76) que nous avons utilisé pour représenter nos résultats est une loi limite valable seulement lorsque  $T \rightarrow T_c$  ; les coefficients  $\alpha_0$  et  $\mu$  qu'il est intéressant de connaître pour l'étude du point critique sont les valeurs limites de ceux-ci lorsque  $T \rightarrow T_c$ . Il n'existe pas de théorie permettant de savoir à partir de quel écart de température ( $T_c - T$ ) ces limites sont atteintes. C'est pourquoi il est intéressant de faire des mesures aussi près de  $T_c$  que possible.

L'incertitude sur  $\mu$  due aux erreurs statistiques est  $\pm 0,005$  d'après la dispersion des points expérimentaux ; celle due à l'erreur sur la viscosité est  $\pm 0,002$  si nous admettons la valeur  $\eta_c$  déduite de la figure 38 et  $\pm 0,0035$  si nous admettons la valeur déduite de nos mesures. Enfin, nous devons tenir compte d'une troisième cause d'erreur sur  $\mu$ , celle qui provient des erreurs sur les mesures qui permettent de déterminer  $q$  ; elle peut être estimée à  $\pm 0,003$ . L'incertitude totale sur  $\mu$  est donc  $\pm 0,01$  si nous admettons la valeur de la viscosité donnée dans la référence<sup>(38)</sup> et  $\pm 0,012$  si nous utilisons la viscosité déduite de nos mesures.

L'erreur introduite par l'utilisation de la forme spectrale approchée du chapitre (I,E) ne devient non négligeable que très près du point critique ( $T_c - T < 0,1^\circ\text{C}$ ) et pour les plus grands angles de diffusion. Il nous paraît probable qu'elle reste inférieure à la dispersion des points expérimentaux et nous la négligerons.

Différents auteurs<sup>(41)</sup> ont déterminé de manière précise la variation de  $\Delta\rho$  en fonction de  $T_c - T$  :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 (T_c - T)^\beta \quad \text{avec } \beta = 0,34.$$

Les mesures de  $\Delta\rho$  que nous avons faites s'étendent dans un étroit domaine de température :

$$0,024 < T_c - T < 0,1^\circ\text{C.}$$

Elles n'ont pas pour but d'étudier  $\Delta\rho$ . Nous avons seulement voulu vérifier que nos mesures sont bien compatibles avec les mesures faites par d'autres auteurs, et justifier ainsi la validité de notre méthode de dépouillement assez complexe. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour  $\Delta\rho$  sont portés sur la figure 45. On vérifie qu'ils se placent bien sur une droite de pente 0,34 passant par les points suivants tirés de tables de données expérimentales (40):

$$T_c - T = 10,1^\circ\text{C} ; \quad \Delta\rho = 0,563 \text{ g/cm}^3$$

$$T_c - T = 1,1^\circ\text{C} ; \quad \Delta\rho = 0,265 \text{ g/cm}^3$$

$$T_c - T = 0,1^\circ\text{C} ; \quad \Delta\rho = 0,141 \text{ g/cm}^3$$

La tension superficielle n'a pu être mesurée pour  $T_c - T < 0,034^\circ\text{C}$ . Il paraît plausible d'admettre que la limitation à nos mesures provient d'un phénomène auquel nous avons déjà fait allusion (cf § II, C.) : à l'approche de  $T_c$ , l'épaisseur de la zone de transition entre liquide et gaz n'est plus complètement négligeable devant la longueur d'onde optique utilisée (6 328 Å). Le pouvoir réflecteur de la surface décroît alors brusquement. L'opalescence de volume domine alors l'opalescence de surface. L'utilisation d'un faisceau laser infrarouge, proposée par Papoular (29), pour pallier ces difficultés dans le cas d'un mélange critique de démixtion, ne semble pas pouvoir être appliquée à un fluide pur, dans nos conditions d'expérience. D'autre part, à angle de diffusion égal, le vecteur d'onde  $q$  est plus petit et par suite les forces de gravité domineraient les forces de capillarité, d'autre part, l'absorption d'un tel faisceau serait certainement plus grande et provoquerait des courants de convection plus forts d'autant plus que l'expérience nécessiterait un faisceau plus intense pour compenser le faible rendement des détecteurs pour ces longueurs d'ondes, ainsi que le plus faible rendement de la diffusion ( $dI/d\Omega \sim 1/\lambda^4$  à angle de diffusion fixé). Il semble par contre que l'utilisation d'un montage pour lequel l'angle du faisceau incident est l'angle limite puisse permettre d'approcher très près de  $T_c$ . Les premiers résultats obtenus sur un tel montage (chapitre VI) sont très encourageants. Pour  $T_c - T$  grand, la courbure de l'interface devient importante par suite des valeurs élevées de la tension superficielle et du petit diamètre interne de la cellule utilisée (2 cm). Ceci a limité nos mesures à  $T_c - T = 31^\circ\text{C}$ .

C - CONCLUSION

La méthode employée a permis la mesure de la tension superficielle pour des valeurs de celle-ci inférieures à  $10^{-3}$  dyne/cm. La grande étendue de la zone de mesure (quatre décades sur la tension superficielle), très supérieure à celle autorisée par la méthode classique des tubes capillaires, a permis une bonne précision sur la valeur de l'exposant  $\mu$ . Nous donnons dans le tableau ci-dessous à titre de comparaison les résultats obtenus sur divers fluides simples par différents auteurs à l'aide de tubes capillaires.

	$\mu$	DOMAINE EXPLORÉ $\epsilon = 1 - T/T_c$	REFERENCE
A	1,281	$0,4 - 4 \times 10^{-2}$	(42)
N <sub>2</sub>	1,247	$0,5 - 2 \times 10^{-2}$	(42)
Xe	$1,287 \pm 0,017$	$0,4 - 1,6 \times 10^{-2}$	(43)
CO <sub>2</sub>	$1,253 \pm 0,01$	$0,1 - 1 \times 10^{-4}$	Présent Travail

Sur le plan théorique, Widom<sup>(45)</sup> a reformulé la théorie de la tension superficielle d'un fluide au voisinage du point critique en faisant l'hypothèse que l'épaisseur de l'interface varie comme la longueur de corrélation. Entre les exposants critiques  $\beta$ ,  $\gamma'$ ,  $\nu$  et  $\mu$  (relatifs à la différence de masse spécifique, la compressibilité au-dessous de  $T_c$ , la longueur de corrélation et la tension superficielle), il obtient ainsi la relation :

$$(77) \quad 2\beta + \gamma' = \mu + \nu$$

à laquelle on peut adjoindre une seconde reliant  $\gamma$  (exposant critique relatif à la compressibilité au-dessus de  $T_c$ ) et  $\nu$ <sup>(46)</sup> :

$$(78) \quad \gamma = (2 - \eta_F) \nu$$

( $\eta_F$  étant l'exposant caractéristique de la fonction de distribution des paires ou fonction de corrélation en volume  $g(r) - 1 \propto e^{-r/\xi}/r^{1+\eta_F}$ ).

Les valeurs les plus probables des exposants qui figurent ci-dessus semblent être à l'heure actuelle<sup>(32)</sup> :



$$\beta = 0,345 ; \quad \gamma' \approx 1,2 ; \quad \gamma \approx 1,2 ; \quad \eta_F \approx 0,1$$

conduisant à  $2\beta + \gamma' - \frac{\gamma}{2 - \eta} = 1,26$  en accord raisonnable avec la valeur expérimentale obtenue pour  $\mu$ , étant donné l'incertitude très appréciable qui règne sur  $\gamma$  et  $\gamma'$  (10% au moins) (48).

Par ailleurs une étude théorique récente (49) a montré qu'au voisinage du point critique la tension superficielle doit être reliée aux propriétés en volume des deux phases par la relation :

$$(79) \quad \alpha \approx 0,14 \frac{\xi^3}{\rho_c \chi} (\Delta\rho)^2$$

$\xi$  étant la longueur de corrélation définie de telle sorte que la fonction de distribution en pair se comporte comme  $e^{-r/\xi}$  aux grandes valeurs de  $r$  (on suppose  $\eta_F = 0$ ).  $\chi$  est la compressibilité isotherme.

Des mesures actuellement en cours dans différents Laboratoires permettront prochainement une vérification expérimentale de cette relation théorique.

A.M. analyseur multicanaux  
 A.S. analyseur de spectre  
 A multiplicateur  
 C compteur  
 H horloge

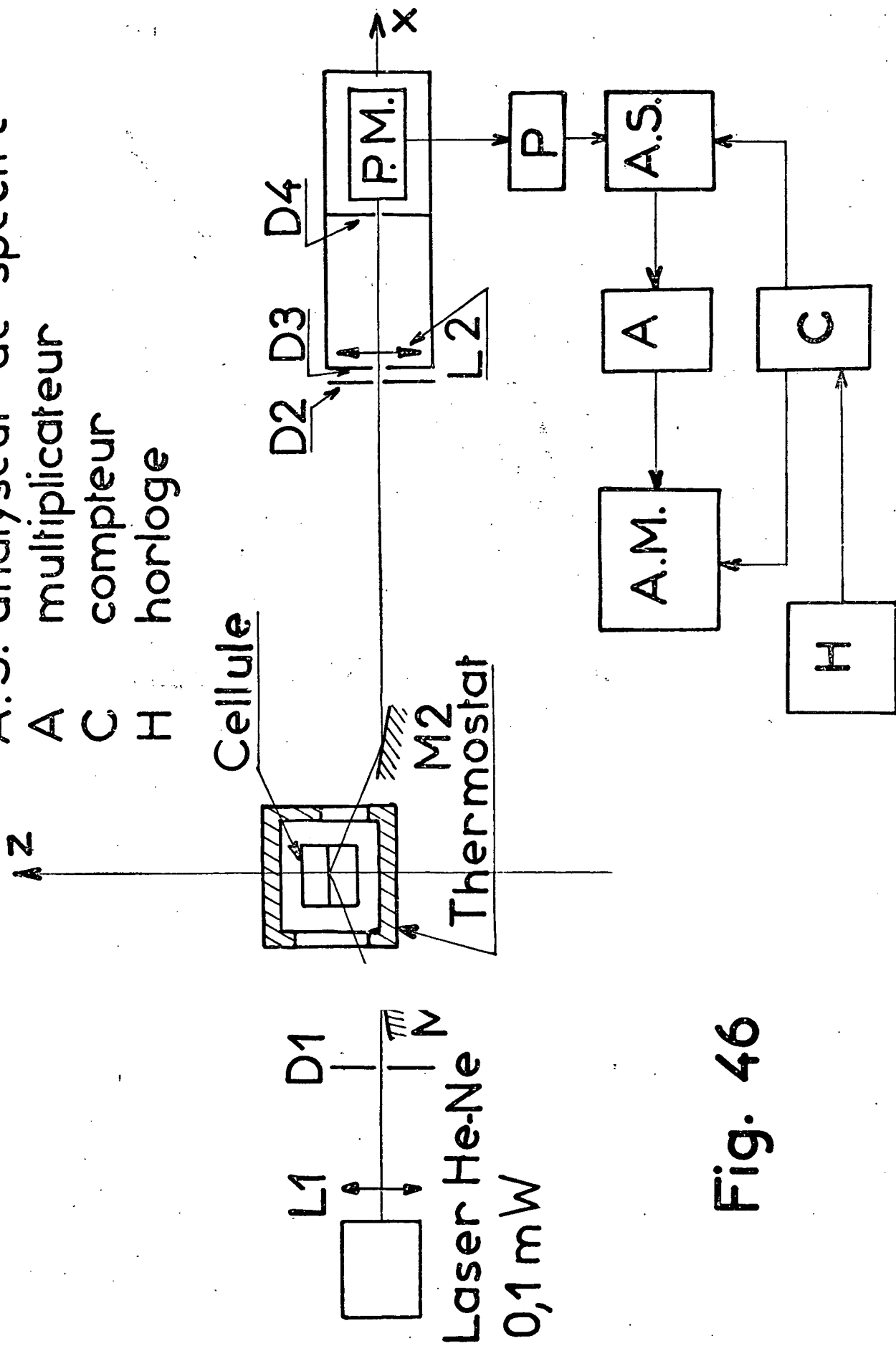


Fig. 46

## CHAPITRE VI

MONTAGE HORIZONTAL POUR L'ETUDE DE LA REFLEXION  
DIFFUSE SOUS INCIDENCE OPTIMUM

Le montage précédemment décrit permet l'étude de la réflexion diffuse autour de la réflexion spéculaire presque normale. Il a l'avantage de permettre l'étude de la surface libre pour des liquides absorbants ou très diffusants puisque les rayons lumineux recueillis ne les traversent pas et il permet d'autre part d'avoir très facilement un spectre hétérodyne. L'inconvénient essentiel de ce montage est de ne pas travailler à l'optimum de la diffusion et nous avons vu qu'il nous interdisait de faire des mesures à moins de quelques centièmes de degrés du point critique de l'anhydride carbonique ( Chapitre II )

Nous avons réalisé un montage ( Figure 46 ) totalement distinct du précédent dans le but d'observer la réflexion diffuse au voisinage de la réflexion spéculaire sous l'angle limite.

Nous allons étudier successivement les différentes parties du montage.

A - L'OPTIQUE ET LA SOURCE LUMINEUSE.

La source lumineuse est un laser He-Ne Spectra Physics 119. Il fournit un faisceau de 0,1 mW ce qui est très suffisant au voisinage d'un point critique pour l'étude sous incidence optimum. Il présente l'avantage d'être très stable et de n'avoir aucun ronflement à 50 Hertz ou à ses multiples.

Le faisceau à la sortie du laser traverse une lentille L1, un diaphragme D1 pour éliminer la lumière parasite, il se réfléchit sur l'interface étudié dans la cellule et converge dans le plan du diaphragme D2 .

Afin de pouvoir déterminer avec précision l'angle d'incidence sur l'interface, la position de la cellule peut être réglée avec précision en hauteur (axe Oz ) et le faisceau laser est dévié avant la cellule par un miroir M1 mobile par rotation autour d'un axe horizontal normal au faisceau . A la sortie de la cellule il est à nouveau rendu horizontal après réflexion sur un miroir M2 mobile par rotation comme M1.

Le diaphragme circulaire D2 a environ le diamètre de la tache de diffraction du faisceau. Sa position est réglable selon l'axe horizontal Oy normal au faisceau. Il permet de sélectionner l'angle de diffusion et par conséquent le vecteur d'onde  $\vec{q}$  choisi. La lumière diffusée qui traverse D2 atteint le photomultiplicateur [ R.C.A. 7265 ] après être passée à travers les diaphragmes D3, D4 et la lentille L2. Le diaphragme D3 est une fente horizontale qui évite que la lumière de la pièce ne pénètre dans la boîte du photomultiplicateur. La lentille L2 fait l'image de la portion éclairée de l'interface sur le diaphragme D4. Ce réglage de profondeur de champ évite ainsi qu'une partie de la lumière parasite diffusée par les fenêtres de la cellule n'atteigne la photocathode. Les dimensions de la portion d'interface éclairé dépendent de l'angle d'incidence : c'est l'intersection du faisceau incident ( diamètre 1,2mm environ ) avec l'interface. Le diamètre de la tache de diffraction dans le plan du diaphragme D2 est de 1mm environ.

#### Choix du plan de diffusion :

Nous décrivons maintenant l'orientation choisie pour le vecteur d'onde  $\vec{q}$  des fluctuations observées.

Nous avons vu au Chapitre II que si  $\vec{k}_0$  est le vecteur d'onde de la lumière après réflexion spéculaire,  $\vec{k}_d$  celui de la lumière diffusée par les fluctuations de vecteur d'onde  $\vec{q}$ ,  $\vec{q}$  est la projection sur le plan de l'interface du vecteur  $\vec{AB} = \vec{k}_d - \vec{k}_0$ . Dans notre montage nous avons choisi  $\vec{AB}$  parallèle au plan de l'interface donc  $\vec{q} = \vec{AB}$ . Nous allons montrer l'intérêt de ce choix. Supposons qu'en un point O un rayon lumineux incident et un rayon diffusé passent d'un milieu d'incidence  $n$  à un milieu d'incidence  $n_1$ , la surface de séparation entre les deux milieux étant parallèle à  $\vec{AB}$  et normale à Ox. Le vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  devient après réfraction  $\vec{k}_0^1$  et le vecteur d'onde  $\vec{k}_d$  devient  $\vec{k}_d^1$ . (Figure 47 ). D'après les lois de la réfraction Ox,  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_0^1$  sont dans un même plan et  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_0^1$  ont même projection sur le plan normal à Ox.

$$\text{Sachant que } |\vec{k}_0| \approx |\vec{k}_d| \text{ et } |\vec{k}_0^1| \approx |\vec{k}_d^1| \approx \frac{n_1}{n} |\vec{k}_0|$$

il vient :

$$\vec{q} = \vec{AB} = \vec{k}_d - \vec{k}_0 = \vec{k}_d^1 - \vec{k}_0^1$$

et si nous appelons  $\Delta\theta$  l'angle entre  $\vec{k}_d$  et  $\vec{k}_0$ ,  $\Delta\theta_1$  l'angle entre  $\vec{k}_d^1$  et  $\vec{k}_0^1$ ;  $\Delta\theta$  et  $\Delta\theta_1$  sont toujours petits :

$$q = k_0 \Delta\theta = k_0^1 \Delta\theta_1$$

Nous voyons donc que le produit  $q = k_0 \cdot \Delta\theta$  se conserve à la traversée de la surface séparant les deux milieux. Dans un liquide proche de son point critique,



il existe de très forts gradients de densité, mais les surfaces d'égal indice sont horizontales donc parallèles à  $\vec{AB}$ . Le produit  $q = k_0 \Delta\theta$  se conserve lorsque les rayons lumineux se propagent à travers le fluide critique. Il en est de même à la traversée de la fenêtre de sortie de la cellule qui est approximativement orthogonale au plan vertical contenant le rayon diffusé ou le rayon réfléchi. Le fait d'avoir choisi un déplacement horizontal du diaphragme D2 nous permet donc de mesurer très facilement le vecteur d'onde  $q = k_0 \Delta\theta$  par une simple mesure d'angle et sans avoir à faire de correction à cause des gradients de densité dans la cellule.

## B - LA DETECTION ET L'ANALYSE.

La lumière diffusée est recueillie par le photomultiplicateur RCA 7265 qui reçoit aussi de la lumière diffusée élastiquement par les fenêtres de la cellule jouant le rôle d'oscillateur local. Il est difficile de connaître l'origine exacte de la lumière diffusée élastiquement, mais il est probable que les contraintes s'exerçant sur les fenêtres jouent un rôle appréciable. Le montage et la cellule en particulier présentent un plan de symétrie vertical, contenant l'axe optique ; on constate que la lumière diffusée élastiquement est située essentiellement dans le plan contenant l'axe horizontal  $Oy$  et le rayon réfléchi. Pour obtenir un oscillateur local suffisamment intense il est nécessaire de régler avec grande précision la hauteur du rayon réfléchi par rapport au trou du diaphragme D2 en agissant sur le miroir M2. Toutefois avec ce montage, l'intensité de l'oscillateur local n'est pas nettement supérieure à celle de la lumière diffusée par l'interface ; les spectres obtenus sont une superposition de spectres homodyne et hétérodyne. Le pourcentage d'homodyne s'accroît quand on approche du point critique, ce qui est normal puisque le rendement de la diffusion de surface augmente. Pour les petits angles de diffusion auxquels correspond une très grande intensité diffusée, surtout près de  $T_c$ , il est possible de diminuer le pourcentage d'homodyne tout en conservant un excellent rapport signal sur bruit : on diminue l'intensité diffusée par l'interface en ne se plaçant pas exactement à la réflexion totale ( Chapitre II ), l'intensité de l'oscillateur local reste constante. Nous avons apporté à l'électronique de détection quelques modifications afin d'obtenir plus de précision et de pouvoir exploiter pleinement l'amélioration du rapport signal sur bruit obtenu sur ce montage. En particulier le préamplificateur a été remplacé par un élément PAR plus linéaire. L'analyseur de spectre est toujours un analyseur Général Radio 1900 A. Les spectres obtenus sont exploités sur ordinateur si bien que nous ne traçons plus la courbe  $P_q(\omega)$  en fonction

de  $\omega$  mais nous mesurons l'intensité spectrale  $P_q(\omega_i)$ , moyennée sur une constante de temps de 30s dans le multiplicateur, pour un nombre fini de fréquences  $\omega_i$ . Pour cela une horloge H (Figure 46) délivre des impulsions séparées par des intervalles de temps supérieurs à la constante de temps 30s (2mm par exemple). A chaque impulsion horloge le signal moyenné délivré par le multiplicateur A est enregistré dans un analyseur multicanal et le compteur C change la fréquence d'analyse  $\omega_i$  de l'analyseur de spectre en  $\omega_{i+1} = \omega_i + \Delta\omega$ .

L'analyseur de spectre Général Radio 1900 A a une résolution maximum de 3Hz et ne permet guère d'analyser des fréquences inférieures à 10 ou 15Hz. D'autre part le rapport signal sur bruit S/N se dégrade lorsque la largeur du spectre étudié (supposé Lorentzien de largeur  $\gamma$ ) devient petit. Nous avons en effet obtenu (Chapitre III) le résultat suivant :

$$\frac{S}{N} = \sqrt{\gamma} \sqrt{\frac{\delta}{\gamma} T}$$

$\delta/\gamma$  est la résolution relative exigée et T le temps de moyenne, ici 30s. Pour toutes ces raisons nous envisageons d'utiliser un nouvel analyseur d'onde, actuellement en construction au laboratoire, qui permettra d'analyser des fréquences aussi basses que l'on désire, avec un temps de mesure réduit : le gain de temps est obtenu par une transposition des fréquences étudiées entre le moment où on mesure le signal et celui où on l'analyse. Indiquons rapidement le principe de fonctionnement de cet appareil.

Il comporte essentiellement un convertisseur analogique digital A/D, un registre R qui permet de stocker 1280 chiffres de 10 bits chacun, un convertisseur digital analogique D/A, un analyseur de spectre A.S. et une horloge H1 à 1MHz (Figure 48). Le fonctionnement comporte deux phases :

1) Dans une première phase, la porte P1 laisse passer le signal à étudier et la porte P2 ne laisse passer que les impulsions horloge ayant traversé le diviseur D1, c'est à dire à la fréquence  $1/n$  MHz. A chacune des impulsions, le registre R se décale d'une unité ; le contenu de la mémoire i est transféré dans la mémoire (i + 1). La première mémoire prend la valeur du signal à cet instant, délivrée sous forme digitale par le convertisseur A/D (10 bits). Après 1280 impulsions, le registre R est plein. Le signal qui est arrivé pendant l'espace de temps  $(1280.n.10^{-6})$ s a été échantillonné en 1280 valeurs et est maintenant stocké en R.

2) Dans la deuxième phase la porte P2 laisse passer les impulsions à 1MHz de l'horloge, celles-ci provoquent encore le décalage du registre R, mais la porte

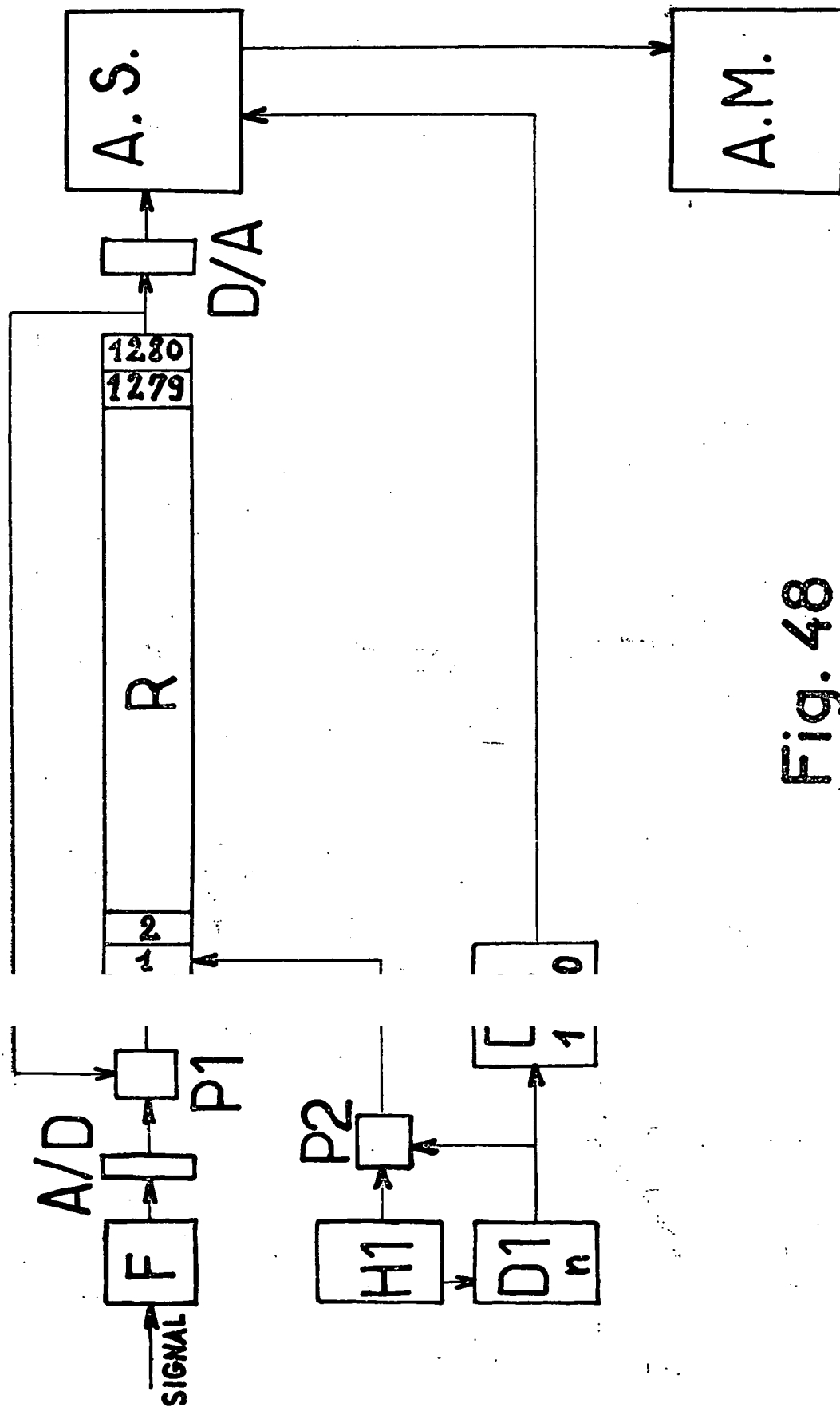


Fig. 48



P1 est telle que R est alors fermé sur lui même. L'information stockée dans R circule donc à une vitesse  $n$  fois supérieure à la vitesse d'échantillonnage. Un convertisseur digital analogique D/A est placé sur la mémoire 1280 et délivre une tension analogue au signal initial mais comprimée dans le temps par le facteur  $n$  et qui se répète à chaque tour de registre. Cette tension est analysée dans l'analyseur de spectre A.S. . La fréquence d'analyse change à chaque tour de registre grâce aux impulsions que le diviseur D2 commandé par l'horloge adresse à l'analyseur. Pour chaque fréquence, l'ensemble de l'information contenue en R est donc analysée. On obtient ainsi 400 valeurs de  $P_q(\omega)$  qui sont enregistrées dans l'analyseur multicanaux A.M..

Un appareil de ce type ne fonctionne évidemment que si la fréquence d'échantillonnage est plus grande que les fréquences à étudier. On montre qu'il faut au moins deux échantillonnages par Hertz pour définir le signal. On est ainsi conduit à placer devant l'appareil un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est inférieure à  $1/2n$  MHz. ( En l'absence de filtre le signal délivré par l'analyseur d'onde n'est pas la puissance spectrale de la composante à la fréquence  $f$  du signal, mais la somme des puissances spectrales des divers composantes  $(f + \frac{k}{2n} 10^6)$  ( $k$  entier); le spectre est replié sur lui même).

Examinons maintenant l'intérêt de cet analyseur en le comparant par exemple à l'analyseur général radio utilisé jusqu'à présent. Si nous analysons le signal à l'aide de l'analyseur général radio, pour obtenir la même définition et le même rapport signal sur bruit, nous devons analyser le signal à la fréquence  $\omega_i$  pendant le temps

$$1280 \cdot n \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

Soit pour avoir 400 points du spectre :

$$512 \cdot n \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

Le même spectre est obtenu avec ce nouvel appareil en un temps beaucoup plus court et égal à la somme du temps d'enregistrement du signal dans les mémoires :

$$1280 \cdot n \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

et du temps d'analyse, soit 400 fois :

$$1280 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

Soit au total :

$$( 1280 \cdot n \cdot 10^{-6} + 0,512 ) \text{ s}$$

Supposons que nous désirons analyser un spectre dont la fréquence maximum est de 300Hz. La fréquence d'échantillonnage nécessaire est alors de l'ordre de 1000Hz soit  $n=1000$ .

Le temps d'analyse est de 1,8s environ tandis qu'il est de 512s avec l'analyseur général radio.

Remarquons que le gain de temps est d'autant plus élevé que les fréquences analysées sont petites. Il réside dans le fait qu'on a séparé les opérations mesure et analyse. Le temps de mesure ne peut être raccourci qu'au détriment du rapport signal sur bruit, c'est pourquoi on le garde long mais on s'arrange pour faire cette mesure qu'une seule fois et ensuite on analyse rapidement à des fréquences différentes de l'information stockée.

Le gain de temps se traduit par un gain dans le rapport signal sur bruit : le signal est moins sensible aux fluctuations à long terme du laser.

### C - LA CELLULE ET LE THERMOSTAT

La cellule contenant l'anhydride carbonique est en acier inoxydable ; son diamètre intérieur est 30 mm et sa longueur 30mm. Elle est fermée à chaque extrémité par une fenêtre de silice fondue de 20mm d'épaisseur. L'ouverture optique est pour chaque fenêtre rectangulaire de dimension 10x30mm. Les joints entre l'acier et la silice sont en indium et la cellule est munie d'un tube de cuivre permettant son remplissage, comme précédemment.

Le thermostat que nous avons construit permet de stabiliser la température à  $2 \cdot 10^{-4} \text{°C}$  près. Il se compose d'une enveloppe externe E stabilisée en température à l'aide d'un thermomètre à contact à quelques  $10^{-2} \text{°C}$  près. Un bloc de cuivre B dans lequel est logée la cellule est située à l'intérieur. Le bloc de cuivre et l'enveloppe externe E sont en contact par l'intermédiaire d'un élément à effet Peltier. Un thermomètre à résistance de platine (PAR model PT-2) mesure la température de B tout près de l'élément Peltier à  $10^{-3} \text{°C}$  près et régule sa température en agissant sur le courant circulant dans celui-ci. Une sonde à quartz est située dans l'acier de la cellule et mesure sa température à  $10^{-4} \text{°C}$  près ( thermomètre Hewlett Packard 2801 A) On observe alors des fluctuations de température au niveau de la cellule de  $10^{-3} \text{°C}$  en 3 heures environ. Ces dérives lentes sont compensées en agissant sur la référence d'un ampli différentiel du thermomètre à résistance de platine. Cette référence est modifiée à l'aide d'un moteur commandé par le thermomètre à quartz. La vitesse maximum de modification de la référence correspond à une dérive de  $10^{-3} \text{°C}$  par heure.

#### D - EXEMPLE DE RESULTAT EXPERIMENTAL.

Nous donnerons ici un exemple de résultat expérimental, obtenu récemment sur ce nouveau montage, afin d'illustrer sur un exemple le gain de précision obtenu.

La Figure 49 représente le spectre de la lumière diffusée par les fluctuations de l'interface liquide-vapeur de l'anhydride carbonique obtenu sur ce montage. L'écart au point critique est  $T_c - T = 0,59^\circ\text{C}$  et le nombre d'onde  $q = 3325\text{cm}^{-1}$ . Les points sont expérimentaux.

Nous avons comparé le spectre expérimental au spectre théorique  $P_q(\omega)$  calculé au Chapitre I. En fait, le spectre est comparé non pas à  $P_q(\omega)$  mais à l'expression :

$$(80) \quad P_q(\omega) + \lambda \int d\omega' P_q(\omega') P_q(\omega - \omega') / \int d\omega' P_q(\omega')$$

$\lambda$  est un paramètre ajustable qui représente le rapport entre les rendements homodyne et hétérodyne. La courbe en trait plein de la Figure 49 représente le spectre théorique (80) choisi de manière à rendre minimum l'écart quadratique moyen entre les points expérimentaux et la courbe. La courbe en pointillés est obtenue de manière analogue en remplaçant le spectre exact  $P_q(\omega)$  par le spectre des fluctuations de l'oscillateur harmonique. Les fluctuations thermiques de l'interface sont alors confondues avec celles d'une membrane mince ayant même modes propres.

L'écart quadratique moyen est quatre fois plus faible pour la première courbe que pour la seconde. L'accord entre la première courbe et les points expérimentaux est particulièrement bon aux basses fréquences, là où les deux courbes théoriques diffèrent le plus. Pour ces deux courbes, le meilleur accord est obtenu avec des valeurs de  $\lambda$  légèrement différentes, voisines de 0,3. Les valeurs du paramètre  $\lambda$  obtenus sont respectivement 4,27 et 4,00.

Ce résultat montre qu'il est possible de différencier nettement, sur ce nouveau montage, le spectre des fluctuations d'un interface, de celui d'un oscillateur harmonique, dans la région  $\gamma \ll 1$ .

On déduit du spectre expérimental 49

$$\alpha = 3,32 \cdot 10^{-2} \text{ dynes/cm}$$

$$\eta_c = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ poises}$$

l'élargissement instrumental est ici totalement négligeable. La valeur de la tension superficielle  $\alpha$  trouvée est en accord avec la valeur à la même température résultant de la moyenne sur  $q$  des mesures effectuées en incidence normale (Chapitre V)

$$\alpha = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ dynes/cm}$$

L'amélioration considérable du rapport signal sur bruit nous permet des mesures plus précises de la tension superficielle  $\alpha$  et surtout de la viscosité  $\eta$ . Le domaine des fluctuations accessibles est très accru : pour  $T_c - T = 0,3^\circ\text{C}$  nous avons obtenu de très bons spectres dans le domaine  $200 < q < 8000 \text{ cm}^{-1}$ . La résolution spectrale qui est limitée par l'imprécision  $\Delta q$  sur le nombre d'onde  $q$  (Chapitre V (B,a)) est d'autant meilleurs que  $q$  est grand : sur ce nouveau montage  $\Delta q$  est comparable à celui de l'ancien montage mais  $q$  est plus grand ; la résolution est bien meilleure

Le rendement de la diffusion est effectivement bien supérieur sur ce montage que sur l'ancien, ceci d'autant plus qu'on approche de  $T_c$  (Chapitre II). Nous espérons pouvoir faire des mesures de viscosité et de tension superficielle beaucoup plus près de  $T_c$ .

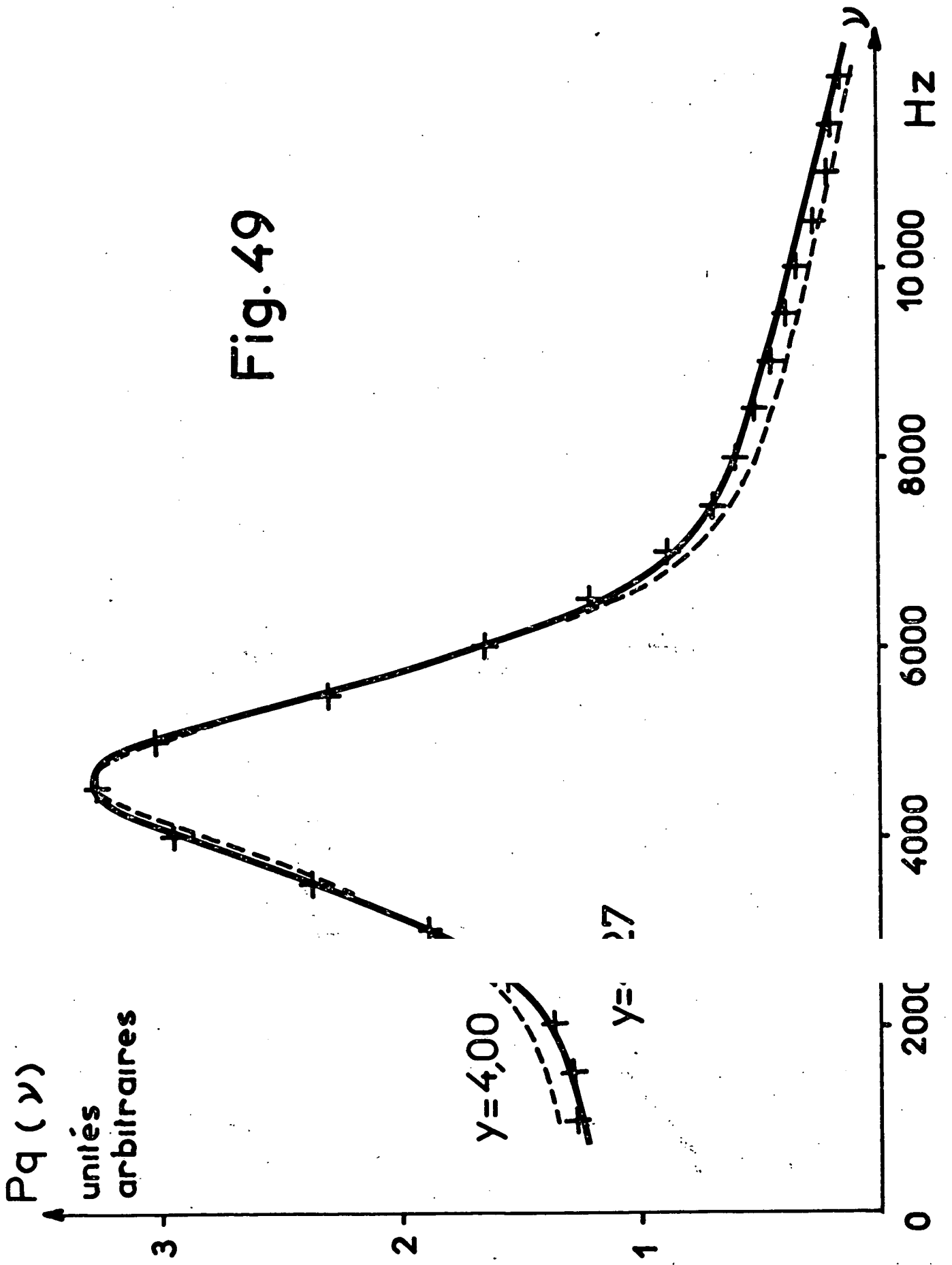


Fig. 49

## CONCLUSION

Nous avons réussi à mettre en évidence l'évolution temporelle des ondes de surface excitées thermiquement sur une interface liquide, en faisant l'analyse spectrale de la lumière diffusée au voisinage de la direction de réflexion régulière. La haute résolution nécessaire est obtenue par spectroscopie de battements lumineux. Ceci nous a permis de développer une méthode d'étude des interfaces liquides qui présente sur les méthodes classiques plusieurs avantages :

- Les mesures n'apportent aucune perturbation au système physique étudié.

Ainsi il est possible de mesurer la viscosité de l'anhydride carbonique très près de son point critique alors que les mesures classiques demandent des corrections trop grandes et imprécises par suite de la grande compressibilité du fluide.

- Cette méthode permet des mesures de tension superficielle très faible, (moins de  $10^{-3}$  dynes/cm) dans un domaine non accessible aux mesures classiques (limitées à quelques  $10^{-1}$  dynes/cm).

Sur le plan théorique nous avons résolu le problème de la répartition spectrale de la lumière diffusée en appliquant les lois de l'hydrodynamique et les principes de la mécanique statistique. Nous avons montré que les phénomènes de dissipation en volume pouvaient affecter la forme du spectre dans les conditions d'amortissement voisines de l'amortissement critique. Ces effets sont importants à connaître pour déduire des spectres expérimentaux des valeurs vraiment précises de la tension superficielle et de la viscosité.

Expérimentalement nous avons étudié un grand nombre de liquides simples et plus particulièrement l'interface liquide-vapeur de  $\text{CO}_2$  près du point critique. Parmi les résultats les plus importants citons :

- La mesure de la tension superficielle compatible avec la relation :

$$\alpha = \alpha_0 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^\mu$$

$$\mu = 1,253 \pm 0,010$$

$$\alpha_0 = 19,7 \pm 1,2 \text{ dynes/cm}$$

dans la zone de température  $0,034 \leq T_c - T \leq 30^\circ\text{C}$ .

Nous avons trouvé qu'à la précision des mesures,  $\alpha_0$  et  $\mu$  sont indépendants de  $T$ . Les coefficients  $\alpha_0$  et  $\mu$  qu'il est intéressant de connaître pour l'étude du point critique sont les valeurs limites de ceux-ci lorsque  $T \rightarrow T_c$ .

c'est pourquoi il est intéressant de faire des mesures aussi près que possible de  $T_c$ . Aucune théorie ne permet en effet de prévoir à quel écart de température ( $T_c - T$ ) ces limites sont atteintes. Notre méthode nous a permis d'approcher beaucoup plus près de  $T_c$  que les méthodes classiques. Celles-ci sont limitées à quelques degrés de  $T_c$ .

- La mesure de la viscosité moyenne :

$\frac{1}{2} [\eta_{\text{liquide}} + \eta_{\text{vapeur}}] = (350 \pm 50) 10^{-6}$  poises à  $0,034^\circ\text{C}$  de  $T_c$ . Cette mesure nous a permis de montrer que s'il y a divergence de la viscosité près de  $T_c$ , celle-ci est faible et inférieure à l'erreur de mesure.

Enfin à l'aide d'un nouveau montage nous avons beaucoup amélioré les conditions de détection et nous avons pu mettre en évidence sur le spectre de la lumière diffusée l'effet dû à la dissipation en volume.

A l'aide de ce montage nous pensons pouvoir mesurer la tension superficielle et la viscosité avec une précision accrue et à une proximité supérieure de  $T_c$ .

On peut envisager de multiples prolongements à ce travail :

- Il serait intéressant de refaire sur d'autres fluides purs les mesures que nous avons effectuées sur  $\text{CO}_2$ . En fait des études de ce type sont actuellement en cours sur le Xénon à M.I.T. et sur  $\text{SF}_6$  par le groupe de Webb. Mais on peut aussi envisager des liquides très différents : un métal tel que le mercure mériterait d'être étudié ; les quelques mesures concernant la tension superficielle en fonction de la température que l'on peut trouver dans la littérature, donnent une variation très différente de celle observée pour  $\text{CO}_2$  (par exemple  $\mu = 0,67$  pour le mercure (50)) Le point critique du mercure a déjà été étudié expérimentalement (51) dans une cellule tout en métal, mais la nécessité de fenêtres optiques complique beaucoup l'expérience.

- Des interfaces particuliers méritent d'être étudiés par ce procédé. Recemment la méthode développée vient d'être utilisée au laboratoire par D. LANGEVIN (27) pour étudier la surface libre d'un nématique dans un champ magnétique. On peut déduire des spectres la capillarité et plusieurs des cinq coefficients de viscosité intervenant dans l'hydrodynamique de ces fluides.

On envisage l'étude de films minces déposés à la surface d'un liquide. L'étude du spectre de la lumière diffusée doit permettre de déterminer ses paramètres visco-élastiques sans perturber ses propriétés. A la limite l'extension à des membranes biologiques pourrait être envisagée.

- Enfin cette technique pourrait permettre d'élucider des phénomènes sur lesquels il existe semble-t-il assez peu d'informations : la transformation de la surface d'un métal au voisinage de la fusion ; la structure de l'interface liquide vapeur près du point triple.

## APPENDICE

Si le fluide est compressible, il peut exister un certain couplage entre les fluctuations de surface et de densité ; nous allons montrer que, même à l'approche du point critique (où la compressibilité diverge), ce couplage demeure négligeable tant que les forces de capillarité l'emportent sur les forces de gravité et tant que le régime reste hydrodynamique ( $1/q \gg$  portée des corrélations spatiales).

Soit  $\rho_0$  la masse spécifique moyenne du fluide et  $\delta\rho$  ses fluctuations. Soit  $\vec{V} + \delta\vec{V}$  la vitesse du fluide ;  $\vec{V}$  représentant la vitesse associée au fluide incompressible de masse spécifique  $\rho_0$ .

L'équation de conservation de la masse :

$$(81) \quad \text{div} (\rho_0 + \delta\rho) (\vec{V} + \delta\vec{V}) + \frac{\delta(\rho_0 + \delta\rho)}{\delta t} = 0$$

conduit à la relation :

$$(82) \quad \rho_0 \vec{q} \cdot \delta\vec{V}_{q\omega} + \delta\rho_{q\omega} (\vec{q} \cdot \vec{V} - \omega) = 0$$

Si l'on prend les transformées de Fourier spatiale et temporelle des deux membres :

$$\delta\vec{V}(\vec{r}, t) = \int \delta\vec{V}_{q\omega} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t} \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 \vec{q} d\omega$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \int \delta\rho_{q\omega} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t} \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 \vec{q} d\omega$$

et si l'on néglige  $\delta\rho/\rho_0$  devant 1.

Dans l'équation (82), nous pouvons négliger  $\vec{q} \cdot \vec{V}$  devant  $\omega$  (ceci revient à négliger l'amplitude des fluctuations devant leur longueur d'onde).

On obtient alors :

$$\delta V_{q\omega} \approx \frac{\omega}{q} \frac{\delta\rho_{q\omega}}{\rho_0}$$

Cette quantité est à comparer à :

$$V_{q\omega} = \omega \zeta_{q\omega}$$



( $\zeta_{q\omega}$  est l'amplitude de l'onde de surface de vecteur  $\vec{q}$  et de pulsation  $\omega$ ).

Nous évaluons le rapport :

$$(83) \quad c(\omega) = \frac{\overline{|\delta V_{q\omega}|^2}}{\overline{|V_{q\omega}|^2}} = \frac{1}{q^2 \overline{|\zeta_{q\omega}|^2}} \frac{\overline{|\delta\rho_{q\omega}|^2}}{\rho_0^2}$$

Tant que  $\epsilon$  est très petit devant l'unité, nous pourrions dire que les fluctuations de surface et les fluctuations de densité en volume sont pratiquement découplées. Les quantités  $\delta\rho_{q\omega}$  et  $\zeta_{q\omega}$  figurant dans l'expression (83) sont celles que l'on calcule en négligeant tout couplage :

$$\overline{|\delta\rho_{q\omega}|^2} = \overline{|\delta\rho_q|^2} S_{\rho,q}(\omega)$$

$$\overline{|\zeta_{q\omega}|^2} = \overline{|\zeta_q|^2} S_{\zeta,q}(\omega)$$

$S_{\rho,q}(\omega)$  et  $S_{\zeta,q}(\omega)$  sont les densités spectrales des fluctuations thermiques de densité et de coordonnée verticale des points de la surface, normalisés de telle sorte que :

$$\int S_{\rho,q}(\omega) d\omega = 1 \quad ; \quad \int S_{\zeta,q}(\omega) d\omega = 1$$

La mécanique statistique permet de plus d'évaluer :

$$\overline{|\delta\rho_q|^2} = -\rho_0^2 k_B T \left( \frac{\delta\rho}{\delta P} \right)_T$$

$$\overline{|\zeta_q|^2} = \frac{k_B T}{(\alpha q^2 + \Delta\rho g) \mathcal{A}}$$

On en déduit :

$$c(\omega) = \left( \frac{\delta\rho}{\delta P} \right)_T \cdot \left( \alpha + \frac{\Delta\rho g}{2} \right) \mathcal{A} \cdot \frac{S_{\rho,q}(\omega)}{S_{\zeta,q}(\omega)}$$

Or au voisinage du point critique :

$$\left( \frac{\partial\rho}{\partial P} \right)_T \propto \frac{1}{(T_c - T)^\gamma} \quad \text{avec } \gamma = 1,2$$

$$\alpha \propto (T_c - T)^\mu \quad \text{avec } \mu = 1,2$$

$$\Delta\rho \propto (T_c - T)^\beta \quad \text{avec } \beta = 0,34$$

Les exposants  $\gamma$  et  $\mu$  étant très voisins, la valeur du produit  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \cdot \alpha_q$  demeure pratiquement constante ( $\approx 2 \times 10^{-8}$ ) à l'approche de  $T_c$ , tant que les forces de capillarité demeurent prépondérantes.

À l'approche de  $T_c$ , il paraît justifié d'écrire  $S_{\rho,q}(\omega)$  sous la forme  $\delta(\omega)$ , tenant compte du fait que la raie Rayleigh comprend la presque totalité de l'intensité (les composantes Brillouin sont relativement très peu intenses) et a une largeur très étroite devant la résolution 3 Hz de l'analyseur d'onde (d'après (44) pour  $T_c - T = 0,044^\circ\text{C}$ ;  $q = 380 \text{ cm}^{-1}$ , on attend une largeur de 0,2 cycle). Par suite, en intégrant le rapport  $S_{\rho,q}(\omega)/S_{\zeta,q}(\omega)$  sur un intervalle égal à la résolution de notre spectromètre, nous obtenons pratiquement 0 si  $\omega \neq 0$  et :

$$c(0) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\alpha + \frac{\Delta \rho \cdot g}{q^2}\right) A \cdot \frac{1}{S_{\zeta,q}(0)} \quad \text{si } \omega = 0.$$

A l'aide de cette expression, nous pouvons aisément vérifier que la condition  $c(0) \ll 10^{-5}$  était satisfaite dans tous les cas étudiés expérimentalement. Il est donc justifié de considérer que les fluctuations de densité et de surface sont entièrement découplées comme pour un fluide incompressible.

Ce résultat peut être obtenu d'une manière moins rigoureuse mais plus parlante en remarquant que la compressibilité du fluide n'intervient pas dans la propagation des ondes de surface si celles-ci sont complètement découplées des ondes sonores dans le milieu. Ce découplage est réalisé lorsque les vitesses de propagation  $V_{\text{surf.}}$  et  $V_{\text{vol.}}$  de ces ondes sont très différentes. Pour un amortissement faible (ce qui est mal réalisé près de  $T_c$ ) :

$$V_{\text{surf.}}/V_{\text{vol.}} = \sqrt{\alpha \chi q} \quad (\chi \text{ compressibilité}).$$

Nous avons vu précédemment que  $\alpha \chi$  varie de manière négligeable avec  $T_c - T$ . La relation  $V_{\text{surf.}}/V_{\text{vol.}} \ll 1$  valable loin de  $T_c$  reste donc valable près de  $T_c$ .

## REFERENCES

- (1) V. SMOLUCHOWSKI - Ann. de Phys. 25 p. 225 (1908)
- (2) L.I. MANDELSTAM - Ann. de Phys. 41 p. 609 (1913)
- (3) J.W. RAYLEIGH - Scientific Papers A. 322 p.388 (1907)
- (4) A.A. ANDRONOV et M.A. LEONTOVICH - Z. Phys. 38 p. 485 (1926)  
A.A. ANDRONOV Collected works - Izd. Akad. Nauk SSSR (1956)  
R. GANS - Ann. Phys. 79 p. 204 (1926)
- (5) C.V. RAMAN et L.A. RAMDAS - Proc. Roy. Soc. A 108 p. 561 (1925)  
C.V. RAMAN et L.A. RAMDAS - Proc. Roy. Soc. A 109 p. 150 et p. 272 (1925)
- (6) I.L. FABELINSKII - Molecular Scattering of Light  
Phenum Press - New York (1968)
- (7) L.I. KOMAROV et I.Z. FISHER - Sov. Phys. JETP 16 p. 1358 (1963)  
R. PECORA - J. Chem. Phys. 40 p. 1604 (1963)
- (8) L. VAN HOVE - Phys. Rev. 95 p. 249 (1954)
- (9) G. BENEDEK - Polarisation Matière et Rayonnement p. 49  
P.U.F. Paris (1969)
- (10) M. PAPOULAR - J. de Physique. 29 p. 81 (1968)
- (11) V.G. LEVICH - Physicochemical Hydrodynamics  
Traduit par Scripta Technica Inc. (Prentice Hall, Inc.  
Englewood Chiffs, N.J. 1962) Chap. XI.)
- (12) R.H. KATYL et U. INGARD - Phys. Rev. Letters 19 p.64 (1967)
- (13) A.T. FORRESTER - J. Opt. Soc. Am. 51 p. 253 (1961)
- (14) H.Z. CUMMINS et H.L. SWINNEY - Progress in Optics Vol VIII (1970)  
Edited by Emil WOLF- North Holland Publishing  
compagny Amsterdam, Netherlands.
- (15) M.A. BOUCHIAT, J. MEUNIER et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sciences. Paris 226  
p. 255 (1968)
- (16) M.A. BOUCHIAT et J. MEUNIER - C.R. Acad. Sciences- Paris 226 p. 301 (1968)
- (17) D. CRUCHON, J. MEUNIER et M.A. BOUCHIAT - C.R. Acad. Sciences -Paris 267  
p. 32 (1968)
- (18) J. MEUNIER, D. CRUCHON et M.A. BOUCHIAT - C.R. Acad. Sciences Paris 268  
p. 92 (1969)
- (19) J. MEUNIER, D. CRUCHON et M.A. BOUCHIAT - C.R. Acad. Sciences Paris 268  
p. 422 (1969)
- (20) J. MEUNIER - J. de Phys. 30 p. 933 (1969)
- (21) M.A. BOUCHIAT et J. MEUNIER - Phys. Rev. Letters 23 p. 752 (1969)
- (22) R.H. KATYL et U. INGARD - Phys. Rev. Letters 20 p. 248 (1968)
- (23) J.S. HUANG et W.W. WEBB - Phys. Rev. Letters 23 p. 160 (1969)  
J.S. HUANG Properties of the interface near the critical consulate point of a  
Binary Liquid Mixture; Ph. D. Thesis Cornell University (1969)
- (24) L.D. LANDAU et G. PLACZECK - Phys. Z. Sowjetunion 5 p. 172 (1934)

- (25) R.D. MOUNTAIN - Rev. Modern Phys. 38 p. 34 (1966)
- (26) M.A. BOUCHIAT et J. MEUNIER - J. de Physique à paraître (1971)
- (27) M.A. BOUCHIAT et D. LANGEVIN - C.R. Acad. Sciences Paris à paraître (1971)
- (28) L.D. LANDAU et G. PLACZECK - Physique Statistique p. 477 Edition Mir  
Moscou (1967)
- (29) M. PAPOULAR - C.R. Acad. Sciences Paris 266 p. 592 (1968)
- (30) M. BORN et E. WOLF - Principles of Optics p. 498; Pergamon Press  
New York 2ème edition (1964)
- (31) Polarisation Matière et Rayonnement p. 121 Volume Jubilaire en l'honneur  
d'Alfred KASTLER, Ed. par Société Française de Physique P.U.F. Paris (1969)
- (32) L.P. KADANOFF, W. GOTZE, D. HAMBLEM, R. MECHT, E.A.S. LEWIS, V.V. PALCIAUSKAS,  
M. RAYL, J. SWIFT, D. ASPNES et J. KANE - Rev. Modern Physics 39 p. 395 (1967)
- (33) J.S. HUANG et W.W. WEBB - J. of Chem. Phys. 50 p. 3677 (1969)  
J.S. HUANG Properties of the interface near the critical consolute point of a  
Binary Liquid Mixture - Ph.D. Thesis Cornell University (1969)
- (34) Handbook of Chemistry and Physics 45th Edition edited by C.D. HODGMAN  
( Chemical Rubber Compagny - Ohio 1964)
- (35) D. CRUCHON - Etude des ondes de capillarité excitées thermiquement à la  
surface d'un liquide pur; Thèse de 3ème cycle (1969)
- (36) Fluida S.I. 200 fabriqué sous licence Dow Corning Corporation par la  
" Société industrielle des silicones"
- (37) J. KESTIN, J. M. WHITELAW et T.F. ZIEN - Physica 30 p. 161 (1964)  
W. HERREMAN, A. LATTENIST, W. GREVENDONK et A. De BOCK - Physica 52 p. 489  
(1971)
- (38) J.V. SENGHERS - Critical Phenomena, Proceedings of a Conference, Washington, DC  
(1965)
- (39) H.N.V. TEMPERLEY, J.S. ROBINSON et G.S. RUSHBROOKE -  
Physics of simple liquids p. 558 ; North Holland (1968)
- (40) International Critical Tables of Numerical Data - Vol III, Mac Graw-Hill Book  
Compagny (1968)
- (41) A. MICHELS, B. BLAISE et C. MICHELS - Proc. Roy. Soc. A. 160 p. 358 (1937)  
H.L. LORENTZEN Acta Chem. Scand. 7 p. 1336 (1953) Voir également :  
Statistical Mechanics of Equilibrium and Non Equilibrium Ed. J. Meixner  
( Amsterdam, North Holland)
- (42) D. STANSFIED - Proc. Phys. Soc. 72 p. 854 (1958)
- (43) B.L. SMITH, P.R. GARDNER et E.H.C. PARKER - J. Chem. Phys. 47 p. 1148 (1967)
- (44) H.L. SWINNEY et H.Z. CUMMINS - Phys. Rev. 171 p. 152 (1968)
- (45) B. WIDOM - J. Chem. Phys. 43 p. 3892. (1965)
- (46) M.E. FISHER - J. Math. Phys. 5 p. 944 (1964)
- (47) P.A. EGELSTAFF et J.W. RING - in Physics of Simple Liquids, Edited by  
H.N.V. Temperley, J.S. ROWLINSON and G.S. RUSHBROOKE Chapitre 7 -  
North Holland Publishing Cy (1968)
- (48) P. HELLER-Report Progr. Phys. 30 p. 731 (1967)
- (49) S. FISK et B. WIDOM - J. Chem. Phys. 50 p. 3219 (1969)
- (50) A.V. GROSSE - J. Inorg. Nucl. Chem 24 p. 147 (1962)
- (51) F. HENSEL et E.U. FRANK - Rev. Mod. Phys 40 p. 697 (1968)