



HAL
open science

Diffusion Rayleigh-Brillouin dans les gaz polyatomiques

Anne-Marie Cazabat

► **To cite this version:**

Anne-Marie Cazabat. Diffusion Rayleigh-Brillouin dans les gaz polyatomiques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1976. Français. NNT : . tel-00011822

HAL Id: tel-00011822

<https://theses.hal.science/tel-00011822>

Submitted on 8 Mar 2006

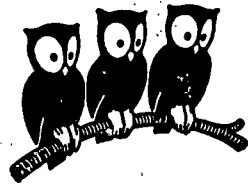
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

UNIVERSITÉ DE PARIS

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE A.0.12.605
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

par Anne-Marie CAZABAT
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "DIFFUSION RAYLEIGH-BRILLOUIN DANS LES GAZ POLYATOMIQUES"

Soutenue le 10 JUIN 1976
devant le Jury composé de :

MM. J. BROSEL , Président
L. CECCHI
J.P. HANSEN
P. LALLEMAND
G. NOUCHI
M. NELKIN , membre invité

)
Examineurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

par Anne-Marie CAZABAT
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"DIFFUSION RAYLEIGH-BRILLOUIN DANS LES GAZ POLYATOMIQUES"

Soutenue le 10 JUIN 1976

devant le Jury composé de :

MM. J. BROSEL, Président

L. CECCHI
J.P. HANSEN
P. LALLEMAND
G. NOUCHI

)
Examineurs

M. NELKIN, membre invité

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure dans le groupe de recherches de Messieurs les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL. Je les remercie vivement de leur accueil.

P. LALLEMAND a assumé la direction de cette thèse. Son dynamisme et la richesse de ses idées, sur le plan théorique aussi bien qu'expérimental, sont pour moi une aide précieuse qu'il ne m'a pas ménagée au cours de ce travail. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Dans le cadre de sa thèse de 3ème cycle, Jean LAROUR m'a apporté en 1974-1975 une collaboration que ses qualités et sa personnalité ont rendue fructueuse et agréable. Je l'en remercie chaleureusement.

J'ai trouvé dans le Laboratoire de bons camarades. Leur sympathie a animé ces années de recherche; je suis très heureuse de les remercier ici.

Je remercie également les techniciens et ingénieurs du groupe, tout particulièrement P. CASSOU et J.C. GUILLAUME qui ont réalisé au long de ce travail, avec leur habituelle gentillesse et compétence, les éléments mécaniques du montage.

L'asservissement électronique du laser doit beaucoup à G. CAMY, du groupe de Physique des Lasers de l'Université Paris-Nord. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

Mademoiselle BRODSCHI s'est chargée, avec sa gentillesse et son efficacité coutumières, de la frappe de ce mémoire. Madame AUDOIN, dans des conditions difficiles, en a assuré le tirage. Je les en remercie très vivement.

J'adresse enfin mes respectueux remerciements à tous les Professeurs qui ont accepté de constituer le Jury de cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES GAZ

I. <u>ECHELLES CARACTERISTIQUES D'UN GAZ PUR</u>	I.1
1) Ordres de grandeur	I.1
2) Comparaison à l'échelle d'observation	I.4
3) Définitions usuelles	I.6
II. <u>DESCRIPTIONS D'UN GAZ PUR</u>	I.8
1) Echelle macroscopique : Rappels	I.8
2) Domaine hydrodynamique	I.10
3) Domaine cinétique	I.14
III. <u>APPLICATION DE CES THEORIES AUX FLUCTUATIONS</u>	I.17
IV. <u>LA METHODE DE MORI</u>	I.21
1) Equation de Langevin généralisée	I.21
2) Construction d'un espace de Hilbert sur les variables dynamiques	I.22
3) Décomposition en sous-espaces orthogonaux	I.23
4) Discussion de la relation $\langle f(t) A_0^* \rangle = 0$	I.25
V. <u>ANALYSE D'UNE EXPERIENCE DE DIFFUSION DE LA LUMIERE</u>	I.28
1) Schéma du montage et intensité diffusée dans une direction donnée	I.29
2) Calcul de $S(\vec{q}, \omega)$	I.36
<u>CHAPITRE II : THÉORIES DES GAZ</u>	II.1

A. <u>GAZ MONOATOMIQUES</u>	II.2
1) Méthode de Chapman-Enskog	II.3
2) L'hydrodynamique translationnelle	II.10
3) L'hydrodynamique généralisée	II.12
4) La méthode de Wang Chang et Uhlenbeck	II.17
5) La méthode des modèles	II.28
B. <u>GAZ POLYATOMIQUES</u>	II.41
1) Phénomènes de relaxation dans les gaz polyatomiques	II.41
2) Théorie de l'hydrodynamique translationnelle	II.52
3) Théorie des modèles	II.60

<u>CHAPITRE III : MONTAGE EXPÉRIMENTAL</u>	III.1
1) Laser Hélium-Néon	III.3
2) Laser à Argon ionisé	III.9
3) Quelques généralités sur les interféromètres FP plans	III.14
4) Les Fabry-Perot sphériques	III.18
5) Schéma général du montage	III.23

<u>CHAPITRE IV : ETUDE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS</u>	IV.1
1) Introduction	IV.1
2) Procédés expérimentaux	IV.4
3) L'Oxygène et l'Azote	IV.7
4) Le Méthane	IV.13
5) Généralisation de la théorie TH	IV.19
6) Le Dioxyde de Carbone	IV.20
7) L'Hexafluorure de Soufre	IV.22
8) Conclusion	IV.30

APPENDICES

<u>APPENDICE I</u> : Rappel sur les notations tensorielles	A.I.1
<u>APPENDICE II</u> : A) Matrices de Mori	A.II.1
B) Hydrodynamique translationnelle	A.II.8
<u>APPENDICE III</u> : Méthode de Chapman Enskog	A.III.1
<u>APPENDICE IV</u> : Complément chapitre II : Gaz monoatomique	A.IV.1
<u>APPENDICE V</u> : Complément chapitre III : Gaz polyatomiques	A.V.1
<u>APPENDICE VI</u> : Corrections de non idéalité des gaz	A.VI.1

<u>BIBLIOGRAPHIE</u> : Références	R.1
-----------------------------------	-----

- INTRODUCTION -

La diffusion de la lumière par les poussières et les suspensions colloïdales est d'observation courante. C'est elle qui, par exemple, met en évidence le trajet d'un faisceau lumineux. La première étude expérimentale systématique de la diffusion par de petites particules en suspension dans un gaz est due à Tyndall (1869).

L'existence d'une diffusion par les molécules mêmes d'un gaz pur et homogène a été envisagée théoriquement par Rayleigh (1900) en vue d'expliquer la couleur bleue du ciel, et mise en évidence pour la première fois par Cabannes (1915) qui put en déduire une mesure du nombre d'Avogadro.

La théorie du phénomène est due à Einstein (1910). Il a établi que ce sont les fluctuations statistiques locales de la constante diélectrique qui sont à l'origine de la diffusion observée dans un fluide à l'équilibre. (On suppose bien entendu ici que la longueur d'onde utilisée n'excite aucune fluorescence du système.)

Dans un gaz, les fluctuations de constante diélectrique sont dues essentiellement aux fluctuations de densité. Pour un faisceau incident polarisé rectilignement, la lumière diffusée est alors totalement polarisée. Les fluctuations d'anisotropie présentes dans les gaz formés de molécules non sphériques donnent lieu, elles, à une diffusion dépolarisée sensiblement plus faible à laquelle nous ne nous intéresserons pas.

Le spectre en fréquence de la lumière diffusée dans une direction donnée a été déterminé théoriquement par Brillouin (1922) et Landau. En première approximation, la lumière diffusée a la même fréquence que la lumière incidente. Une analyse à l'échelle du gigahertz montre l'existence d'une

structure fine de la raie diffusée pour un faisceau incident monochromatique, dont la mise en évidence expérimentale est due à Gross (1930) qui a analysé la lumière diffusée par un cristal de quartz, puis par un liquide.

Lors de l'observation à un angle donné, l'expérience est sensible aux excitations de vecteur d'onde donné q .

Les excitations élémentaires de vecteur d'onde q présentes dans le milieu et évoluant selon un mode diffusif conduisent à une raie centrée sur la fréquence de l'onde incidente : c'est la raie Rayleigh. De part et d'autre de cette raie, on trouve les raies Brillouin constituant un doublet symétrique dont l'écart en fréquences est proportionnel au vecteur d'onde q et à la vitesse du son dans le milieu. Elles correspondent à des excitations qui évoluent en se propageant et sont interprétables en termes d'ondes acoustiques longitudinales. (On ne se préoccupera pas ici d'ondes transversales qui jouent un rôle dans les solides et dans certains liquides visqueux.).

La mise en évidence expérimentale du spectre Rayleigh-Brillouin dans les gaz en équilibre (effet Brillouin spontané) est plus récente (1964). On peut notamment y associer les noms de Benedek, Greytak, Lastovska, May, Stoicheff. Ceci est dû à la faiblesse de l'intensité diffusée dans ces corps, mais aussi aux petites valeurs qu'y prend la vitesse du son, donc le déplacement Brillouin. La largeur de la structure à étudier est comparable à celle des lampes spectrales utilisées comme sources.

L'étude du spectre Rayleigh-Brillouin dans les gaz s'est considérablement développée depuis la mise au point des lasers, qui constituent des sources intenses et monochromatiques à l'échelle de la structure à étudier.

Outre qu'elles conduisent à la détermination d'un certain nombre de propriétés thermodynamiques ou de coefficients de transport, les expériences de diffusion de la lumière sont intéressantes car leur interprétation fait appel aux méthodes

de thermodynamique statistique des phénomènes irréversibles, permettant ainsi certains tests de ces théories : calcul des fluctuations, test des équations de la dynamique des gaz. Enfin, les phénomènes spécifiques liés au transport de l'énergie interne dans les gaz polyatomiques se rattachent aux théories générales de la relaxation.

Dans chacun de ces domaines théoriques, les expériences de diffusion de la lumière ont joué un rôle inducteur sensible, comme nous le verrons lors de l'exposé.

Le sujet s'est donc développé depuis une dizaine d'années aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Les progrès expérimentaux se sont effectués dans plusieurs directions : mise au point de lasers monomodes Hélium-Néon (1965) stabilisés de plus en plus élaborés; développement de techniques d'interférométrie à haute résolution; enfin utilisation de lasers plus puissants depuis la commercialisation des lasers à Argon ionisé (1970).

Notre travail de recherche a débuté en 1969. A cette époque, les chercheurs du M.I.T., disposant d'un laser He-Ne monomode et stabilisé et d'une électronique évoluée avaient déjà obtenu les premiers spectres de qualité dans les gaz (Greytak et Benedeck - 1966 ⁽¹⁾). Leur interprétation n'était cependant pas possible, du fait de l'absence de théories spécifiques des gaz. Celles-ci ont été rapidement développées dans le cas des gaz monoatomiques par un groupe de théoriciens en relation avec cette équipe (parmi lesquels Boley, Nelkin, Ranganathan, Sugawara, Yip, puis plus récemment Oppenheim, Selwyn, Weinberg dont nous retrouverons les noms dans la suite). Les résultats expérimentaux obtenus dans ces gaz par Greytak et plus tard Clark (1970 ⁽²⁾ - 1975 ⁽³⁾) peuvent être considérés comme définitifs.

En revanche, dans l'étude des gaz polyatomiques qui constitue notre objet, la progression a été plus lente, car le traitement de la relaxation thermique y posait un problème supplémentaire. La théorie phénoménologique

de Mountain (1966) (⁴), très fructueuse dans les liquides, a été utilisée jusqu'en 1971, date à laquelle un groupe de théoriciens canadiens s'est constitué (Desai, Kapal, Tenti, puis Boley et Weinberg) en liaison avec une équipe d'expérimentateurs plus ancienne (Hara, Hubert, May). Cette équipe s'est consacrée à l'étude de l'hydrogène et de ses isotopes, dans lesquels la théorie des modèles de Boley, Tenti, Desai (1972, 1974) est féconde.

Pour notre part, nous avons pu disposer rapidement des publications théoriques, et parfois aussi des programmes de calcul de ce groupe, ce qui nous a permis d'approfondir notre étude des gaz polyatomiques (O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , SF_6), essentiellement dans le cadre de la théorie de l'hydrodynamique translationnelle développée par Weinberg, Kapal et Desai (1972).

Corrélativement, le montage expérimental a évolué et la précision de nos déterminations est devenue excellente. Ceci nous a permis d'effectuer, dans un large domaine de conditions expérimentales, le test de la théorie de l'hydrodynamique translationnelle ou de la théorie des modèles. De plus, nous avons obtenu la première mise en évidence expérimentale d'une raie de relaxation thermique dans un gaz (SF_6) et apporté ainsi la preuve directe de la supériorité de la théorie de l'hydrodynamique translationnelle sur les théories antérieures. Cette supériorité, nous le verrons, tient à la prise en compte du transport diffusif de l'énergie interne dans les gaz, phénomène à rapprocher de l'effet Dicke, étudié entre autres par May (⁵).

Nous allons d'abord présenter un exposé général sur le calcul des spectres de la lumière diffusée par un gaz, puis nous présenterons les théories du type cinétique ou du type hydrodynamique applicables aux gaz mono et polyatomiques en précisant leur domaine de validité. Nous décrirons ensuite les montages utilisés, puis discuterons en détail nos résultats expérimentaux à l'aide des théories présentées au début.

CHAPITRE I

- GENERALITES SUR LES GAZ -

Nous avons étudié, dans ce travail, le comportement d'un gaz au repos dans un domaine de pression étendu. Aux températures rencontrées (de 18 à 26°C), il ne se produit pas dans le gaz de réactions chimiques, ni d'excitations électroniques. D'autre part, une description classique des phénomènes est en général suffisante.

Pour décrire l'évolution d'un gaz en fonction de la pression, il est utile de commencer par mettre en évidence les distances caractéristiques qui y apparaissent. La comparaison de ces distances à l'échelle d'observation nous permettra de définir divers régimes dans lesquels le comportement observé du gaz est différent.

I. ECHELLES CARACTERISTIQUES D'UN GAZ PUR

Un gaz pur est constitué de molécules identiques, se déplaçant dans toutes les directions et effectuant entre elles des collisions impliquant deux molécules ou plus. Ces molécules sont mono ou poly-atomiques, de forme quelconque, et interagissent selon un potentiel à relativement courte portée.

1). Ordres de grandeur

La dimension des molécules est la première longueur caractéristique du gaz. Par dimension, on entend généralement la portée σ de la partie sphérique du potentiel répulsif entre molécules. Cette définition semble arbitraire puisque la valeur exacte du diamètre moléculaire dépend du potentiel considéré. L'intérêt de ce choix est que, pour un potentiel donné, il ne

subsiste pas d'ambiguïté sur σ . La variation de celui-ci, d'un potentiel à l'autre, est d'ailleurs faible. Les valeurs numériques déterminées diffèrent peu d'un gaz à l'autre et sont de l'ordre de 3 à 6 Å.

La distance moyenne d entre molécules est une autre longueur à considérer. Elle est définie comme la moyenne des distances dans une assemblée contenant un grand nombre N de molécules et occupant un volume V :

$$d = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad \begin{array}{l} N \gg 1 \\ d \ll V^{1/3} \end{array}$$

La loi d'Avogadro nous permet de calculer d qui varie comme l'inverse de la racine cubique de la densité du gaz. A 0°C et à la pression atmosphérique, on obtient :

$$\underline{d \sim 30 \text{ Å}}$$

Dimension des molécules et distance moyenne intermoléculaire sont des caractéristiques statiques du gaz. Mais on peut s'intéresser aux propriétés dynamiques de celui-ci, liées au fait que les molécules sont en mouvement. C'est en effet le mouvement des molécules qui permet le transport et la transmission d'influences locales, et conditionne par suite la réponse du gaz à une perturbation extérieure ou son comportement en régime d'écoulement, par exemple.

La première grandeur dynamique caractéristique d'un gaz est le libre parcours moyen d'une molécule, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives avec d'autres molécules. Lorsque le gaz est peu dense, la probabilité de collisions impliquant plus de deux particules est négligeable : seules interviennent dans les divers bilans les collisions binaires. Aux densités élevées, la probabilité de collisions multiples devient significative.

Dans le domaine des collisions binaires, le libre parcours moyen Λ est inversement proportionnel à la densité ρ_0 et à la section efficace de collision $\pi\sigma^2$. Il est de l'ordre de quelques centaines d'Angströms à la pression atmosphérique et à 0°C.

Aux pressions très basses (10^{-6} atm.), il atteint des valeurs macroscopiques (quelques centimètres). Les chocs sur les parois du récipient contenant le gaz constituent une fraction de plus en plus importante des collisions subies par les molécules. Lorsqu'ils deviennent prépondérants, on parle de régime de Knudsen, ou régime moléculaire. Les propriétés dynamiques du gaz sont alors profondément modifiées.

La figure 1 indique quelques ordres de grandeur.

Le libre parcours moyen Λ dans un gaz caractérise le transport de l'impulsion des molécules. D'autres quantités peuvent être transférées lors d'une collision, avec une probabilité plus ou moins élevée : pratiquement, une collision suffit au transfert de l'énergie cinétique (c'est-à-dire qu'une molécule possédant un excès d'énergie cinétique l'aura perdu après un temps moyen peu supérieur au temps entre collisions τ_c). En revanche, les collisions conduisant, dans un gaz polyatomique, à un transfert d'énergie interne (collisions inélastiques) ont une probabilité plus faible de se produire. Le temps τ caractérisant l'évolution d'un niveau donné d'énergie interne est supérieur à τ_c . Leur rapport $Z = \tau/\tau_c$ représente le nombre moyen de chocs nécessaire à l'excitation ou la désexcitation de ce niveau. Pour les niveaux de rotation, Z_{rot} est faible (en général quelques unités). Il est beaucoup plus élevé pour les niveaux de vibration (10^3 à 10^5). Le nombre Z varie avec la température. Il ne dépend pas de la densité, ce qui justifie son introduction.

A chaque niveau d'énergie interne du gaz, on peut donc associer une distance caractéristique ΛZ . L'ensemble de ces distances caractérise le transport d'énergie interne dans le gaz.

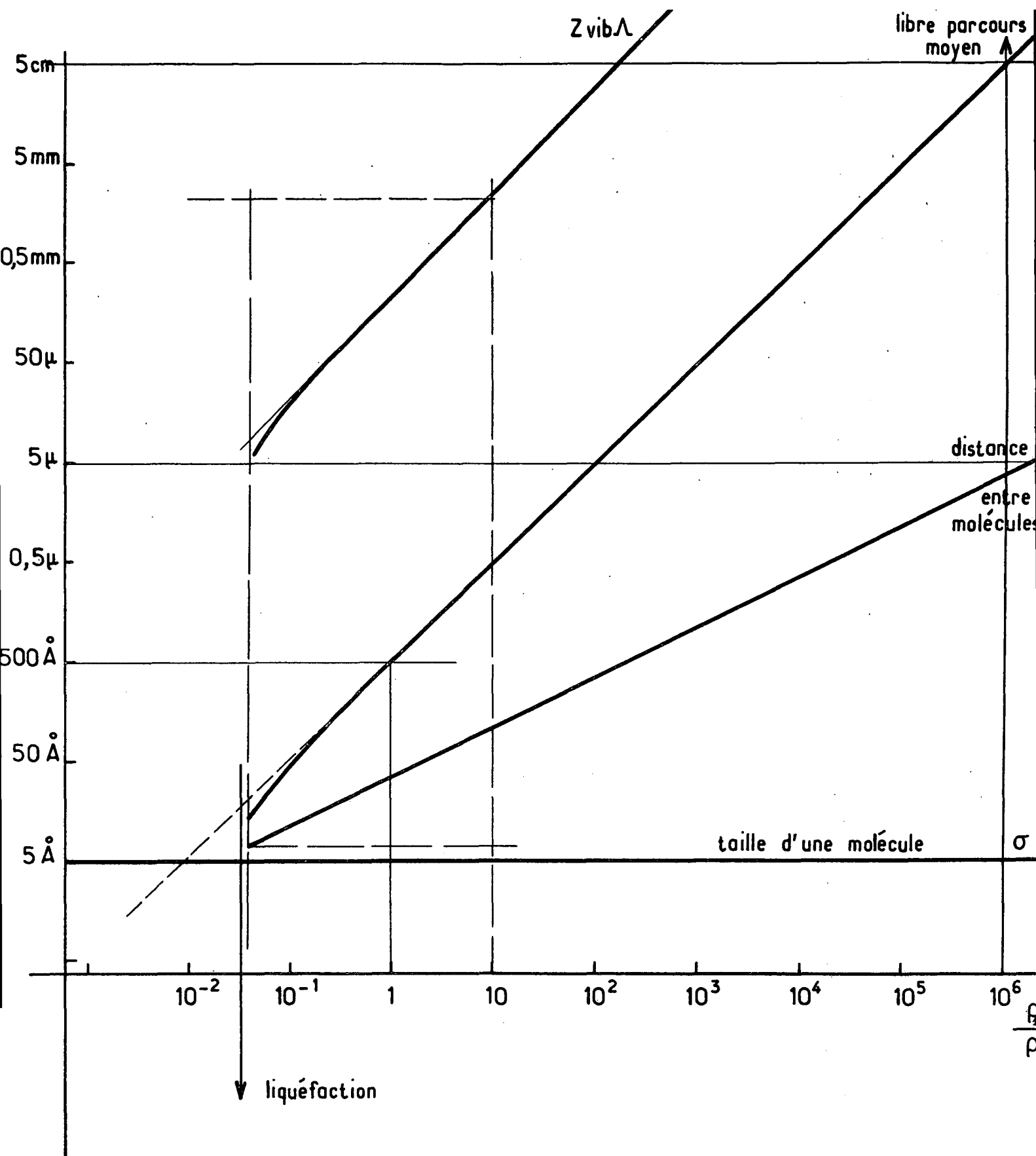


Schéma des distances caractéristiques dans un gaz

Valeurs numériques SF₆ à l'ambiante

Notre domaine d'études

ρ_0 densité à l'ambiante

ρ_{10} densité à 1 atm. à la même température

Fig. I-1

La description du gaz polyatomique sera par suite plus complexe que celle du gaz monoatomique, dont les propriétés dynamiques ne font intervenir qu'une seule distance, le libre parcours moyen.

Après avoir défini les distances caractéristiques dans un gaz donné, il nous faut les comparer à notre échelle d'observation et distinguer, selon leurs valeurs relatives, les différents types de comportement apparent du gaz.

2). Comparaison à l'échelle d'observation

Nous avons, lors de notre étude expérimentale, utilisé un domaine relativement étroit de longueurs d'onde et d'angles d'observation. Les longueurs d'onde employées sont :

$$\begin{aligned}\lambda &= 6328 \text{ \AA} && (\text{laser He-Ne}) \\ \lambda &= 5145 \text{ \AA} && (\text{laser à Argon})\end{aligned}$$

l'angle d'observation a varié de 30° à 180° avec un maximum d'expériences réalisées à 90° (le laser He-Ne n'a été utilisé qu'à 180°). Ceci correspond, nous le verrons plus loin, à une échelle d'observation ℓ comprise entre 2.500 et 10.000 Å

$$\boxed{0,25 \mu < \ell < 1 \mu}$$

On constate, sur la figure 1, que cette échelle d'observation est très supérieure aux dimensions moléculaires. Elle est également toujours supérieure à la distance entre molécules mais peut devenir, aux basses pressions, de l'ordre du libre parcours moyen. La figure 2 indique le nombre moyen N de molécules présentes dans un cube de côté ℓ , ce qui donne une idée de la finesse de l'observation. Les grandes valeurs constatées suggèrent une description statistique du milieu, ce qui est déjà utilisé dans l'introduction de quantités moyennées telles que le libre parcours moyen ou la distance intermoléculaire.

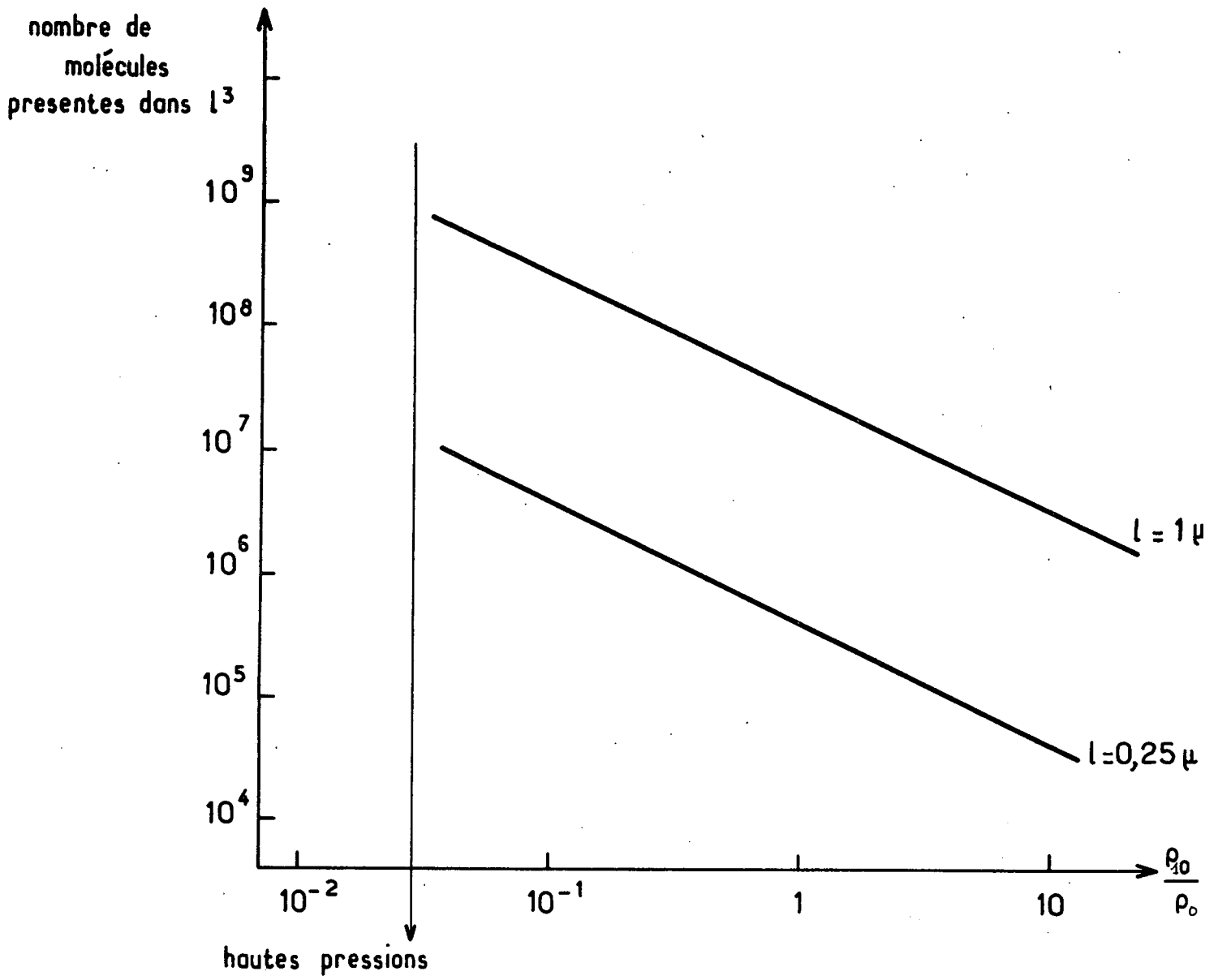


Fig. I-2

On peut, à l'échelle de λ^3 , définir des grandeurs locales dont la valeur sera connue avec une très bonne précision : ainsi la densité locale $\rho(\vec{r}, t)$, la vitesse moyenne locale des molécules $\vec{v}_0(\vec{r}, t)$ et l'énergie locale $E(\vec{r}, t)$ constituée d'une partie cinétique E_c et d'une partie interne E_i . Dans un gaz en équilibre, ces grandeurs s'écartent peu de leurs valeurs d'équilibre qui sont respectivement $\rho_0, \vec{0}, E_0$. On a par exemple :

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1 \text{ dans notre domaine d'étude.}$$

L'amplitude des fluctuations statistiques des grandeurs locales autour de leur valeur d'équilibre dépend du rapport λ/d de l'échelle d'observation à la distance intermoléculaire.

En revanche, la rapidité avec laquelle les variables locales évoluent dans le temps ou dans l'espace ^(*) dépend du rapport λ/Λ de l'échelle d'observation au libre parcours moyen.

Lorsque l'échelle d'observation est grande devant le libre parcours moyen, les grandeurs locales apparaissent comme des fonctions lentement variables du temps et de l'espace. Lorsque l'analyse est plus fine, la rapidité des variations constatées s'accroît.

(*) *Vis-à-vis de la dynamique du gaz, les échelles de temps et de distances se correspondent par l'intermédiaire de la vitesse moyenne \bar{g}_0 des molécules.*

Ainsi $\Lambda = \bar{g}_0 \tau_c$

$$\bar{g}_0 = \sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}}$$

Λ libre parcours moyen

m masse d'une molécule

τ_c temps moyen entre collisions

k constante de Boltzmann

Le comportement de la variable énergie interne E_i est déterminé par les valeurs relatives de l'échelle d'observation et des distances caractéristiques $Z\lambda$.

L'ensemble de ces considérations peut être résumé en définitions usuelles que nous allons présenter.

3). Définitions usuelles

Nous dirons que l'analyse d'un gaz est microscopique quand l'échelle de la description n'est pas très grande devant les distances intermoléculaires. Dans le cas contraire, on parlera d'analyse continue.

Ces définitions se rapportent aux propriétés statiques du gaz. En référence aux propriétés dynamiques, on parlera de domaine cinétique quand l'échelle de description n'est pas très grande devant le libre parcours moyen, de domaine hydrodynamique dans le cas contraire.

Cette définition des domaines cinétique et hydrodynamique se rapporte aux propriétés translationnelles du gaz. On peut la généraliser et définir les domaines cinétique et hydrodynamique vis-à-vis d'un processus interne donné.

Nous appellerons locale l'échelle ℓ de notre observation expérimentale. Elle est située dans le domaine continu et, selon la pression, peut se trouver dans le régime cinétique ou hydrodynamique.

L'échelle macroscopique sera l'échelle d'observation courante, c'est-à-dire de l'expérimentateur et de ses récipients.

Le gaz y est caractérisé par sa pression, son volume et sa température, variables liées entre elles par l'équation d'état.

On peut se demander jusqu'à quelle échelle l'équation d'état est valable et notamment dans quelles conditions elle peut s'appliquer aux variables locales; on parle alors d'équilibre local du gaz.

Cette notion apparaîtra souvent dans la suite, aussi allons-nous l'explicitier dans le cas simple du gaz monoatomique.

On peut montrer ⁽⁶⁾ que, quel que soit l'état initial d'un ensemble de molécules d'un tel gaz (supposé proche de l'équilibre absolu), il y a une évolution spontanée vers l'équilibre et qu'elle s'effectue en deux étapes :

. La première étape est réalisée après quelques libres parcours moyens. Elle correspond physiquement à une "thermalisation" locale du fluide. L'analyse statistique effectuée alors montre que la distribution des vitesses dans le système est une maxwellienne centrée autour de la vitesse locale et faisant intervenir les valeurs locales de la densité et de la température : on a équilibre local.

. La seconde étape est lente : le système passe de l'équilibre local à l'équilibre absolu, en un temps long devant le temps entre collisions, caractérisant l'évolution des trois variables locales dans le domaine hydrodynamique.

L'intérêt de la notion d'équilibre local est le fait qu'après quelques collisions, le gaz puisse être décrit dans le domaine hydrodynamique par seulement trois variables locales (pour le gaz monoatomique). La formulation rigoureuse de cette propriété sera donnée plus loin . Une telle simplicité ne se présente pas dans l'étape rapide, qui amène le système, en quelques collisions, à cet état d'équilibre local. Une analyse cinétique plus détaillée est alors nécessaire.

Le paragraphe suivant sera consacré à une rapide présentation des théories des gaz, qui permettent de décrire l'évolution spontanée du système à partir d'un état proche de l'équilibre. Elles seront détaillées dans le chapitre II.

Ces théories ne sont pas directement applicables à l'étude des fluctuations statistiques constatées à l'échelle de l'observation dans un gaz en équilibre macroscopique. Leur utilisation exige une analyse statistique préalable qui a été essentiellement effectuée par MORI. Les travaux de celui-ci seront présentés au paragraphe IV.

II. DESCRIPTIONS D'UN GAZ PUR

Nous introduirons ce paragraphe par quelques rappels sur la description macroscopique des gaz.

1). Echelle macroscopique : Rappels

L'échelle macroscopique est celle de l'équation d'état qui peut s'écrire :

$$f(P_0, V, T_0) = 0$$

P_0 est la pression	}	à l'équilibre
V le volume		
T_0 la température		

R est la constante des gaz parfaits

La loi de Mariotte, $P_0V = RT_0$, définit le gaz parfait, dans lequel il ne se produit pas de collisions, les molécules étant ponctuelles et sans interaction mutuelle. Des équations empiriques plus complexes permettent de représenter le comportement des gaz réels.

Les grandeurs définies à partir de l'équation d'état nous sont familières. Dans la suite, nous rencontrerons :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

U énergie
C_V chaleur spécifique molaire à volume constant

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$H = U + P_0V$ enthalpie

C_p chaleur spécifique molaire à pression constante

$$C_{I \text{ vib}} = \frac{dE_{\text{vib}}}{dT}$$

$C_{I \text{ vib}}$ chaleur spécifique interne de vibration

E_{vib} énergie interne de vibration

et de même pour la rotation $C_{I \text{ rot}} = \frac{dE_{\text{rot}}}{dT}$.

(La différentielle est totale car E_{vib} et E_{rot} ne dépendent que de la température).

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

est le coefficient d'expansion thermique

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

le coefficient de compressibilité adiabatique

Entre ces quantités existent les relations :

$$C_p - C_v = \frac{T_0 V \alpha^2}{\chi_T} \quad \text{et} \quad \chi_T = \gamma \chi_S \quad \text{où} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Le calcul explicite de ces grandeurs en fonction des variables P_0VT_0 suppose la connaissance de l'équation d'état. Il est particulièrement simple dans le cas du gaz parfait pour lequel :

$$\alpha = \frac{1}{T_0} \quad \chi_T = \frac{1}{P_0}$$

Si le gaz parfait est monoatomique, la contribution aux chaleurs spécifiques est purement translationnelle :

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad C_p = \frac{5}{2} R$$

S'il est polyatomique :

$$C_v = \frac{3}{2} R + C_{I \text{ rot}} + C_{I \text{ vib}}$$

$$C_p = C_v + R$$

Lorsque le gaz n'est pas parfait, ces relations cessent d'être valables, notamment C_p et C_v dépendent de la pression ($C_{I \text{ rot}}$ et $C_{I \text{ vib}}$ ne sont pas modifiées).

Comme nous l'avons dit précédemment, l'équation d'état, et les relations qu'elle implique entre les différentes variables, sont valables à l'échelle macroscopique, et jusque dans le domaine hydrodynamique dans le cas de l'équilibre local. Elle constitue, dans ce domaine, une description statique du gaz. Nous allons nous intéresser maintenant au comportement dynamique de celui-ci.

2). Domaine hydrodynamique

Nous savons que l'évolution d'un fluide dans ce domaine satisfait aux équations de l'hydrodynamique. Celles-ci constituent la formulation locale des lois de conservation du nombre de particules, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans un milieu continu à cette échelle. On peut les obtenir, de façon empirique, en thermodynamique des processus irréversibles (⁷), à l'aide d'hypothèses simples et compte tenu des symétries du problème. C'est ce point de vue que nous présentons ici, la démonstration rigoureuse de ces lois sera donnée ultérieurement.

Dans un fluide pur, non soumis à une force extérieure, nous définirons les grandeurs locales :

- $n(\vec{r}, t)$ densité locale de particules au point \vec{r} à l'instant t (si m est la masse d'une molécule, $\rho(\vec{r}, t) = n(\vec{r}, t)m$ est la densité en masse)
- $\vec{v}_0(\vec{r}, t)$ vitesse locale déjà introduite

- $u(\vec{r}, t)$ est la densité d'énergie "interne" locale; elle est définie comme la valeur locale de la densité d'énergie, non comprise la contribution "d'entraînement" $\frac{1}{2} \rho v_0^2$. Elle prend en compte l'énergie cinétique d'agitation thermique des molécules, leur énergie interne éventuelle de rotation et vibration, enfin leur énergie d'interaction mutuelle.

Les équations de conservation s'écrivent alors (8) :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_0 = 0$$

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}$$

$$\rho \frac{D\vec{v}_0}{Dt} + \vec{\nabla} \cdot \overline{\overline{P}} = 0$$

$$\vec{\nabla} \text{ est } \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \overline{\overline{P}} : \overline{\overline{\nabla v_0}} = 0$$

Les notations tensorielles sont celles de la référence 8. Elles sont rappelées dans l'appendice I. $\overline{\overline{P}}$ est le tenseur des pressions. C'est le flux de la quantité de mouvement $\rho \vec{v}_0$. Il est, au sens thermodynamique, conjugué de la "force" $\overline{\overline{\nabla v_0}}$, c'est-à-dire qu'il conduit dans l'expression de l'entropie à un terme proportionnel à $\overline{\overline{P}} : \overline{\overline{\nabla v_0}}$.

De même, le vecteur flux d'énergie \vec{q} est le "flux conjugué" de la "force" $\vec{\nabla T}$.

Les méthodes de la thermodynamique irréversible consistent alors à admettre, dans un système proche de l'équilibre local, une relation linéaire entre "flux" et "forces" associés.

Dans un fluide homogène, la prise en compte des diverses symétries permet alors d'obtenir, pour $\overline{\overline{P}}$ et \vec{q} , des expressions phénoménologiques.

On aura :

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

ce qui définit la conductivité thermique λ . Cette expression constitue la loi empirique de Fourier.

L'expression de $\overline{\overline{P}}$ est donnée par la loi empirique de Newton.

On écrira :

$$\overline{\overline{P}} = P \overline{\overline{U}} - \overline{\overline{\Sigma}}$$

$\overline{\overline{U}}$ est le tenseur unité

P la pression hydrostatique

$\overline{\overline{\Sigma}}$ le tenseur des contraintes

Introduisant :

δ_{ij} symbole de Kronecker

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{io}}{\partial r_j} + \frac{\partial v_{jo}}{\partial r_i} \right) \quad i, j \text{ coordonnées cartésiennes}$$

$$D_{\alpha\alpha} = \Sigma \frac{\partial v_{io}}{\partial r_i}$$

on peut donner l'expression de la composante Σ_{ij} :

$$\Sigma_{ij} = 2\eta_S \left[D_{ij} - \frac{1}{3} D_{\alpha\alpha} \delta_{ij} \right] + \eta_V D_{\alpha\alpha} \delta_{ij}$$

Les facteurs η_S et η_V sont respectivement la viscosité de cisaillement et la viscosité de volume.

La définition des coefficients de transport η et λ à partir des relations entre "forces" et "flux conjugués" est un procédé général en thermodynamique des processus irréversibles.

De la même façon, on peut associer un coefficient de transport au processus de self-diffusion se produisant dans un fluide; sous l'effet d'une "force" $\vec{\nabla}\rho$ (ici un gradient de densité), se produit un flux de particules lié à la force par la loi phénoménologique de Fick :

$$\vec{j} = \rho \vec{v}_0 = -D \vec{\nabla}\rho$$

d'où l'équation habituelle de la diffusion :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho \quad \nabla^2 \text{ est le laplacien.}$$

Ces procédés cependant ne sont utilisables que dans un état proche de l'équilibre local; d'une part car ils postulent la linéarité de la réponse du système; d'autre part car on a recours à l'équation d'état liant ρ , T et P dans la transformation de certaines équations.

On voit que l'hypothèse d'une relation entre flux et forces permet de fermer le système.

Reportons dans les équations de conservation les expressions de \vec{P} et \vec{q} . On obtient la formulation suivante :

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \operatorname{div} \vec{v}_0$$

$$\rho \frac{D\vec{v}_0}{Dt} = -\operatorname{grad} P + \eta_S \nabla^2 \vec{v}_0 + \left(\frac{1}{3} \eta_S + \eta_V \right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{v}_0$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \lambda \nabla^2 T - p \operatorname{div} \vec{v}_0 + 2\eta_S \left(\frac{\partial}{\partial v_0} \right)^S : \left(\frac{\partial}{\partial v_0} \right)^S + \eta_V \left(\operatorname{div} \vec{v}_0 \right)^2$$

Le système étant proche de l'équilibre $\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \ll 1 \text{ par exemple} \right)$, on pourra linéariser ces équations vis-à-vis des gradients et des écarts à l'équilibre.

Après quelques transformations, nous obtenons la formulation habituelle :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \vec{v}_0 = 0$$

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_0}{\partial t} + \frac{V_0^2}{\gamma} \operatorname{grad} \rho + \frac{V_0^2 \alpha \rho_0}{\gamma} \operatorname{grad} T + \left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V \right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{v}_0 = 0$$

$$\rho_0 c_V \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{c_V}{\alpha} (\gamma - 1) \frac{\partial \rho}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T = 0$$

$$\text{avec } V_0^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = \frac{1}{\rho_0 \chi_S}$$

Nous verrons que V_0 apparaît comme la vitesse du son adiabatique dans le milieu.

Ces équations sont valables dans le domaine hydrodynamique lorsque le fluide est proche de l'équilibre local. A cette échelle, elles peuvent décrire le retour spontané à l'équilibre du fluide à partir d'un état initial proche de celui-ci (elles peuvent également, si on y fait figurer une force extérieure, décrire la réponse du fluide à une petite perturbation lentement variable).

Ces équations ne sont pas valables dans le domaine cinétique. Une analyse plus fine est alors nécessaire afin de déterminer la réponse du fluide à des perturbations rapidement variables ou son évolution spontanée à l'échelle du libre parcours moyen.

3). Domaine cinétique

La base théorique est alors constituée par l'équation de Boltzmann.

De même que les équations de l'hydrodynamique expriment, dans ce domaine, des lois de conservation, de même l'équation de Boltzmann n'est pas autre chose qu'une loi de continuité, exprimée à l'échelle du libre parcours moyen.

Soit f la fonction de distribution des vitesses moléculaires. La quantité $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3\vec{r} d^3\vec{v}$ représente le nombre de molécules situées dans l'élément de volume $d^3\vec{r}$ autour du point \vec{r} et dont la vitesse est comprise dans le domaine $d^3\vec{v}$ autour de la valeur \vec{v} . L'équation de Boltzmann exprime le fait que f évolue sous l'effet des collisions moléculaires et traduit le bilan numérique de celles-ci.

Pour un gaz monoatomique en l'absence de force extérieure appliquée, ceci s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

l'expression formelle $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$ peut être explicitée si l'on se donne le potentiel d'interaction moléculaire, ce qui sera fait au chapitre suivant.

Pour l'instant, nous insisterons essentiellement sur le domaine de validité de cette équation.

Elle est limitée aux collisions binaires et à une échelle de temps grande devant la durée des collisions (ou encore à une échelle spatiale grande devant les dimensions moléculaires), ce qui correspond dans nos définitions au domaine continu.

Cette limitation tient au fait que l'on n'effectue qu'un bilan des états avant et après la collision, sans traiter la période où les molécules interagissent. L'équation n'est pas valable pour les collisions multiples dont la description implique l'utilisation de fonctions de distribution à plusieurs particules. La fonction f est une fonction de probabilité à une seule molécule (elle donne la densité de probabilité de trouver, au point \vec{r} , une molécule de vitesse \vec{v}).

Il est possible de généraliser cette équation au cas des gaz polyatomiques. Si nous représentons par \vec{Q} l'ensemble des coordonnées généralisées au sens de la mécanique hamiltonienne (y compris les coordonnées internes des molécules) et par \vec{P} l'ensemble de leurs moments conjugués, nous écrirons ⁽⁸⁾ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{Q} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{Q}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad \text{en l'absence de force extérieure}$$

Le second membre prend en compte aussi bien les collisions élastiques que les collisions inélastiques avec échange d'énergie interne. La formulation explicite de ces dernières reste encore un problème théorique à approfondir.

Nous discuterons longuement dans la suite les propriétés mathématiques de l'équation de Boltzmann et les méthodes employées pour sa résolution. Bornons-nous ici à quelques remarques :

- Le second membre de l'équation de Boltzmann est proportionnel à la densité du gaz. Lorsque celle-ci tend vers zéro, il en est de même du terme de collision. Une solution de l'équation est alors la distribution de Maxwell correspondant à l'équilibre absolu.

- Cette solution n'est pas unique; de façon générale, outre la fonction de distribution proche d'une maxwellienne, l'équation de Boltzmann admet des solutions non analytiques (ce sont des distributions) qui s'atténuent très rapidement en un temps de l'ordre de τ_c .

Il est tentant d'interpréter ces solutions comme traduisant des fluctuations microscopiques, que l'on appelle modes de Knudsen. Les avis sur la signification physique de ces solutions sont, pour l'instant, partagés.

- L'équation de Boltzmann est bien entendu valable dans le domaine hydrodynamique tant que les collisions multiples sont négligeables. Elle conduit, par intégration, à des équations qui, près de l'équilibre local, seront celles de l'hydrodynamique. Elle permet donc, pour un potentiel d'interaction donné, le calcul explicite des coefficients de transport η_S , η_V , D et λ et fournit ainsi une démonstration des lois empiriques de Fick, Newton et Fourier de même qu'une bonne étude de leur validité.

Cette équation est utilisable dans le domaine cinétique et aux basses pressions du domaine hydrodynamique. Les équations phénoménologiques prennent la relève dans la région des pressions élevées.

Après cette présentation rapide des outils théoriques dont nous disposons pour l'évolution d'un gaz, nous devons nous demander en quoi ils sont applicables pratiquement à notre problème, qui est le traitement des fluctuations spontanées dans un gaz à l'équilibre.

III. APPLICATION DE CES THEORIES AUX FLUCTUATIONS

L'état microscopique d'un système classique est connu si l'on se donne à tout instant les positions et les vitesses de toutes les molécules, c'est-à-dire le point $X(t)$ représentant le système dans l'espace des phases à $6N$ coordonnées (N est le nombre de molécules, le gaz est supposé monoatomique). L'évolution temporelle de $X(t)$ obéit aux équations de Hamilton. Elle est parfaitement définie.

Pour effectuer la description d'un tel système par des méthodes statistiques, on introduit les variables dynamiques fonctions de la phase $X(t)$ et de la position \vec{r} , que nous noterons :

$$A [X(t), \vec{r}] .$$

Ces variables satisfont l'équation d'évolution :

$$\frac{dA}{dt} = iLA$$

L'opérateur de Liouville s'écrit :

$$iL \equiv \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right]$$

où \mathcal{H} est le hamiltonien du système, \vec{r}_j et \vec{p}_j sont respectivement la position et l'impulsion de la molécule j . La somme est prise sur toutes les molécules.

La valeur moyenne d'une variable dynamique A sur l'état décrit par le hamiltonien \mathcal{H} s'écrit :

$$\bar{A} = \frac{1}{Z} \int A [X(t), \vec{r}] P(X) dX$$

$$P(X) = e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}}$$

Z est la fonction de partition du système :

$$Z = \int P(X) dX$$

Le hamiltonien de l'équilibre canonique sera noté \mathcal{H}_0 et les moyennes correspondantes :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_0} \int A [X(t), \vec{r}] P_0(X) dX$$

Ces quantités sont des constantes. En revanche, les moyennes à partir d'un hamiltonien différent dépendent en général de \vec{r} et t.

Pour décrire le système avec une précision correspondant à la donnée de X(t), il faudrait bien entendu utiliser 6N variables dynamiques indépendantes. On conçoit cependant qu'il est possible d'obtenir une description grossière à l'aide d'un nombre réduit p de variables convenablement choisies. Ceci constitue l'objet du traitement statistique du problème.

Le principe de la méthode consiste à réduire le système fermé des 6N équations :

$$\frac{dA}{dt} = iLA$$

dans lesquelles l'opérateur L comporte des termes couplant entre elles les 6N variables, à un système de p équations aux p variables retenues. L'effet des 6N-p variables restantes sera traité comme une force aléatoire f appliquée, force qui ne sera bien entendu définie que par des critères statistiques.

Il s'agira ensuite d'établir le lien entre ce procédé et la théorie de la réponse linéaire, qui décrit le comportement du système sous l'effet d'une petite force extérieure appliquée ou son évolution à partir d'un état initial proche de l'équilibre.

On peut montrer que la donnée de la fonction de corrélation de la force aléatoire suffit à la description, le processus aléatoire étant markovien ("le futur est indépendant du passé pour un présent connu" (9)).

La fonction de corrélation de la force aléatoire s'écrit :

$$\phi(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \langle f [X(t), \vec{r}] \cdot f^* [X(t'), \vec{r}'] \rangle$$

où f^* est le complexe conjugué de f .

Le système étant macroscopiquement en équilibre, les processus aléatoires considérés sont stationnaires, donc ϕ ne dépend que de $t-t'$. De plus, l'homogénéité du système et son isotropie ont pour conséquence que ϕ ne dépend que de $|\vec{r} - \vec{r}'|$.

On peut expliciter les critères permettant le choix des variables retenues en comparant leur temps d'évolution à celui de ϕ .

- Dans le cas où le choix des p variables a été effectué de façon quelconque, leurs temps d'évolution sont du même ordre que celui de ϕ et le procédé ne présente aucun intérêt. En effet, on décrète arbitrairement de traiter différemment des quantités dont les variations sont comparables. On peut donc s'attendre à de mauvais résultats.
- En revanche, s'il est possible de trouver un ensemble de p variables dynamiques dont les temps d'évolution soient longs devant celui de ϕ , la force f possèdera effectivement, vis-à-vis de ces variables, le caractère d'une force aléatoire et le procédé sera fructueux.

Cette situation se présente lorsqu'il est possible de distinguer deux classes bien séparées de variables :

- des variables "lentes" qui seront retenues
- des variables "rapides" dont le temps d'évolution est sensiblement plus court et qui seront remplacées globalement par la force aléatoire.

Dans le cas limite où les temps d'évolution des variables rapides sont infiniment courts devant ceux des variables lentes et devant l'échelle de temps de l'observation, on pourra considérer que le temps de corrélation de la force aléatoire est nul :

$$\langle f(t) f^*(t') \rangle \propto \delta(t-t')$$

Pour classer les variables dynamiques en variables lentes et rapides, il faut se référer aux processus de collisions entre molécules ou encore à l'équation de Boltzmann.

Lors des collisions entre molécules supposées ponctuelles, seuls se conservent globalement le nombre de molécules, l'impulsion et l'énergie. Les variables dynamiques associées qui sont la densité $\rho(X, \vec{r})$, la vitesse $\vec{v}_0(X, \vec{r})$, l'énergie cinétique $E_c(X, \vec{r})$ et dont les valeurs locales ont été déjà introduites, ont une évolution lente devant l'intervalle τ_c entre collisions. On les appelle variables conservatives.

Toute autre grandeur microscopique associée à un couple de molécules effectuant une collision est modifiée par celle-ci. Les variables dynamiques correspondantes sont non-conservatives. Leur temps d'évolution est comparable à τ_c .

Dans un gaz monoatomique, les variables conservatives constituent un ensemble de variables lentes, ce qui explique le succès des procédés empiriques de description des gaz à l'aide des variables locales associées dans le domaine hydrodynamique : les variables rapides peuvent y être remplacées par une force à temps de corrélation nul.

L'introduction au second membre de l'équation d'évolution des variables lentes d'une force aléatoire $f(t)$ représentant l'effet des variables rapides est due à Langevin dans son étude du mouvement brownien. L'équation phénoménologique de Langevin, écrite dans le cas où $f(t)$ a un temps de corrélation nul, a été démontrée par Mori et généralisée à des temps de corrélation finis. C'est le travail de Mori que nous allons présenter maintenant.

IV. LA METHODE DE MORI ⁽¹⁰⁾₍₁₁₎

1). Equation de Langevin généralisée

Le problème à résoudre est la réduction du système fermé aux $6N$ variables dynamiques indépendantes :

$$\frac{dA_i}{dt} = iLA_i \quad i \text{ de } 1 \text{ à } 6N \quad (\mathcal{H} = \mathcal{H}_0)$$

en un système à p variables $A_1 \dots A_p$ que l'on écrira, en notation matricielle :

$$\frac{dA}{dt} + \mathcal{D}A = f(t) \quad A = \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_p \end{pmatrix}$$

\mathcal{D} est un opérateur linéaire en A qu'il faut définir. $f(t)$ est la force aléatoire traduisant l'effet des $6N-p$ variables non retenues dont la fonction de corrélation doit être déterminée par le calcul. Le système est en équilibre.

Les variables dynamiques sont choisies de façon que leur moyenne à l'équilibre soit nulle :

$$\langle A \rangle = 0.$$

Voyons tout d'abord comment est définie la force $f(t)$.

On peut toujours écrire l'évolution de A sous la forme :

$$\frac{dA}{dt} = F(t)$$

où le second membre comporte deux contributions :

$F_1(t)$ qui est une fonction de $A(t')$ $t' \leq t$

$F_2(t)$ qui dépend explicitement des variables rapides.

On distingue dans $F_1(t)$ la partie linéaire en A qui peut s'écrire :

$$\int_0^t \theta(t-t') A(t') dt'$$

et la partie non linéaire qui s'ajoutera à F_2 pour constituer $f(t)$. L'équation de départ s'écrit donc :

$$\frac{dA}{dt} - \int_0^t \theta(t-t') A(t') dt' = f(t)$$

ce qui définit f de façon unique.

Il s'agit maintenant d'effectuer la réduction du système fermé à 6N variables à cette forme particulière. La méthode employée utilise les techniques mathématiques de projecteurs.

2). Construction d'un espace de Hilbert sur les variables dynamiques

On peut munir l'ensemble des valeurs numériques des variables dynamiques d'une structure d'espace de Hilbert en y définissant un produit scalaire. Celui-ci sera choisi ici de façon que l'opérateur de Liouville soit hermitien.

Cette hypothèse ne suffit pas à définir le produit scalaire mais permet de développer entièrement les calculs. Dans la présentation de Mori, l'introduction d'un produit scalaire explicite n'intervient qu'en conclusion de ceux-ci. Nous sacrifierons ici la rigueur et la généralité mathématiques et donnerons dès le départ la forme du produit scalaire, ce qui permettra de faire apparaître plus clairement la signification physique ultime des manipulations.

Soient G et K deux variables dynamiques (telles que $\langle G \rangle = \langle K \rangle = 0$).
On définira leur produit scalaire par :

$$\langle GK^* \rangle = \frac{1}{Z} \int e^{-\frac{\mathcal{H}_0}{kT}} G(X) K^*(X) dX$$

qui n'est autre que la fonction de corrélation de ces deux variables. On vérifie bien que l'opérateur de Liouville est hermitien vis-à-vis de ce produit scalaire.

On va maintenant séparer l'espace de Hilbert en deux sous-espaces orthogonaux, dans le but de définir un sous-espace où les variables ont une évolution lente, et un sous-espace correspondant à des variations rapides.

3). Décomposition en sous-espaces orthogonaux

Soit A_0 l'ensemble des valeurs à $t = 0$ des p variables $A(t)$.

On sépare l'espace de Hilbert en deux sous-espaces :

- l'espace engendré par A_0
- et l'espace qui lui est orthogonal

ce qui signifie physiquement que l'évolution des variables sera étudiée en référence à l'état initial particulier A_0 . La décomposition d'une variable donnée sur ces deux sous-espaces complémentaires s'effectuera par action des projecteurs P sur A_0 :

$$PG = \frac{\langle G A_0^* \rangle}{\langle A_0 A_0^* \rangle} A_0$$

et $1 - P$ sur le sous-espace orthogonal.

Ce choix particulier pour la séparation de l'espace de Hilbert en sous-espaces orthogonaux sera fructueux si à tout instant $f(t)$ appartient au sous-espace orthogonal à A_0 , c'est-à-dire s'il y a indépendance statistique entre ces grandeurs :

$$\boxed{\langle f(t) A_0^* \rangle = 0}$$

Dans ces conditions, la projection des équations du mouvement sur les deux sous-espaces orthogonaux et l'étude dans chacun d'eux de l'équation simplifiée obtenue conduit au résultat final :

$$\frac{dA(t)}{dt} - i\Omega A(t) + \int_0^t \phi(t-t') A(t') dt' = f(t)$$

Ceci constitue l'équation de Langevin généralisée avec la condition :

$$\langle f(t) A_0^* \rangle = 0$$

et les définitions :

$$i\Omega = \frac{\langle \dot{A}_0 A_0^* \rangle}{\langle A_0 A_0^* \rangle} \qquad \dot{A}_0 = iLA_0 = \frac{dA}{dt} (t=0)$$

$$\phi(t-t') = \frac{\langle f(t) f^*(t') \rangle}{\langle A_0 A_0^* \rangle}$$

L'évolution de $f(t)$ est commandée par un opérateur différent de l'opérateur de Liouville (agissant sur le sous-espace orthogonal à A_0) :

$$f(t) = e^{it(1-P)L} f(0) \qquad \text{et} \qquad f(0) = \dot{A}_0 - i\Omega A_0$$

Il nous reste à discuter la condition d'indépendance statistique entre $f(t)$ et A_0 qui est la base du calcul et à expliciter les résultats obtenus.

4). Discussion de la relation $\langle f(t) A_0^* \rangle = 0$

Nous avons, dans ce qui précède, défini de façon unique la force $f(t)$ et choisi pour le produit scalaire la forme particulière permettant l'interprétation physique du procédé mathématique de projection.

La relation $\langle f(t) A_0^* \rangle = 0$ apparaît donc comme une condition imposée à l'état initial A_0 , ce qui n'est pas surprenant. Pour que l'analyse statistique, effectuée en référence à un état initial donné, soit fructueuse, il faut qu'il y ait "compatibilité" entre le processus aléatoire stationnaire et l'ensemble des états dans lesquels peut se trouver le système.

Cette condition est triviale si l'on a pu distinguer parmi les variables dynamiques deux groupes de temps d'évolution très différents et si la description utilise précisément les variables lentes. C'est le cas des gaz monoatomiques en régime hydrodynamique ou quasi hydrodynamique.

S'il n'est pas possible de séparer les variables en deux classes bien distinctes, ou si la description doit traiter avec précision des temps plus courts que ceux caractérisant les variables lentes, ce qui impose d'y inclure des variables supplémentaires, la condition n'est pas réalisée en général. C'est le cas des gaz monoatomiques dans le domaine non hydrodynamique.

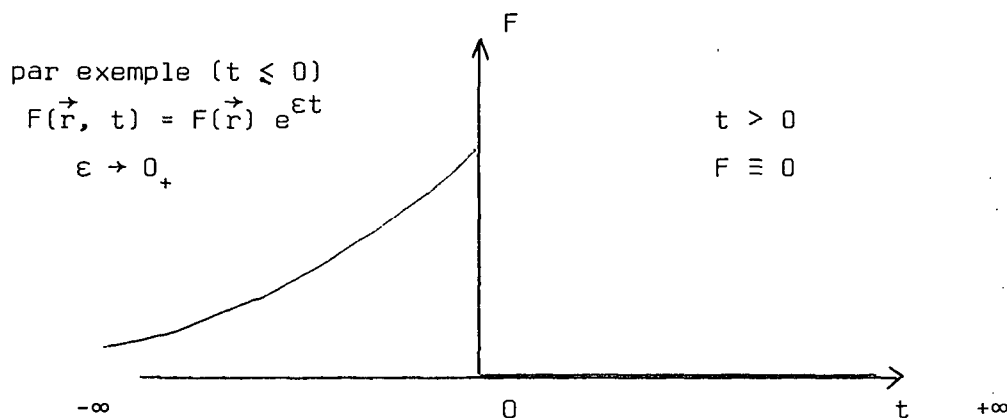
Il peut se faire également qu'il existe une variable "intermédiaire" entre les variables lentes et les variables rapides, c'est le cas des processus de relaxation. Pour traiter précisément la relaxation, il faut l'inclure parmi les variables lentes. Bien entendu, l'indépendance statistique entre $f(t)$ et ce nouvel ensemble de variables sera d'autant mieux réalisée que la relaxation est plus lente.

Cette relation d'indépendance statistique peut être formulée différemment en utilisant la notion d'état contraint, qui nous permettra de faire la liaison entre l'équation de Langevin généralisée et celle qui décrit l'évolution du système à partir d'un état initial proche de l'équilibre canonique.

L'état A_0 dans lequel se trouve le système à $t = 0$ peut être obtenu en appliquant à celui-ci, supposé initialement ($t = -\infty$) à l'équilibre canonique, une force extérieure $F(\vec{r}, t)$ se couplant aux variables A (la présentation utilisée ici est celle de Selwyn et Oppenheim (12) plus explicite que celle de Mori). Le hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \int A^*(X, \vec{r}) F(\vec{r}, t) d^3\vec{r}$$

La préparation du système dans l'état A_0 est effective si l'évolution de F est lente devant celle de toutes les variables A donc si son application a été adiabatique.



A l'instant $t = 0$, la force est supprimée et l'on s'intéresse à l'évolution du système à partir de l'état initial A_0 . Les moyennes des variables A sur le système hors d'équilibre décrit par \mathcal{H} s'écrivent :

$$\overline{A(\vec{r}, t)} = \frac{1}{Z} \int A(X) e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dX$$

Dans l'approximation linéaire vis-à-vis de la perturbation $\mathcal{H} - \mathcal{H}_0$, on peut établir la relation (12) :

$$\overline{A(\vec{q}, t)} = \frac{\langle A [X(t), \vec{q}] A_0^*(\vec{q}) \rangle}{\langle A_0(\vec{q}) A_0^*(\vec{q}) \rangle} \overline{A(\vec{q}, 0)}$$

avec :

$$\overline{A(\vec{q}, t)} = \int \overline{A(\vec{r}, t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad \overline{A(\vec{q}, 0)} = \overline{A_0(\vec{q})}$$

$$A [X(t), \vec{q}] = \int A [X(t), \vec{r}] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

ce qui peut s'exprimer ainsi :

L'évolution à partir d'un état initial hors d'équilibre de la moyenne de la variable dynamique A est la même que celle de la fonction d'auto-corrélation de cette variable. Ceci constitue la démonstration de l'hypothèse d'Onsager (13).

Les équations d'évolution des fonctions de corrélation des variables A s'obtiennent en projetant l'équation de Langevin généralisée sur A_0 (on suppose que la transformée de Fourier spatiale a été effectuée).

$$E(\vec{q}, t) = \langle A [X(t), \vec{q}] A_0^*(\vec{q}) \rangle$$

$$\frac{dE}{dt} - i\Omega E(t) + \int_0^t \phi(t-t') E(t') dt' = 0$$

L'évolution des valeurs moyennes $\overline{A(\vec{q}, t)}$ obéit également à ces équations que nous pouvons par suite identifier avec les équations décrivant l'évolution spontanée du système à partir d'une situation hors d'équilibre, indépendamment de la façon dont cette situation a été réalisée.

Ce sont les équations de l'hydrodynamique pour $q\lambda \ll 1$, et celles obtenues par des théories plus évoluées dans les situations où $q\lambda \gtrsim 1$.

Quelle est l'expression de la moyenne de f sur le système décrit par le hamiltonien \mathcal{H} ?

On obtient :

$$\overline{f(\vec{q}, t)} = \frac{\langle f [X(t), \vec{q}] A_0^*(\vec{q}) \rangle}{\langle A(\vec{q}) A_0^*(\vec{q}) \rangle} \overline{f(\vec{q}, 0)}$$

L'indépendance statistique entre f et A_0 se traduit par le fait que \bar{f} est nul, ce que l'on peut interpréter comme une "compatibilité" entre le processus aléatoire stationnaire et l'état atteint par le système : l'évolution de \bar{A} (ou de \bar{E}) est l'évolution la plus probable de A lorsqu'on néglige $f(t)$.

Nous voyons à présent que l'on peut directement appliquer à l'étude des fluctuations statistiques présentes dans un gaz à l'équilibre les théories décrivant l'évolution de ce gaz dans un état non uniforme.

Mis à part cet acquis théorique, on peut se demander si les résultats obtenus sont utilisables, ou bien s'ils sont purement formels. Nous verrons dans l'exposé de la théorie de l'hydrodynamique généralisée que les matrices Ω et ϕ sont calculables dans le cas où $f(t)$ a un temps de corrélation très court, et que leur expression est un bon guide théorique lorsque celui-ci augmente.

Les termes de la matrice ϕ sont identifiables lorsque $\phi(t) \propto \delta(t)$ aux coefficients de transport λ et η_S dont ils constituent l'expression microscopique. On trouvera plus de détails dans l'appendice II dans lequel les méthodes pratiques de calcul de Ω et ϕ sont présentées pour un gaz monoatomique.

Il nous faut à présent étudier quels renseignements on recueille en étudiant la lumière diffusée par un gaz en équilibre. Nous verrons que les spectres obtenus sont proportionnels à la fonction de corrélation des fluctuations de densité dont nous venons de montrer que son évolution est calculable à l'aide des théories des gaz. Les outils dont nous disposons sont donc tout à fait adaptés à l'interprétation de l'expérience que nous aborderons ensuite.

V. ANALYSE D'UNE EXPERIENCE DE DIFFUSION DE LA LUMIERE

Nous allons dans cette partie établir l'expression de la lumière diffusée dans une direction donnée par un gaz illuminé à l'aide d'un faisceau incident monochromatique.

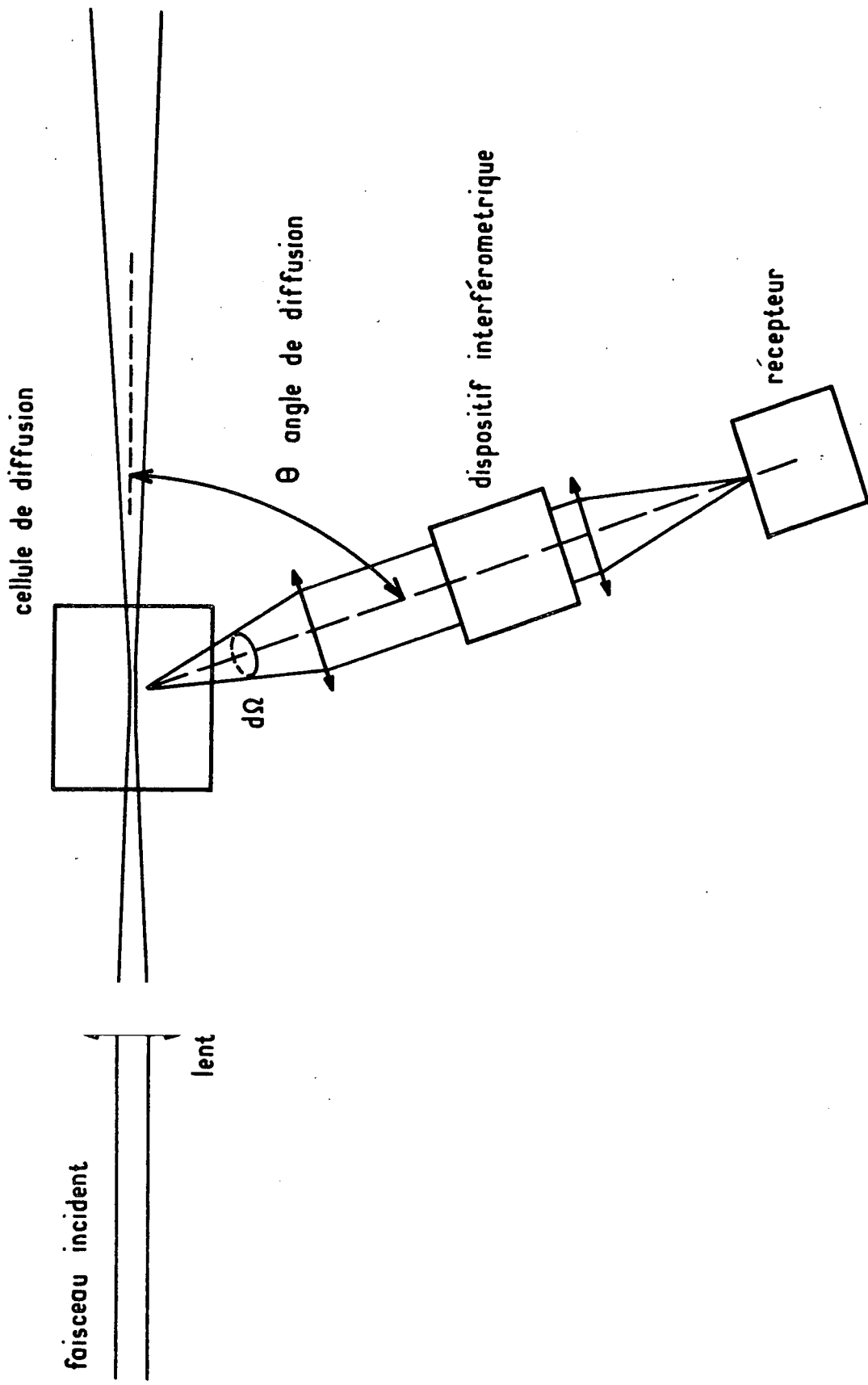


Fig. I-3 Schéma d'un angle de diffusion de la lumière

Nous savons qu'un milieu homogène ne diffuse la lumière que dans la direction du faisceau incident. Ce sont les inhomogénéités locales dues aux fluctuations qui sont à l'origine de la diffusion observée dans toutes les directions.

1). Schéma du montage et intensité diffusée dans une direction donnée

La figure 3 présente le schéma de principe d'une expérience de diffusion de la lumière. Le faisceau incident, monochromatique et polarisé rectilignement, est envoyé dans la cellule contenant le gaz.

L'onde incidente sera supposée plane, les corrections dues à la structure gaussienne du faisceau étant négligeables dans notre étude (¹⁴).

Nous écrirons donc le champ électrique incident dans le milieu sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i [\omega_0 t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}]}$$

avec :

$$\vec{k}_i = \frac{n\omega_0}{C} \vec{i}$$

où C est la vitesse de la lumière dans le vide; n l'indice du milieu; $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ est la pulsation incidente. Le faisceau diffusé est étudié dans la direction \vec{j} faisant l'angle θ avec la direction incidente (fig. 4) en un point M situé à la distance R de l'origine.

A l'échelle de la longueur d'onde, c'est-à-dire de l'évolution spatiale du champ électrique \vec{E} , le milieu est, nous l'avons vu, continu. On peut donc y définir une constante diélectrique locale (au sens que nous avons donné à ce terme) $\epsilon(\vec{r}, t)$. Si le milieu était homogène, cette valeur serait une constante ϵ_{equ} . Les fluctuations de la densité locale du gaz ont pour effet des

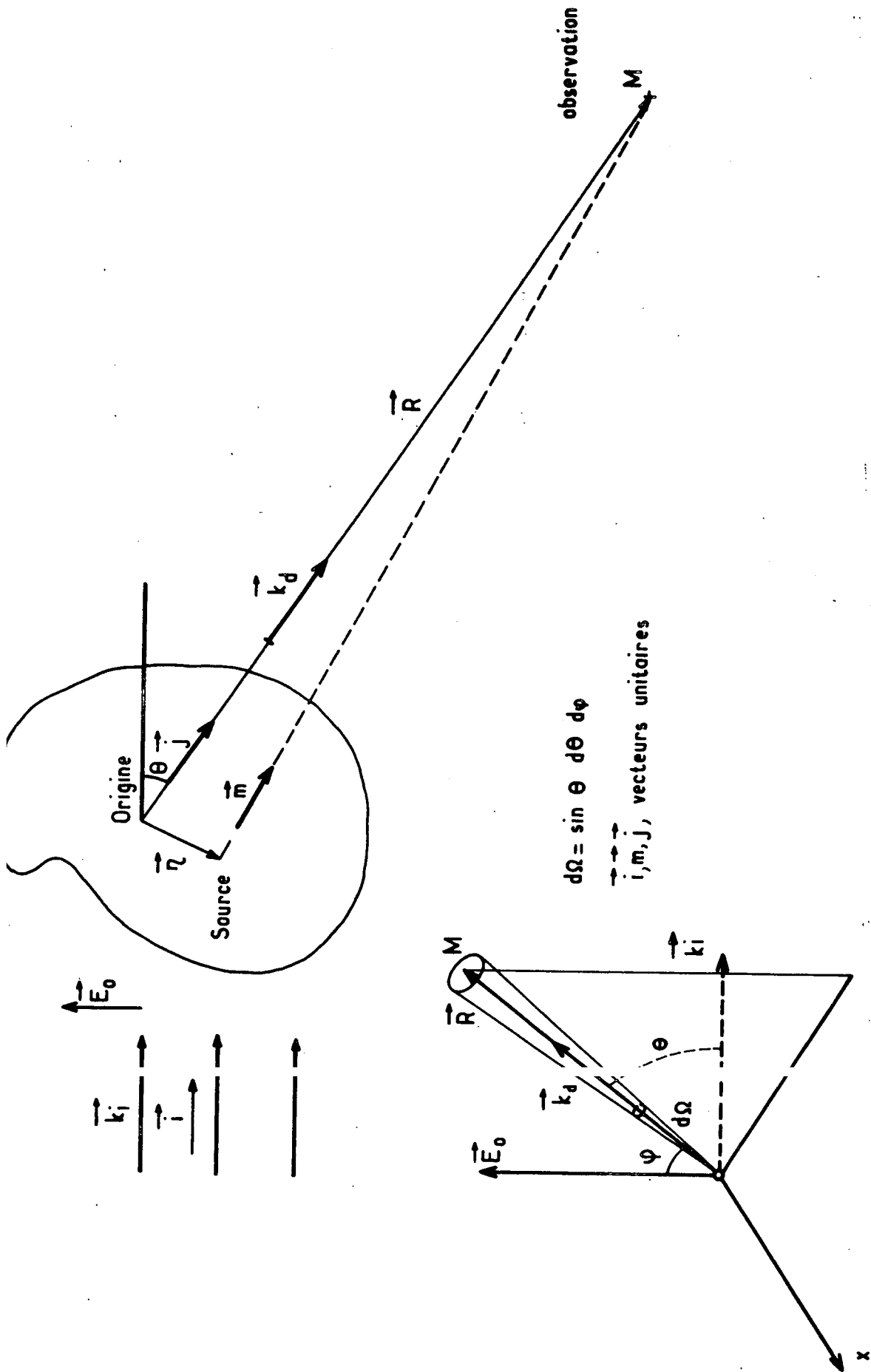


Fig. I-4

fluctuations de la constante diélectrique. On admet que $\epsilon(\vec{r}, t)$ ne dépend que de la densité locale $\rho(\vec{r}, t)$ et l'on met en évidence ses variations en effectuant le développement de Taylor :

$$\epsilon(\vec{r}, t) = \epsilon_{\text{equ}} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\text{equ.}} [\rho(\vec{r}, t) - \rho_0] + \dots$$

selon la méthode proposée par Pecora (¹⁵), que nous allons suivre lors de l'exposé :

La constante diélectrique ϵ_{equ} du milieu est liée à sa densité ρ_0 en première approximation par la formule de Lorentz-Lorenz (¹⁶), ce qui nous permet d'évaluer le terme différentiel :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_0} = \frac{1}{\rho_0} \frac{(\epsilon_{\text{equ}}/\epsilon_0 - 1)(\epsilon_{\text{equ}}/\epsilon_0 + 2)}{3\epsilon_0}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Introduisant l'indice n du milieu, nous écrirons :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho_0} = \frac{1}{\rho_0} \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \epsilon_0$$

L'expression du champ simplement diffusé \vec{E}_d s'obtient en résolvant au premier ordre en perturbation les équations de Maxwell dans le milieu. Au point M, situé à la distance R du milieu, supposée très grande devant les dimensions de celui-ci ($|\vec{R}| \gg |\vec{r}|$), l'expression de \vec{E}_d s'écrit (onde sphérique) :

$$\vec{E}_d(\vec{q}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 C^2} \frac{\vec{j} \wedge (\vec{j} \wedge \vec{E}_0)}{R} e^{ik_d R} \int_V \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\epsilon_1(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t}] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

\vec{j} est le vecteur unitaire $\frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}$, \vec{k}_d le vecteur d'onde diffusé dans le milieu,

soit $\vec{k}_d = \frac{n\omega_d}{C} \vec{j}$ où ω_d est la pulsation diffusée.

$$\text{On a noté } \epsilon_1(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\text{equ.}} [\rho(\vec{r}, t) - \rho_0]$$

Les transformées de Fourier spatiale et temporelle sont définies par les expressions :

$$x(\vec{q}, t) = \int_V x(\vec{r}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

$$x(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(\vec{q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad \int x(\vec{q}, \omega) d\omega = X(\vec{q}, 0)$$

Lorsque la confusion est possible, la variable est explicitée :

$$x(\vec{q}, t = 0)$$

Le vecteur d'onde de la diffusion est $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$.

Si nous posons :

$$\phi = (\vec{E}_0, \vec{j}) \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta\rho = \rho(\vec{r}, t) - \rho_0}$$

nous pouvons écrire :

$$E_d(\vec{q}, t) = - \frac{\sin \phi E_0}{4\pi C^2 R} e^{ik_d R} \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3\rho_0} \int_V \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\Delta\rho e^{-i\omega_0 t}] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

(On choisit quelquefois d'exprimer le champ diffusé en fonction de la valeur hors du milieu du champ incident. Si celle-ci, soit ϵ_0 , se réfère au vide, il suffira bien entendu de remplacer dans la formule précédente E_0 par son expression :

$$E_0 = \frac{\epsilon_0}{n^2}) .$$

De même que la quantité $\Delta\rho$, l'amplitude E_d du champ diffusé est une variable aléatoire de moyenne nulle. Cette variable ne s'annule pas à l'infini, aussi ne peut-on pas calculer le spectre en prenant simplement le carré du module de sa transformée de Fourier. Il faut avoir recours à des traitements statistiques

qui font intervenir la fonction de corrélation du champ, elle-même transformée de Fourier de la densité spectrale $I(\vec{q}, \omega_d)$ selon le théorème de Wiener-Khintchine (¹⁷) :

$$I(\vec{q}, \omega_d) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{E}_d(\vec{q}, 0) \vec{E}_d^*(\vec{q}, t) \rangle e^{i\omega_d t} dt$$

La fonction d'autocorrélation du champ diffusé a été écrite sous la forme simple tenant compte du fait que le processus aléatoire est stationnaire, et le milieu homogène et isotrope (ce dernier point a pour conséquence l'indépendance des modes spatiaux).

Explicitons l'expression précédente :

$$I(\vec{q}, \omega_d) = \frac{\sin^2 \phi E_0^2}{32\pi^3 c^4 R^2} \left[\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3\rho_0} \right]^2 g(\vec{q}, \omega_d)$$

avec :

$$g(\vec{q}, \omega_d) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^4}{\partial t^4} \langle \Delta\rho(\vec{q}, 0) \Delta\rho(-\vec{q}, t) e^{-i\omega_0 t} \rangle e^{i\omega_d t} dt$$

(expression obtenue en utilisant, dans le calcul des dérivées temporelles, le fait que le processus aléatoire est stationnaire).

La fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité qui apparaît dans l'intégrale est une grandeur "certaine" qui varie lentement devant les périodes lumineuses. On peut par suite faire l'approximation habituelle :

$$\frac{\partial^4}{\partial t^4} \left\{ \langle \Delta\rho(\vec{q}, 0) \Delta\rho(-\vec{q}, t) \rangle e^{-i\omega_0 t} \right\} \# +\omega_0^4 e^{-i\omega_0 t} \langle \Delta\rho(\vec{q}, 0) \Delta\rho(-\vec{q}, t) \rangle$$

Soit :

$$I(\vec{q}, \omega) = \frac{\sin^2 \phi E_0^2}{32\pi^3 R^2} \left(\frac{\omega_0}{c} \right)^4 \left[\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3\rho_0} \right]^2 \langle \Delta\rho(\vec{q}, \omega) \Delta\rho(-\vec{q}, t=0) \rangle$$

expression où l'on a introduit la variation de pulsation

$$\omega = \omega_0 - \omega_D$$

Cette pulsation, associée à l'évolution de la fonction d'autocorrélation de la densité, est très faible devant les pulsations lumineuses ω_0 et ω_D qui sont pratiquement égales. Aussi parle-t-on de diffusion quasi-élastique. On utilise également le terme de diffusion cohérente. En effet, les processus pris en compte par le calcul étant scalaires, les contributions moléculaires au champ diffusé sont partout parallèles au champ incident et en phase avec lui.

On peut interpréter la double relation :

$$\begin{cases} \vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_D \\ \omega = \omega_0 - \omega_D \end{cases}$$

comme l'expression de la conservation de l'impulsion et de l'énergie dans le système constitué du photon incident (impulsion $\hbar\vec{k}_i$, énergie $\hbar\omega_0$) du photon diffusé (impulsion $\hbar\vec{k}_D$, énergie $\hbar\omega_D$) et du phonon acoustique d'énergie $\hbar\omega$ et d'impulsion $\hbar\vec{q}$ associé à la fluctuation considérée.

Comme $\omega \ll \omega_0, \omega_D$, on a pratiquement $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_D|$, soit :

$$\left. \begin{aligned} \vec{k}_i &= \frac{n}{c} \omega_0 \vec{i} \\ \vec{k}_D &= \frac{n}{c} \omega_D \vec{j} \neq \frac{n}{c} \omega_0 \vec{j} \end{aligned} \right\} \vec{q} \neq \frac{n}{c} \omega_0 (\vec{i} - \vec{j})$$

ou encore, si θ est l'angle des vecteurs unitaires \vec{i} et \vec{j} :

$$q \approx 2 k_1 \sin \frac{\theta}{2}$$

Cette interprétation ne s'applique en toute rigueur qu'à des excitations de durée de vie infinie. La fréquence ω des excitations réelles peut comporter une partie imaginaire qui correspond au fait que ces excitations ont une durée de vie finie et qui se traduit dans le spectre par un élargissement des raies.

Dans le cas de fluctuations qui ne se propagent pas, on interprètera la relation :

$$q = 2 k_1 \sin \frac{\theta}{2}$$

comme traduisant la condition de réflexion de Bragg sur le réseau de pas $2\pi/q$ constitué par la composante $\epsilon_1(q, t)$ de la modulation spatiale de la constante diélectrique.

Le pas $2\pi/q$ donne l'échelle de l'observation du milieu qui, dans nos expériences, est de l'ordre des longueurs d'onde lumineuses.

Le calcul qui précède nous a donc permis d'établir l'expression de la densité spectrale au point M. L'intensité diffusée dans l'angle solide $d\Omega$ autour de ce point s'écrit alors (fig. 4) :

$$\frac{d\mathcal{J}}{d\Omega} = \frac{1}{2} C \epsilon_0 E_0^2 \frac{\sin^2 \phi}{16\pi^2} \left(\frac{\omega_0}{C} \right)^4 \left[\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3\rho_0} \right]^2 < \Delta\rho(\vec{q}, \omega) \Delta\rho(-\vec{q}, 0) >$$

La quantité $\frac{1}{2} C \epsilon_0 E_0^2$ représente la puissance incidente par unité de surface du faisceau. On peut l'écrire :

$$\frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 = \frac{P_0}{A}$$

P_0 puissance incidente

A section droite du faisceau

(et également du volume éclairé)

Nous introduirons l'expression normalisée du spectre de la lumière diffusée :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{\langle \Delta\rho(\vec{q}, \omega) \Delta\rho(-\vec{q}, t=0) \rangle}{\langle \Delta\rho(\vec{q}, t=0) \Delta\rho(-\vec{q}, t=0) \rangle} \quad \int S(\vec{q}, \omega) d\omega = 1.$$

Le dénominateur de cette quantité est donné par ⁽¹⁸⁾ :

$$\langle \Delta\rho(\vec{q}, 0) \Delta\rho(-\vec{q}, 0) \rangle = kT_0 \rho_0^2 V \chi_T \quad \text{où } V \text{ est le volume éclairé.}$$

Si L est la longueur de celui-ci, $AL = V$ et l'expression de dJ s'écrit :

$$\frac{dJ}{d\Omega} = P_0 \mathcal{R} L \sin^2\phi S(\vec{q}, \omega)$$

$$\mathcal{R} = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{(n^2-1)^2 (n^2+2)^2}{9} kT_0 \chi_T$$

\mathcal{R} est le facteur de Rayleigh

$$\int d\omega S(\vec{q}, \omega) = 1$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\chi_T = \frac{V\beta}{\omega} \chi_p; \quad \chi_p = \frac{1}{\rho_0 \chi_s} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pour } \omega p \\ \text{pour } \omega p \end{array} \right.$$

Cette dernière expression se simplifie dans un gaz aux densités moyennes pour lesquelles $n-1$ est faible et proportionnel à la densité

$$\mathcal{R} \approx \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} (n^2-1)^2 kT_0 \chi_T \approx \frac{\rho_0^2 \chi_T}{\lambda_0^4}$$

λ_0 est la longueur d'onde incidente dans le vide $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$.

$$\frac{2\pi}{\omega_0} \frac{1}{\rho_0 \chi_s}$$

Nous avons effectué la totalité du développement numérique afin de pouvoir nous référer dans la suite à l'expression complète de l'intensité diffusée.

Pour l'instant, nous allons renoncer à cette généralité et concentrer notre attention sur le spectre normalisé $S(\vec{q}, \omega)$.

$$\sqrt{kT} \frac{1}{\rho_0 \chi_s}$$

2). Calcul de $S(\vec{q}, \omega)$

Le spectre $S(\vec{q}, \omega)$ est proportionnel à la double transformée de Fourier, dans le temps et dans l'espace, de la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité locale :

$$\mathcal{C}(\vec{r}, t) = \langle \Delta\rho(\vec{r}, t) \Delta\rho(0, 0) \rangle$$

qu'il nous faut à présent calculer.

L'étude de Mori nous a permis d'établir que l'équation d'évolution de $\mathcal{C}(\vec{r}, t)$ peut être obtenue en écrivant la réponse du gaz à une variation imposée de densité. Soient $A_1 \dots A_p$ les variables dynamiques utilisées pour décrire le système, parmi lesquelles se trouveront l'écart de la densité à sa valeur moyenne $\rho(X, \vec{r}) - \rho_0$ noté $\Delta\rho$, la vitesse $\vec{v}_0(X, \vec{r})$ et l'écart de l'énergie cinétique à sa valeur moyenne noté $\Delta E_c(X, \vec{r})$. Nous savons que dans un gaz monoatomique, ces trois variables sont les variables lentes du problème et qu'elles suffisent à le décrire en régime hydrodynamique (c'est-à-dire lorsque l'échelle temporelle de l'observation est grande devant τ_c , qui est de l'ordre des temps caractéristiques des variables non conservatives).

L'équation de Langevin généralisée s'écrit, sous forme matricielle :

$$\frac{dA}{dt} - i\Omega A + \int_0^t \phi(t-t') A(t') dt' = f(t') \quad A = \begin{pmatrix} \Delta\rho \\ v_0 \\ \Delta E_c \\ \vdots \\ A_p \end{pmatrix}$$

La matrice $\Xi(\vec{r}, t)$ des fonctions de corrélation :

$$\Xi_{ij} = \langle A_i(t) A_{j0}^* \rangle$$

satisfait l'équation matricielle :

$$\frac{d\Xi(t)}{dt} - i\Omega \Xi(t) + \int_0^t \phi(t-t') \Xi(t') dt' = 0$$

En limite hydrodynamique, ϕ est une fonction δ et le système d'équations obtenu s'identifie aux équations de l'hydrodynamique linéarisées (appendice II).

Dans le cas général, le système obtenu est plus complexe et la fonction mémoire dépend du temps.

Nous supposerons ici les équations écrites pour les composantes de Fourier spatiales de A , selon la présentation de l'appendice II. Les matrices Ω et ϕ dépendent alors de q . La transformée de Laplace temporelle de l'équation précédente s'écrit :

$$s \Xi(q, s) - \Xi(q, t=0) - i\Omega(q) \Xi(q, s) + \phi(q, s) \Xi(q, s) = 0$$

soit encore :

$$\Xi(s) = \frac{\Xi(t=0)}{sI + \phi(s) - i\Omega}$$

où I est la matrice unité.

Posons :

$$M(q, s) = \phi(s) - i\Omega .$$

La fonction de corrélation des fluctuations de densité a pour expression :

$$\mathcal{C}(q, s) = \Xi_{11}(s) = \sum_{i=1, p} \left[\frac{1}{sI + M} \right]_{1i} \left[\Xi(t=0) \right]_{i1}$$

Dans un système en équilibre, les fluctuations de la densité ne sont pas corrélées à un instant donné avec celles de la vitesse et de l'énergie cinétique. Nous supposerons que les $p-3$ variables dynamiques utilisées ont été définies pour être non corrélées à la densité à un instant donné. Alors :

$$\left[\Xi(t=0) \right]_{i1} = \begin{pmatrix} \mathcal{C}(q, t=0) \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Tableau I-1

Matrice des coefficients des équations hydrodynamiques

projection sur q

$$M = \begin{pmatrix} P & T & j = \rho v_0 \\ 0 & 0 & -iq \\ 0 & \frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V} & -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} \\ -iq \frac{V_0^2}{\gamma} & -iq \frac{V_0^2}{\gamma} \alpha \rho_0 & \frac{q^2}{\rho_0} \frac{4}{3} \eta_S \end{pmatrix} \cdot \begin{matrix} \rho \\ T \\ j = \rho V_0 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{Termes non dissipatifs (Euler)} & + & \text{Termes dissipatifs} \\ \left(\begin{matrix} 0 & 0 & -iq \\ 0 & 0 & -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} \\ -iq \frac{V_0^2}{\gamma} & -iq \frac{V_0^2}{\gamma} \alpha \rho_0 & 0 \end{matrix} \right) & + & \left(\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{3} \eta_S \frac{q^2}{\rho_0} \end{matrix} \right) \end{matrix}$$

s'identifiera à $i\Omega$

s'identifiera à $-\phi$

soit finalement :

$$\mathcal{C}(q,s) = \left[\frac{1}{sI + M} \right]_{\rho\rho} \mathcal{C}(q,t=0)$$

Le spectre $S(q, \omega)$ est alors :

$$S(q, \omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{1}{s=i\omega} \left[\frac{1}{sI + M} \right]_{\rho\rho} \right]$$

La connaissance de la matrice M , que l'on peut déterminer, soit directement à partir des formules de Mori, soit en étudiant la réponse du système à une perturbation extérieure, conduit donc immédiatement au spectre de la lumière diffusée dans le gaz.

Nous allons, pour illustrer ce résultat, calculer le spectre de la lumière diffusée par un gaz monoatomique dans le domaine hydrodynamique.

On montre, dans l'appendice II, que la matrice M obtenue dans ce cas, où ϕ est une fonction δ et où $q\lambda$ est petit devant 1, est strictement identique à la matrice des coefficients des équations de l'hydrodynamique. Nous l'avons écrite dans le tableau 1 sur les variables ρ , T et $\vec{j} = \rho\vec{v}_0$. Nous ne nous intéressons qu'aux composantes longitudinales des fluctuations, donc à leur projection sur le vecteur d'onde \vec{q} .

Le spectre $S(q, \omega)$ est le quotient d'un polynôme du second degré en ω par un polynôme du troisième degré $\mathcal{D}(\omega)$. L'équation $\mathcal{D}(\omega) = 0$ détermine les modes du système : c'est l'équation de dispersion. Elle admet :

- une racine complexe pure :

$$i R_y = i \frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_p} \quad \left(\text{On a pris } R_y \text{ réel} \right)$$

CH₄
52 bars
21°C
 $\theta = 90^\circ$

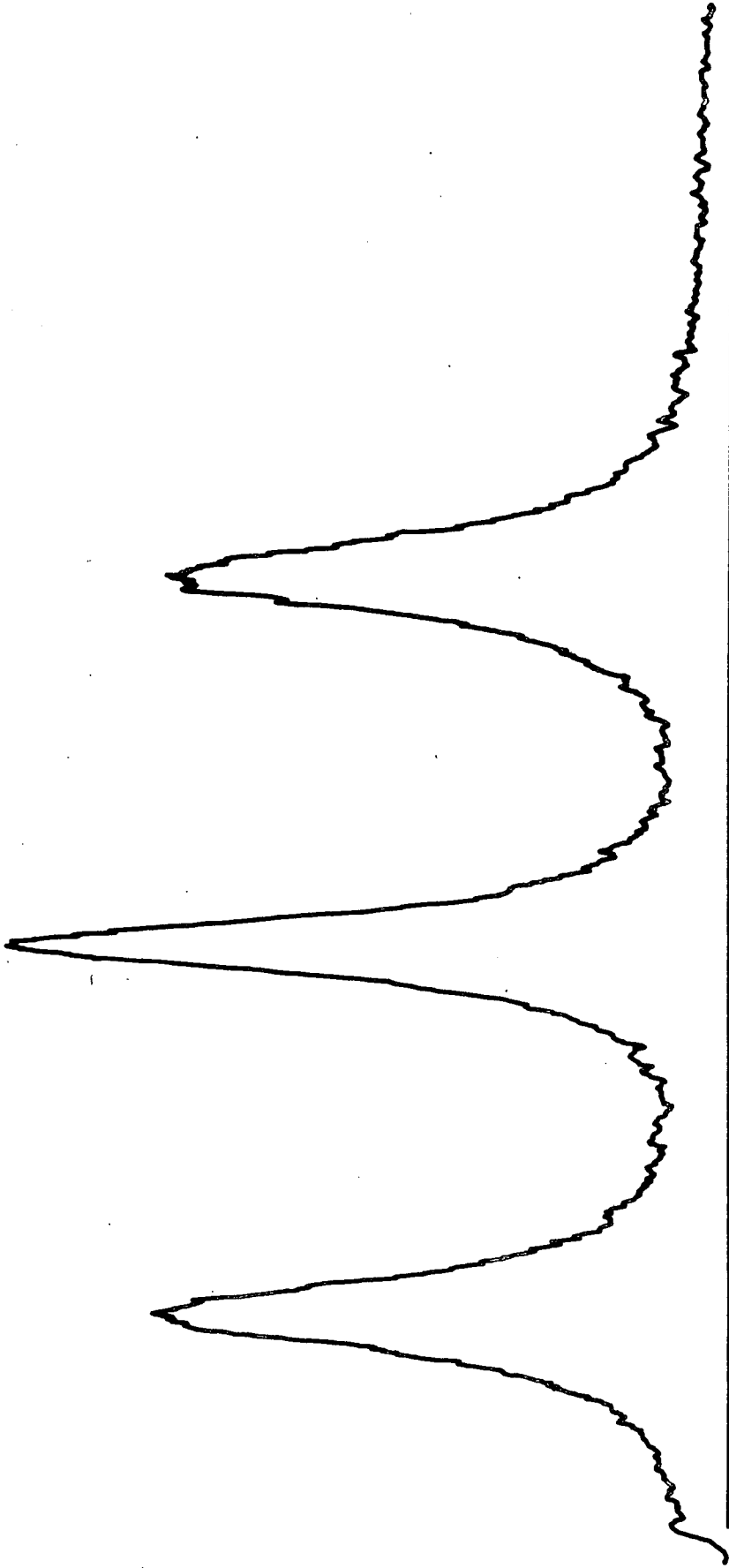


Fig. I-5

Spectre Rayleigh-Brillouin

- et deux racines complexes conjuguées :

$$\omega_{\pm} = \pm V_{0q} + i \left[\frac{4}{3} \eta_S + \frac{\lambda}{c_p} (\gamma - 1) \right] \frac{q^2}{\rho_0}$$

$$\omega_{\pm} = \pm V_{0q} + i Br$$

Les calculs ont été faits à l'ordre 2 en q ce qui correspond à l'ordre d'approximation dans M .

Le spectre $S(q, \omega)$ a pour expression :

$$S(q, \omega) = 2 \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{Ry}{Ry^2 + \omega^2} + \frac{1}{\gamma} \left[\frac{Br}{Br^2 + (\omega \pm V_{0q})^2} + \frac{Br (\omega \pm V_{0q})}{(\pm V_{0q}) [Br^2 + (\omega \pm V_{0q})^2]} \right]$$

il est constitué de trois raies (figure 5). Une raie lorentzienne non déplacée qui est la raie Rayleigh, et un doublet symétrique par rapport à la fréquence incidente qui est le doublet Brillouin. Chaque composante de ce doublet est la superposition d'une lorentzienne et d'une raie antisymétrique par rapport à la fréquence $\pm V_{0q}$.

Le rapport des intensités intégrées de ces raies est :

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1$$

C'est le rapport de Landau-Placzek (19).

La largeur des raies est faible devant le déplacement de fréquence V_{0q} car nous nous trouvons dans le régime hydrodynamique (q petit). Dans ce domaine, le gaz présente des modes collectifs bien définis, du fait que, comme nous l'avons dit plus haut, l'échelle d'observation est grande devant le libre parcours moyen des molécules.

Pour aborder la description des gaz monoatomiques dans un domaine plus étendu de fréquences et de vecteurs d'ondes, il faut relayer les équations de l'hydrodynamique par des théories plus élaborées que nous allons présenter au chapitre suivant. Les gaz polyatomiques seront considérés ensuite.

CHAPITRE II

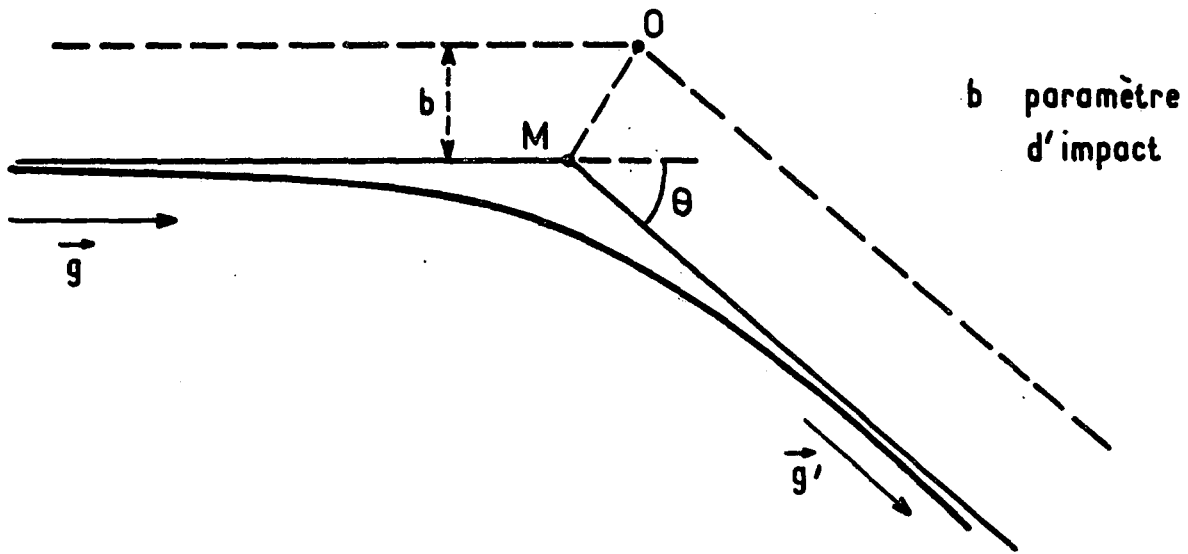
- THEORIES DES GAZ -

Le but de ce chapitre est de présenter les théories que nous avons utilisées lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Ce sont, d'une part la théorie de l'hydrodynamique translationnelle, d'autre part la théorie des modèles. D'abord écrites pour les gaz monoatomiques, elles ont ensuite été complétées pour décrire les comportements spécifiques des gaz polyatomiques.

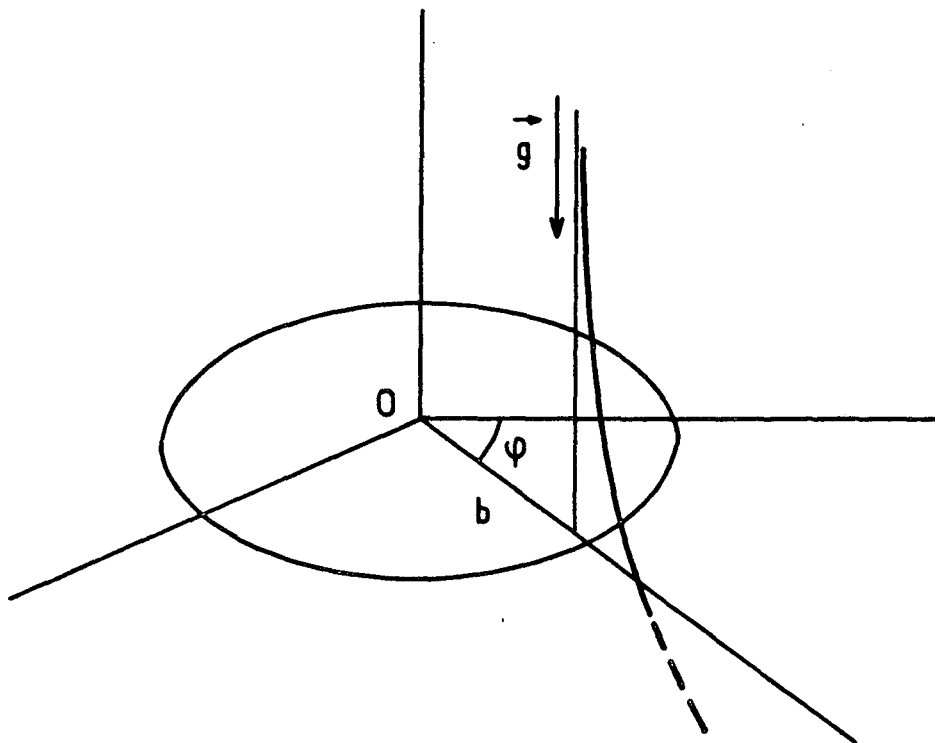
Le but de la méthode des modèles est la résolution approchée de l'équation de Boltzmann sur la totalité de son domaine de validité (c'est-à-dire aussi bien dans le domaine cinétique qu'hydrodynamique). Cette méthode fait largement appel aux procédés et aux acquis théoriques de deux méthodes plus anciennes, la méthode de Chapman Enskog et celle de Wang Chang et Uhlenbeck, consistant toutes deux en une résolution approchée de l'équation de Boltzmann mais dans un domaine plus restreint.

La formulation de la méthode de l'hydrodynamique translationnelle est différente : elle appartient à un ensemble de méthodes d'approximation à base hydrodynamique, appliquées aux variables dynamiques, et non plus à la fonction de probabilité f de l'équation de Boltzmann. Les résultats des méthodes fondamentales de Chapman Enskog et Wang Chang et Uhlenbeck y sont utilisés.

L'écart théorique entre ces deux types de procédés est moins important que ne le laisserait supposer leur formulation. Aussi avons-nous choisi, dans ce chapitre, d'exposer ces méthodes par domaine de validité croissant : la méthode de Chapman Enskog et les méthodes à base hydrodynamique sont traitées tout d'abord. Puis l'on expose la méthode de Wang Chang et Uhlenbeck, et enfin celle des modèles. La validité de chacune de ces méthodes sera traitée en référence aux travaux de Mori, et cela nous permettra de mettre en évidence des analogies souvent profondes entre les différentes théories.



Référentiel de la molécule de vitesse initiale \vec{v}



$$\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}$$

$$\vec{g}' = \vec{v}'_1 - \vec{v}'$$

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$I(g, \theta) = b \left(\frac{\partial b}{\partial \theta} \right) \frac{1}{\sin \theta}$$

Fig. II-1

Nous présenterons l'ensemble des méthodes pour les gaz monoatomiques. L'extension aux gaz polyatomiques des théories utilisées sera exposée ensuite.

A - GAZ MONOATOMIQUES

Dans le cas d'un gaz monoatomique, nous avons précédemment écrit l'équation de Boltzmann sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

qui traduit le fait que l'évolution de la fonction de distribution f des vitesses moléculaires est due aux collisions entre atomes. La résolution de cette équation suppose la connaissance du potentiel d'interaction entre ceux-ci, qui apparaît dans l'expression du second membre :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega g I(g, \theta) [f'f'_1 - ff_1]$$

f_1 est la fonction de distribution correspondant à la vitesse \vec{v}_1 , f' et f'_1 correspondent aux vitesses après collision. $I(g, \theta)$ est la section efficace différentielle pour la vitesse relative g et l'angle de diffusion θ . Les diverses grandeurs géométriques sont indiquées **figure 1**. La section efficace différentielle $I(g, \theta)$ est calculée à partir du potentiel d'interaction choisi. Notamment, le produit $gI(g, \theta)$ est indépendant de la vitesse relative g dans le cas de molécules de Maxwell, dont le potentiel d'interaction est en $1/r^4$. Cette propriété explique l'usage fréquent de ce potentiel dans la suite, les calculs en étant considérablement simplifiés.

Les propriétés particulières de l'équation de Boltzmann apparaîtront au cours de l'exposé des méthodes de résolution employées. Nous présenterons tout d'abord la méthode de Chapman Enskog qui constitue la tentative la plus ancienne pour résoudre ce problème.

1°. Méthode de Chapman-Enskog (ou Hilbert-Enskog) ⁽⁸⁾(²⁰)

Le but de cette méthode est d'établir rigoureusement les équations de l'hydrodynamique, d'obtenir pour les coefficients de transport des expressions mathématiques, enfin de généraliser la théorie au domaine non hydrodynamique.

Elle consiste à déterminer, par approximations successives, la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ en fonction des trois variables locales $\rho(\vec{r}, t)$, $\vec{v}_0(\vec{r}, t)$, $T(\vec{r}, t)$. Celles-ci ont pour expression (k est la constante de Boltzmann) :

$$\rho(\vec{r}, t) = m \int f d^3\vec{v} = mn(\vec{r}, t) \quad \text{densité locale en masse}$$

(n est la densité de molécules locale)

$$\vec{v}_0(\vec{r}, t) = \frac{1}{n} \int f \vec{v} d^3\vec{v} \quad \text{vitesse locale}$$

et, dans le cas d'un gaz parfait :

$$T(\vec{r}, t) = \frac{m}{3kn} \int (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 f d^3\vec{v} \quad \text{température locale}$$

☆)

(définie en référence à l'énergie d'agitation thermique des molécules)

Nous avons dit que ces variables sont conservatives car elles sont associées à des variables microscopiques globalement conservées lors des collisions.

L'expression locale de cette conservation s'obtient en intégrant l'équation de Boltzmann sur l'espace des vitesses :

☆)

La température T est définie d'après une expression de l'énergie d'agitation thermique dans laquelle n'est pas pris en compte le potentiel intermoléculaire. Celui-ci figure cependant au second membre de l'équation de Boltzmann. Aussi utiliserons-nous pour le gaz le terme de gaz "parfait". Les collisions sont prises en compte pour établir l'évolution dynamique du système, mais tous les coefficients thermodynamiques et de transport sont calculés dans la limite des pressions évanescents, comme dans les développements simples de théorie cinétique des gaz ⁽²¹⁾.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

$$\int \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \right] d^3\vec{v} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_0 = 0$$

avec, comme précédemment (chapitre I) :

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

$$\int m(\vec{v} - \vec{v}_0) \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \right] d^3\vec{v} = 0 \quad \rightarrow \quad \rho \frac{D\vec{v}_0}{Dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 0$$

L'expression de P est :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = m \int (\vec{v} - \vec{v}_0) (\vec{v} - \vec{v}_0) f d^3\vec{v}$$

$$\int \frac{m}{3kn} (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \right] d^3\vec{v} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{3k}{2} \rho \frac{DT}{Dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \vec{\nabla} \cdot \vec{P} : \vec{\nabla} \vec{v}_0 = 0$$

avec :

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = \int \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 (\vec{v} - \vec{v}_0) f d^3\vec{v}$$

Nous reconnaissons les équations de l'hydrodynamique qui sont, sous cette forme, strictement équivalentes à l'équation de Boltzmann écrite pour le gaz "parfait". Le système écrit ci-dessus n'est pas fermé : ce qui signifie que \vec{P} et \vec{q} ne peuvent s'exprimer uniquement au moyen des trois variables ρ , T et \vec{v}_0 .

Ces variables étant, dans le cas d'un gaz monoatomique, les seules variables lentes du problème, les considérations déjà développées nous permettent de prévoir qu'il sera possible, de façon approchée, de fermer le système, c'est-à-dire d'exprimer \vec{P} et \vec{q} en fonction des seules variables lentes. C'est ce qui a été effectué lors de l'approche phénoménologique et qu'il s'agit de faire maintenant d'une façon plus rigoureuse.

La résolution de l'équation de Boltzmann s'effectue par itération, l'ordre 0 d'approximation étant l'équilibre local décrit par la fonction de distribution de Maxwell :

$$f^0(\vec{r}, \vec{v}, t) = \frac{\rho(\vec{r}, t)}{m} \left[\frac{m}{2\pi kT(\vec{r}, t)} \right]^{3/2} \exp - \frac{m [\vec{v} - \vec{v}_0(\vec{r}, t)]^2}{2kT(\vec{r}, t)}$$

On pose alors :

$$f = f^0 [1 + h(\vec{r}, \vec{v}, t)]$$

où h est petit devant 1. On négligera les termes de degré supérieur à 1 en h .

Le développement des calculs fait largement appel aux symétries tensorielles et conduit finalement à des expressions du type :

$$h = 0 + h^{(1)} + h^{(2)} + \dots$$

où dans $h^{(1)}$ apparaissent des dérivées spatiales premières de ρ , T , \vec{v}_0 , dans $h^{(2)}$ des dérivées secondes, et ainsi de suite. Les flux \vec{P} et \vec{q} sont également obtenus sous forme de développement faisant intervenir des dérivées spatiales d'ordre croissant. Le paramètre réel du développement est la quantité $\Lambda \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$ où Λ est le libre parcours moyen des molécules. Aussi la convergence est-elle bonne dans le domaine hydrodynamique.

Les expressions de \vec{P} et \vec{q} sont :

- à l'ordre 0

$P_{ij} = P \delta_{ij}$	P pression hydrostatique
	δ_{ij} symbole de Kronecker
$\vec{q} = 0$	

Le système fermé obtenu en portant ces valeurs dans les équations de l'hydrodynamique est le système d'équations d'Euler.

- à l'ordre 1

$$P_{ij} = P \delta_{ij} - 2\mu \left[D_{ij} - \frac{1}{3} D_{\alpha\alpha} \delta_{ij} \right]$$

$$q_i = -\nu \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

les notations sont les mêmes que précédemment.

Ceci constitue une démonstration des lois empiriques de Newton et Fourier; les quantités μ et ν , calculables en fonction du potentiel d'interaction, s'identifient respectivement à la viscosité et à la conductivité thermique. On obtient à cet ordre le système d'équations de Navier Stokes qui nous est familier.

- à l'ordre 2 apparaissent dans \bar{P} et \vec{q} des dérivées spatiales secondes et des produits de dérivées premières, conduisant aux équations de Burnett (8). L'ordre 3 s'appelle encore superburnett ... et théoriquement on peut pousser indéfiniment le développement, bien qu'en pratique les calculs soient inabordables.

On trouvera, dans l'appendice III, les expressions obtenues pour f à l'ordre 1, ainsi que pour λ et η_S . Nous les rencontrerons à nouveau, en effet, lors de l'exposé de la méthode des modèles.

Avant de discuter la validité du développement de Chapman Enskog, nous allons expliciter, aux premiers ordres du développement, la matrice M donnant l'évolution des variables ρ , T , et $\vec{j} = \rho_0 \vec{v}_0$ dans cette théorie.

Nous négligerons, dans \bar{P} et \vec{q} , les termes non linéaires en $\rho - \rho_0, \vec{v}_0, T - T_0$ et leurs dérivées. On peut à présent effectuer une transformée de Fourier spatiale des équations linéaires obtenues pour faire apparaître le vecteur d'onde q .

Les équations ont été écrites en projection sur l'axe \vec{q} .

à l'ordre 0 :

$$M^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iq \\ 0 & 0 & -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} \\ -iq \frac{V_0^2}{\gamma} & -iq \frac{V_0^2}{\gamma} \alpha \rho_0 & 0 \end{pmatrix} \equiv (M_{ij}^{(0)})$$

à l'ordre 1 s'ajoutent :

$$M_{22}^{(1)} = \frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V}$$

$$M_{33}^{(1)} = \frac{q^2}{\rho_0} \frac{4}{3} \eta_S$$

à l'ordre 2 :

$$M_{13} = -iq \frac{V_0^2}{\gamma} - \frac{2}{3} \omega_2 \frac{\eta_S^2}{\rho_0^2} q^2$$

$$M_{23} = -iq \frac{V_0^2}{\gamma} \alpha \rho_0 + \frac{2}{3} \omega_3 \frac{\eta_S^2}{\rho_0 T_0} q^2$$

$$M_{32} = -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} + \frac{2}{3} (\theta_4 - \theta_2) \frac{\eta_S^2}{\rho_0^3 C_V} q^2$$

les coefficients ω et θ sont obtenus numériquement (22).

Aux ordres supérieurs apparaissent dans M des termes de degré croissant en q , ce qui correspond au développement en puissances du paramètre Λq .

Quelle est la validité d'un tel développement ? Mathématiquement parlant, la convergence est acquise dès que $\Lambda q < 1$ et d'autant plus rapide que Λq est plus faible. Ces équations paraissent donc un moyen d'explorer la zone non hydrodynamique tant que la convergence du développement est suffisante.

En fait, les hypothèses du calcul sont plus restrictives que les considérations de convergence ne le laisseraient supposer. On a en effet admis,

ce qui est une très bonne hypothèse dans le domaine hydrodynamique, que le système était proche de l'équilibre local. Selon le langage de Mori, cela signifie que les trois variables conservatives sont aptes à décrire le milieu, et que la force aléatoire $f(t)$ représentant les autres variables a un temps de corrélation nul :

$$\langle f(t) f^*(t') \rangle \propto \delta(t - t')$$

Ceci se traduit par le fait qu'il n'y a pas de dépendance temporelle dans les coefficients λ et η apparaissant dans \bar{P} et \vec{q} .

Le développement de Chapman Enskog nous permet théoriquement de pousser aussi loin que nous le désirons le développement de \bar{P} et \vec{q} en puissances du vecteur d'onde. Or, dans un fluide, les évolutions spatiales et temporelles sont liées par l'intermédiaire de la vitesse du son (ou de la vitesse des molécules). Toute description approchée de la dynamique d'un système devra être effectuée au même ordre d'approximation vis-à-vis des dérivées spatiales et des dérivées temporelles.

Ce n'est pas le cas dans le développement de Chapman Enskog où l'on ne voit pas apparaître, dans \bar{P} et \vec{q} , de dérivées temporelles. La raison de ceci est qu'elles ont été éliminées à l'aide de l'équation de continuité de ρ (toujours valable) et de l'équation d'état du gaz, qui n'est valable qu'à l'équilibre local. Pousser le développement des calculs plus loin que les équations de Navier Stokes est donc incorrect.

Ce point a été discuté depuis très longtemps; l'évolution qui a conduit les théoriciens à rejeter l'équation de Burnett et les suivantes est récente et a probablement été fortement influencée par les travaux de Mori. Il se trouve cependant que la dépendance en fréquence de la vitesse du son, telle qu'on l'obtient à partir des équations précédentes, est beaucoup plus proche des valeurs expérimentales aux ordres 2 (Burnett) et 3 qu'à l'ordre 1

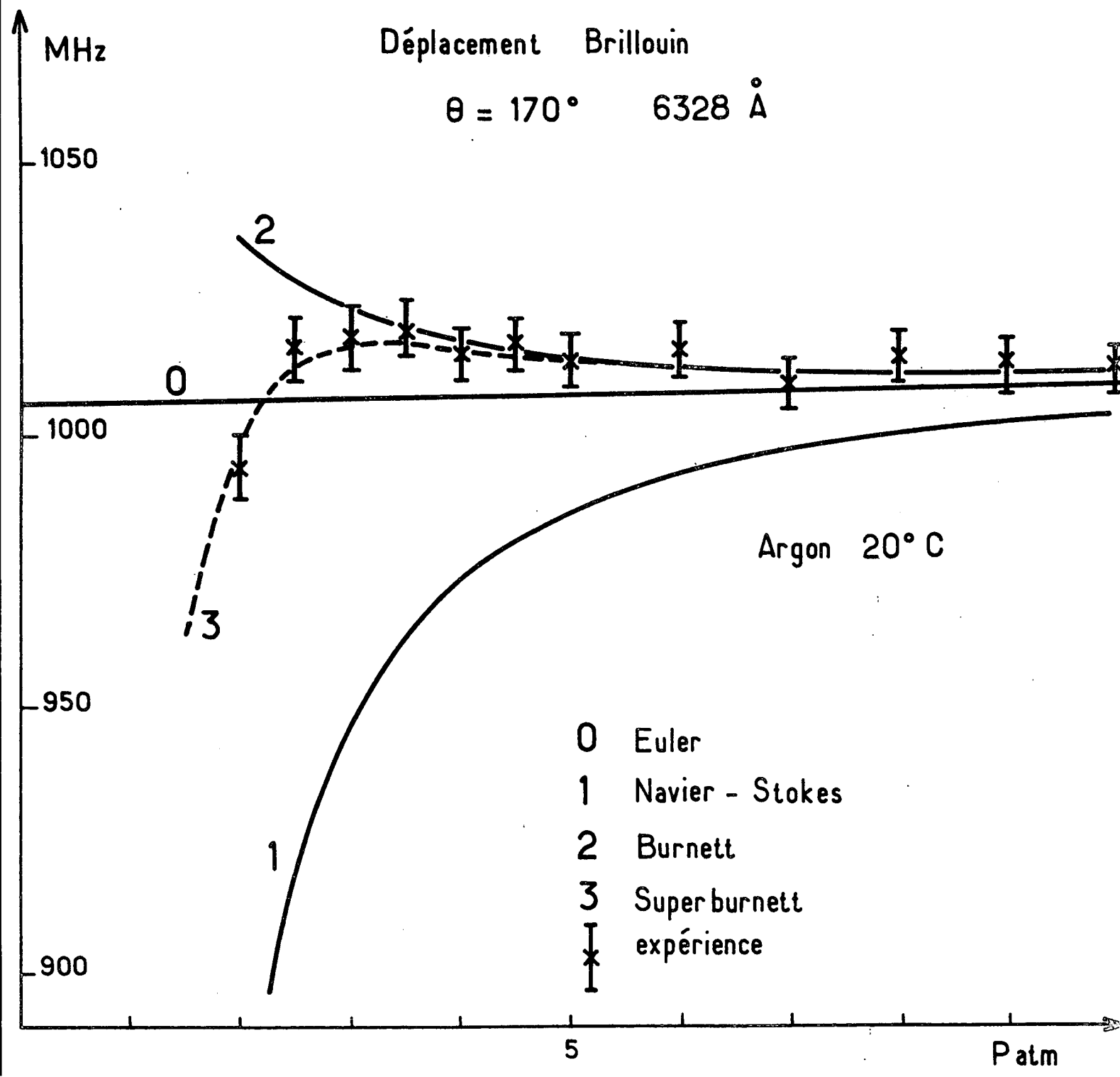


Fig. II-2

(Navier Stokes), ce qui est manifeste sur la figure 2 . Les spectres calculés sont meilleurs à l'ordre 2 qu'aux ordres 1 et 3. Ce comportement a été compris lors du développement de théories plus rigoureuses et l'accord constaté est apparu comme fortuit. Nous en reparlerons plus loin.

Après ces critiques, il est bon de rappeler les résultats positifs obtenus par cette méthode dans le cas du gaz "parfait".

- Les lois empiriques de Fourier et Newton ont été démontrées dans un système proche de l'équilibre local. La démonstration des équations de Navier Stokes présente un intérêt fondamental : en effet, la justification des équations phénoménologiques permet à celles-ci de prendre le relais de la théorie rigoureuse dans le cas du gaz non parfait.
- On a d'autre part obtenu l'expression des coefficients de transport η_S et λ en fonction du potentiel interatomique.
- Ce travail a enfin exigé le développement de méthodes mathématiques complexes, que nous n'avons pas exposées, mais qui ont été largement utilisées dans la suite.

Les équations d'évolution des variables locales $\rho(\vec{r}, t)$, $T(\vec{r}, t)$ et $v_0(\vec{r}, t)$ étant obtenues, il nous faut maintenant les appliquer à notre problème particulier, qui est le calcul du spectre de la lumière diffusée par le gaz ainsi décrit. Nous avons vu que celui-ci est proportionnel à la fonction d'autocorrélation de la densité dont l'évolution est la même que celle de la variable locale $\rho(\vec{r}, t)$. On va donc calculer la transformée de Fourier $\rho(\vec{q}, \omega)$ qui est proportionnelle au spectre de la lumière diffusée.

Il importe cependant de noter que la relation d'indépendance statistique entre les fluctuations de ρ , T et v_0 prises au même instant impose un choix particulier de conditions initiales aux moyennes $\rho(\vec{r}, t)$, $T(\vec{r}, t)$, $v_0(\vec{r}, t)$. On voit que l'évolution correcte de ρ sera obtenue en prenant à l'origine des temps :

$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\rho(\vec{r}, t = 0) \neq 0 \\ \Delta T(\vec{r}, t = 0) = 0 \\ \vec{v}_0(\vec{r}, t = 0) = 0 \end{array} \right.$	correspondant aux relations microscopiques	$\left\{ \begin{array}{l} \langle \Delta\rho \Delta\rho \rangle \neq 0 \\ \langle \Delta\rho \Delta T \rangle = 0 \\ \langle \Delta\rho \Delta\vec{v}_0 \rangle = 0 \end{array} \right.$
---	--	--

Ce choix particulier de conditions initiales apparaîtra dans toutes les théories exposées plus loin.

Le problème de la description hydrodynamique des gaz étant résolu, il faut à présent aborder l'extension des théories au domaine non hydrodynamique. Nous allons présenter tout d'abord les théories de l'hydrodynamique "généralisée" et "translationnelle". Comme leur nom l'indique, ces théories sont à base hydrodynamique et ne prétendent décrire que le début du domaine cinétique.

Elles constituent en fait la forme correcte du développement de Chapman Enskog. La référence aux calculs de Mori est directe dans la méthode de l'hydrodynamique translationnelle que nous présenterons tout d'abord de façon très brève, car son intérêt est surtout évident pour les gaz polyatomiques. La méthode voisine de l'hydrodynamique généralisée, dont la formulation plus physique est précieuse, sera exposée plus longuement.

2°). L'hydrodynamique translationnelle ⁽²³⁾₍₂₄₎

Le domaine hydrodynamique est traité, dans le cadre de la méthode de Mori, en choisissant pour variables les trois variables conservatives et en admettant que la force aléatoire représentant les variables non retenues a un temps de corrélation nul. Nous avons montré, plus haut, l'équivalence, dans ces conditions, des calculs de Mori et du premier ordre d'approximation dans la méthode de Chapman Enskog (équations de Navier Stokes).

Comment devons-nous modifier ces choix pour étendre le domaine de validité de la description à de plus grandes valeurs de q et ω (ou de plus

petites valeurs de r et t) ?

- Ou bien on conserve une description à 3 variables conservatives, auquel cas la force aléatoire n'a plus un temps de corrélation nul (hydrodynamique généralisée).
- Ou bien on retient, dans la description, des variables autres que les variables conservatives, c'est la méthode de l'hydrodynamique translationnelle, développée selon le schéma de Mori.

L'hypothèse d'une force aléatoire à temps de corrélation nul peut alors être sauvegardée.

Les nouvelles variables retenues sont directement liées au tenseur des pressions $\bar{\bar{P}}$ et au flux de chaleur \vec{q} de l'approximation de Chapman Enskog. On obtient ainsi une généralisation de ces quantités valable dans le début du domaine non hydrodynamique.

La force aléatoire étant supposée à temps de corrélation nul, la matrice mémoire ϕ du système des nouvelles variables ne comporte pas de dépendance temporelle (ou en fréquence). Cette dépendance apparaît lorsque le système est contracté, c'est-à-dire lorsqu'on exprime les nouvelles variables en fonction des variables conservatives seules.

Le développement de cette théorie, présenté dans l'appendice II, est calqué sur les calculs de Mori, et aucune notion fondamentale nouvelle n'y est introduite. Aussi nous contenterons-nous ici d'en discuter la validité.

Un point fondamental de l'approche de Mori est le fait que la relation d'indépendance statistique entre variables "lentes" et "rapides" est subordonnée à la possibilité de distinguer effectivement deux groupes de variables de temps caractéristiques très différents.

En cela, la méthode de l'hydrodynamique translationnelle appliquée au gaz monoatomique est discutable. Comme nous le verrons plus loin, lors de l'exposé de la méthode de Wang Chang et Uhlenbeck, les variables dynamiques, à l'exception des variables conservatives, ont des temps d'évolution très comparables (et de plus il existe des variables plus lentes que celle associée à $\bar{\bar{P}}$).

Augmenter le nombre des variables et admettre une dépendance temporelle des fonctions mémoires n'est pas non plus satisfaisant, car celles-ci cessent d'être calculables, et doivent être remplacées par des expressions phénoménologiques. On conçoit d'ailleurs que la solution ne soit pas dans cette voie, puisque l'indépendance statistique des variables lentes et rapides cesse d'être possible tandis que ces dernières prennent de plus en plus d'importance. Enfin, la validité d'une telle méthode est difficile à prévoir.

Nous en reparlerons plus longuement dans son application aux gaz polyatomiques pour lesquels existent effectivement des variables non conservatives lentes. La méthode est alors très fructueuse, du fait de sa grande simplicité et des possibilités d'interprétation physique qu'elle offre.

Dans cette partie, nous choisirons d'exposer plus longuement la théorie de l'hydrodynamique généralisée ⁽¹²⁾ qui représente l'autre terme de l'alternative : c'est une description à trois variables conservatives pour laquelle la fonction mémoire ϕ dépend du temps. La comparaison de ces deux théories n'a pas, à notre connaissance, été effectuée. On peut s'attendre à des domaines de validité très comparables car, comme nous le verrons, de telles approches ne permettent pas de progresser sensiblement dans le domaine non hydrodynamique, au début duquel elles sont équivalentes.

3°. L'hydrodynamique généralisée ⁽¹²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

Bien que nous ne l'ayions pas utilisée lors de nos dépouillements expérimentaux, car son application aux gaz polyatomiques est moins simple que celle de l'hydrodynamique translationnelle, cette théorie sera exposée ici car sa formulation est plus physique que celle de la méthode de Mori (nous l'avons d'ailleurs utilisée dans le chapitre précédent) qu'elle permet de mieux comprendre. De plus, elle comporte la première discussion théorique du développement de Chapman Enskog.

Le but de cette méthode, qui utilise pour variables les trois variables conservatives ρ , v_0 et E , est de généraliser les équations de l'hydrodynamique qui décrivent l'évolution du système à partir d'un état proche de l'équilibre. D'après l'étude précédente, la matrice M de ces équations comportera, outre la dépendance en vecteur d'onde, une dépendance en fréquence due au fait que la force aléatoire a un temps de corrélation non nul.

La matrice $M(\vec{q}, \omega)$ est celle de l'évolution des variables $\overline{A(\vec{q}, \omega)}$ introduites dans le chapitre précédent :

$$\overline{A(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{i\omega I + M(\vec{q}, \omega)} \overline{A(\vec{q}, t=0)}$$

L'égalité établie alors :

$$\overline{A(\vec{q}, \omega)} = \frac{\langle A(\vec{q}, \omega) A^*(\vec{q}, t=0) \rangle}{\langle A(\vec{q}, t=0) A^*(\vec{q}, t=0) \rangle} \overline{A(\vec{q}, t=0)}$$

nous permet d'exprimer $M(\vec{q}, \omega)$ en termes des fonctions de corrélation des variables A :

$$\langle A(\vec{q}, \omega) A^*(\vec{q}, t=0) \rangle = \frac{\langle A(\vec{q}, t=0) A^*(\vec{q}, t=0) \rangle}{i\omega I + M(\vec{q}, \omega)}$$

On va déterminer $M(\vec{q}, \omega)$ sous forme d'un développement en puissances du vecteur d'onde (on sait déjà qu'à l'ordre 2, M est la matrice hydrodynamique). Les variables A étant conservatives, on a :

$$\dot{A}(\vec{q}, \omega) = i\vec{q} \cdot \vec{j}(\vec{q}, \omega)$$

si \vec{j} est le flux conjugué de A .

D'autre part, l'équation en transformée de Laplace :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \dot{A} = iLA \text{ s'écrit,}$$

$$i\omega A(\vec{q}, \omega) + A(\vec{q}, t=0) = \dot{A}(\vec{q}, \omega)$$

L'application répétée de ces formules permet d'exprimer les termes de la matrice $M(q, \omega)$ à l'aide de fonctions de corrélation particulières, analogues à celles qui apparaissent dans Ω et ϕ à l'issue des calculs de Mori, c'est-à-dire :

- des fonctions de corrélation sans dépendance en fréquence des variables conservatives (constituant la matrice Ω selon la formulation de Mori).
- des fonctions de corrélation avec dépendance en fréquence des parties non-conservatives des flux conjugués qui, dans la formulation de Mori, constituent la matrice mémoire ϕ . La séparation des flux conjugués des variables conservatives en leurs parties conservative et non-conservative est tout à fait analogue aux développements figurant dans l'appendice II.

Cette distinction entre fonctions de corrélation avec ou sans dépendance temporelle (ou en fréquence) présente, outre un intérêt théorique apparent dans la présentation de Mori, un intérêt pratique lors de l'étude des gaz aux densités modérées :

- . Le développement des fonctions de corrélation sans dépendance temporelle en puissances du vecteur d'onde q fait intervenir le paramètre $q\sigma$, où σ est la portée du potentiel interatomique. Dans notre situation expérimentale, $q\sigma$ est toujours très inférieur à 1, ce qui nous autorise à calculer ces fonctions de corrélation dans la limite hydrodynamique ($q \rightarrow 0$) où leur expression est bien connue (ceci est implicitement utilisé dans les calculs de l'hydrodynamique translationnelle ⁽²³⁾ . Nous l'avons explicité dans la présentation de l'appendice II).
- . Dans le cas des fonctions de corrélation à dépendance temporelle, le paramètre du développement est, cette fois, le produit $q\Lambda$ du vecteur d'onde q par le libre parcours moyen Λ . Aussi ces fonctions présentent-elles une dépendance temporelle (ou en fréquence) dès que $q\Lambda$ n'est plus négligeable devant 1, c'est-à-dire dès que l'on sort du domaine hydrodynamique, ce qui est tout à fait conforme au comportement prévu pour la fonction mémoire ϕ .

Cette généralisation de la matrice $M(q, \omega)$ sans modification du choix des variables permet d'interpréter les fonctions de corrélation dépendant de la fréquence comme des coefficients de transport généralisés dont l'expression figure dans l'appendice IV. Selwyn et Oppenheim ont établi le développement de ces coefficients en puissances de q et ω dans le cas du gaz parfait constitué de molécules de Maxwell ⁽¹²⁾. Bien entendu, leur limite hydrodynamique est identique aux expressions de λ et η_S obtenues par la méthode de Chapman Enskog pour ces molécules.

Peut-on estimer la validité de la méthode de l'hydrodynamique généralisée ?

Selwyn et Oppenheim ont poussé au sixième ordre en q le développement de $M(q, \omega)$.

Comme nous l'avons signalé au sujet de la méthode de l'hydrodynamique translationnelle, la validité d'un tel calcul est difficile à estimer théoriquement. C'est la confrontation avec l'expérience qui peut en déterminer l'étendue. Les résultats expérimentaux de Clark ⁽²⁷⁾ permettent de fixer numériquement ce domaine de validité à :

$q\Lambda < 0,2$ pour l'approximation de Navier Stokes

$q\Lambda < 0,3$ pour l'approximation de Selwyn et Oppenheim.

Ce qui nous intéresse surtout dans cette méthode, c'est la lumière qu'elle projette sur les autres approches théoriques. Elle permet notamment de discuter pratiquement le bien fondé des différents ordres de l'approximation de Chapman Enskog

a) Pour un degré 2 en q et pour $\omega \rightarrow 0$, on trouve la matrice des équations de Navier Stokes.

b) Le degré 2 en q dans M correspond à l'approximation hydrodynamique. La prise en compte de termes d'ordre supérieur n'est donc plus compatible avec le passage à la limite hydrodynamique $\omega \rightarrow 0$. Il est par suite impossible de poursuivre le développement par la méthode de Chapman Enskog au-delà des équations de Navier Stokes. On montre effectivement que les spectres calculés

par cette méthode sont incorrects, bien que les racines de l'équation de dispersion soient assez bonnes, ce que nous avons déjà signalé (figure 2).

- c) Cependant, et de façon fortuite, il se trouve que, bien que les fonctions de corrélation figurant dans la matrice de Burnett soient incorrectes en général, la fonction de corrélation des fluctuations de densité est, elle, exacte jusqu'en q^3 . Ceci explique les bonnes performances des équations de Burnett dans l'interprétation des expériences de diffusion de la lumière (le calcul a été fait pour un potentiel de Maxwell).
- d) Lorsque M dépend de ω , l'équation de dispersion

$$\det [i\omega I + M] = 0$$

écrite dans le chapitre II admet en général plus de trois racines $\omega = f(q)$.

Les racines associées aux modes mettant en jeu les variables conservatives sont caractérisées par le fait que $\omega \rightarrow 0$ lorsque $q \rightarrow 0$. Elles sont la généralisation des modes hydrodynamiques déjà introduits.

$$\begin{array}{l} \text{modes} \\ \text{hydrodynamiques} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} iR_y = i \frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_p} \\ \omega_{\pm} = \pm v_{0q} + i \left[\frac{4}{3} \frac{\eta_S}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0 c_p} (\gamma - 1) \right] q^2 \end{array} \right.$$

$$q \rightarrow 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} R_y \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0 \end{array} \right.$$

qui en constituent l'approximation de degré 2 en q . Outre ces racines d'origine hydrodynamique, on trouve en général des racines dites microscopiques, qui ne s'annulent pas à $q = 0$. La contribution de ces dernières devient importante au-delà de l'ordre 4 en q .

Notons, pour finir, que ces racines, présentes dès que M dépend de ω , n'apparaissent pas jusqu'à l'ordre 4 en q dans le cas des molécules de Maxwell : pour ce potentiel particulier, elles interviennent en facteur au numérateur et au dénominateur de l'expression du spectre et s'éliminent. Nous reviendrons sur cette remarque dans le paragraphe suivant.

Le calcul complet du spectre de la lumière diffusée par un gaz dans le cadre de cette théorie suppose la connaissance des conditions initiales. Celles-ci sont encore déterminées par des conditions d'indépendance statistique entre les fluctuations des variables ρ , \vec{v}_0 et T au même instant (cette dernière n'étant proportionnelle à l'énergie cinétique des molécules que dans la limite $q\sigma \ll 1$)

$$\begin{cases} \Delta\rho(\vec{r}, t=0) \neq 0 \\ \vec{v}_0(\vec{r}, t=0) = 0 \\ \Delta T(\vec{r}, t=0) = 0 \end{cases}$$

L'exposé suivant sera consacré à la méthode de Wang Chang et Uhlenbeck, très proche de la précédente dans ses résultats sinon dans son principe. La méthode WCU constitue, par le travail mathématique qu'elle contient et par le procédé d'approximation qu'elle emploie, la base de la théorie des modèles que nous avons utilisée et dont la présentation suivra.

4°). La méthode de Wang Chang et Uhlenbeck ⁽²⁸⁾

La méthode WCU est beaucoup plus proche dans sa forme de l'approximation de Chapman Enskog que des procédés à base hydrodynamique que nous venons d'exposer. Le traitement ne porte pas en effet sur les variables dynamiques $A [X, \vec{r}]$ mais sur la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = Df$$

A un ordre donné d'approximation, les deux approches sont évidemment équivalentes, l'équation de Boltzmann étant une conséquence de l'équation de Liouville, ce qui a été rappelé au chapitre I.

Le problème est donc de résoudre par approximation portant sur f l'équation intégral-différentielle de Boltzmann, qui s'écrit explicitement :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \iint g I(g, \theta) [f'_1 f' - f_1 f] d\Omega d^3v_1$$

avec les notations déjà introduites.

Cette équation n'est pas linéaire, ce qui est apparu dans la méthode d'approximation de Chapman Enskog et a considérablement alourdi les calculs. Cette complication est inutile lorsque le but du calcul est l'étude des fluctuations des grandeurs locales, puisque les équations peuvent toujours être linéarisées vis-à-vis des fluctuations considérées ou de leurs dérivées. C'est d'ailleurs ce que nous avons fait après coup pour utiliser les résultats de l'approximation C.E.

En linéarisant le problème dès le départ, ce qui est effectué dans la méthode WCU, on peut donc espérer une simplification des calculs suffisante pour pouvoir en étendre la validité à des valeurs plus grandes de q et ω .

La méthode WCU n'est, a priori, limitée ni en fréquence, ni en vecteur d'onde, la seule hypothèse de départ étant que le système est proche de l'équilibre absolu

$$\left\{ \begin{array}{l} f[\vec{r}, \vec{v}, t] = f_0 [1 + h] \\ f_0(v) = \frac{\rho_0}{m} \left[\frac{m}{2\pi kT_0} \right]^{3/2} \exp - \frac{mv^2}{2kT_0} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} h \ll 1 \\ \rho_0 \text{ et } T_0 \text{ sont les valeurs} \\ \text{de la densité et de la} \\ \text{température à l'équilibre.} \end{array}$$

Dans ce calcul qui ne comporte pas de base hydrodynamique, la notion d'équilibre local n'apparaîtra que comme conséquence des approximations lorsqu'on se placera en limite hydrodynamique.

La méthode WCU est constituée de deux parties. Dans la première, l'équation de Boltzmann est linéarisée et les propriétés mathématiques de la nouvelle équation sont étudiées. Dans la seconde, une méthode d'approximation utilisant les propriétés démontrées est proposée.

C'est le plan que nous suivrons dans cet exposé. Comme nous l'avons fait jusqu'à présent, nous essaierons de dégager dans l'exposé la signification physique des calculs dont les résultats essentiels seront donnés. Certains développements mathématiques seront exposés en appendice.

1. Linéarisation de l'équation de Boltzmann

Portons dans l'équation de Boltzmann la formule précédente :

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(v) [1 + h(\vec{r}, \vec{v}, t)]$$

et éliminons dans cette équation les termes quadratiques en h . L'écart $h(\vec{r}, \vec{v}, t)$ à l'équilibre satisfait alors l'équation de Boltzmann linéarisée :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) h = N(h)$$

$$N(h) = \int d^3\vec{v}_1 f_0(v_1) \int d\Omega g I(g, \theta) [h' + h'_1 - h - h_1]$$

l'opérateur N est linéaire. On introduit habituellement les grandeurs sans dimension :

$$J(h) = \frac{1}{n_0 \Sigma} \sqrt{\frac{m}{2kT_0}} N(h)$$

où n_0 est le nombre de particules par unité de volume à l'équilibre et Σ a les dimensions d'une surface. Son expression sera donnée plus loin. Les vitesses sont normalisées en référence à la vitesse $\sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$$\vec{c} = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \vec{v}$$

$$\vec{u} = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \vec{g}$$

$$\vec{c}_0 = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \vec{v}_0$$

2. Propriétés de l'équation linéarisée (cas général)

En vue de résoudre l'équation de Boltzmann pour des conditions initiales données, on recherchera les fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur J s'appliquant à l'espace des fonctions de \vec{c} . On projettera ensuite l'équation sur ces fonctions propres afin d'obtenir un ensemble d'équations différentielles linéaires.

Nous allons donc étudier l'opérateur J en indiquant d'abord ses propriétés générales (indépendantes de la forme exacte du potentiel). Quelques propriétés particulières dépendant de la forme exacte du potentiel seront indiquées ensuite.

a) L'opérateur J admet cinq valeurs propres nulles. Les fonctions propres associées sont :

$$1 \quad \vec{c} \text{ (3 composantes)} \quad c^2$$

qui correspondent aux cinq constantes du mouvement impliquées dans une collision binaire : le nombre de particules, les trois composantes de l'impulsion, et l'énergie cinétique.

b) Toutes les autres valeurs propres sont négatives. Selon le potentiel d'interaction, elles peuvent être ou non dégénérées, et leur ensemble est ou non borné.

Dans le cas de molécules de Maxwell (potentiel en r^{-4}), le spectre est entièrement discret avec des dégénérescences finies. Il n'est pas borné inférieurement.

Le potentiel des sphères dures, de même, semble-t-il, que la plupart des potentiels plus réalistes (par exemple Lennard-Jones) donne naissance, en plus d'une infinité de valeurs propres discrètes, à un continuum non borné inférieurement.

c) L'opérateur J étant scalaire, ses fonctions propres peuvent s'écrire :

$$\psi_{r\ell m}(\vec{c}) = R_{r\ell}(c) Y_{\ell m}(\vec{c})$$

La partie radiale R ne dépend que du module de \vec{c} . $Y_{\ell m}(\vec{c})$ est l'harmonique sphérique. Les valeurs propres $\lambda_{r\ell}$ sont indépendantes de m et donc $2\ell + 1$ fois dégénérées. Les fonctions propres sont orthonormées vis-à-vis du produit scalaire choisi :

$$\int d^3\vec{c} e^{-c^2} \psi_{r\ell m} \psi_{r'\ell'm'} = \delta_{rr'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

d) On peut donner des caractéristiques des fonctions propres une interprétation physique en étudiant l'évolution temporelle d'un écart à l'équilibre h spatialement homogène (donc indépendant de \vec{r}). L'équation linéarisée s'écrit alors :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = n_0 \Sigma \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} J(h)$$

Si nous développons h sur les fonctions propres de J

$$h(\vec{c}, t) = \Sigma \alpha_k(t) \psi_k(\vec{c}) \quad \text{avec} \quad J(\psi_k) = \lambda_k \psi_k,$$

nous obtenons :

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} = n_0 \Sigma \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \alpha_k \lambda_k \quad \text{soit :}$$

$$\alpha_k(t) = \alpha_k(0) \exp - \frac{t}{\tau_k}$$

$$\boxed{\frac{1}{\tau_k} = -n_0 \Sigma \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \lambda_k}$$

Tandis que les composantes de h sur les FP associées aux valeurs propres nulles restent inchangées (τ est infini), les projections sur les FP associées aux valeurs propres non nulles tendent exponentiellement vers 0 avec une constante de temps τ_k .

- Aux temps longs, seules persisteront les premières correspondant aux quantités conservatives.

Tableau II-1

Méthode WCU. Potentiel quelconque

$$h(\vec{r}, \vec{c}, t) = \sum \alpha_{r\ell m}(\vec{r}, t) \psi_{r\ell m}(\vec{c})$$

Les coefficients α apparaissent comme les moments de la distribution $f - f_0$ par suite du choix du produit scalaire :

$$\alpha_{r\ell m} = \int d^3\vec{c} \ h \ \psi_{r\ell m}(\vec{c}) \ e^{-c^2}$$

grandeurs conservatives (valeurs propres nulles)

<u>fonction propre ψ</u>	<u>moment associé (gaz "parfait")</u>
$\psi_{000} \propto 1$	$\Delta n \propto \int f_0 \ h \ d^3\vec{c}$
$\left. \begin{array}{l} \psi_{010} \\ \psi_{01-1} \\ \psi_{011} \end{array} \right\} \propto \vec{c} \begin{pmatrix} c_z \\ c_x - ic_y \\ c_x + ic_y \end{pmatrix}$	$\Delta \vec{j} \propto \int f_0 \ h \ \vec{c} \ d^3\vec{c}$
$\psi_{100} \propto \frac{3}{2} - c^2$	$\Delta E \propto \int f_0 \ h \ \left(\frac{3}{2} - c^2 \right) d^3\vec{c}$

Tableau II-2

Méthode WCU. Molécules de Maxwell

Les fonctions propres ont été écrites en projection sur l'axe z

<u>Fonctions propres</u> (★)	<u>Valeurs propres de J</u>
$\psi_{00} = \pi^{-3/4}$	0
$\psi_{01} = \sqrt{2} \pi^{-3/4} c_z$	0
$\psi_{10} = \sqrt{\frac{2}{3}} \pi^{-3/4} \left(\frac{3}{2} - c^2 \right)$	0
$\psi_{02} = \frac{1}{\sqrt{3}} \pi^{-3/4} (3c_z^2 - c^2)$	$\lambda_{02} = -\frac{3}{4} A_2$ lié au tenseur des contraintes
$\psi_{11} = \frac{2}{\sqrt{5}} \pi^{-3/4} c_z \left(\frac{5}{2} - c^2 \right)$	$\lambda_{11} = -\frac{1}{2} A_2$ lié au flux de chaleur
$A_2 = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin^2\theta F(\theta)$	

$F(\theta)$ est une fonction universelle de θ . Numériquement

$$\lambda_{11} = \lambda_{20} \sim -1,36$$

(★) Le choix de la normalisation varie avec l'auteur. Souvent, le facteur $\pi^{-3/4}$ n'apparaît pas.

- La décroissance exponentielle des secondes est d'autant plus rapide que la densité et le module de λ_k sont plus grands. Aux valeurs propres de plus en plus négatives sont donc associées des contributions à durée de vie de plus en plus courte.
- Pour un intervalle de temps donné, l'évolution de h est correctement approchée grâce à un nombre de fonctions propres qui croît lorsque la densité diminue (de même à densité donnée lorsque l'on considère des instants de plus en plus courts).

On retrouve ici une distinction entre variables lentes et variables rapides analogue à celle de Mori. L'identification des premières est indiquée pour le gaz "parfait" dans le tableau 1 où les fonctions propres correspondant aux valeurs propres nulles ont été rappelées. Celles-ci sont en effet connues par des arguments de conservation valables quel que soit le potentiel d'interaction choisi. Ce n'est pas le cas des FP associées aux valeurs propres strictement négatives qui ne sont pas calculables dans le cas général.

Dans le cas particulier des molécules de Maxwell, le calcul est possible et a été fait par Wang Chang et Uhlenbeck. Le tableau 2 qui résume les résultats doit être introduit soigneusement pour éviter les confusions de notation : afin de traiter le problème en toute généralité, Wang Chang et Uhlenbeck ont choisi d'éliminer toute référence au gaz considéré en modifiant la définition de l'opérateur J .

On part de l'équation :

$$\sqrt{\frac{m}{2kT}} \frac{\partial h}{\partial t} + \vec{c} \cdot \frac{\partial h}{\partial \vec{r}} = \frac{n_0}{\pi^{3/2}} \int d^3c_1 e^{-c_1^2} \int d\Omega u I(u, \theta) (h'_1 + h' - h_1 - h)$$

dans laquelle l'opérateur $N(h)$ a été partiellement explicité et où figurent les quantités sans dimension c et u . Comme nous l'avons signalé, l'intégrale a la

dimension d'une surface par suite de la présence de la section efficace $I(u, \theta)$ qui dépend du potentiel d'interaction. Dans le cas du potentiel de Maxwell, $I(u, \theta)$ est proportionnel à $1/u$. On introduit alors la quantité sans dimension ne dépendant que de l'angle θ :

$$F(\theta) = u I(u, \theta) \sqrt{\frac{kT}{K}}$$

où K est la force du potentiel

$$K = \frac{K}{r^4}$$

et l'on écrit :

$$\sqrt{\frac{m}{2kT}} \frac{\partial h}{\partial t} + \vec{c} \cdot \frac{\partial h}{\partial \vec{r}} = \frac{n_0}{\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{K}{kT}} \int d^3 \vec{c}_1 e^{-c_1^2} \int d\Omega F(\theta) (h'_1 + h' - h_1 - h)$$

La quantité sans dimension constituant l'intégrale ne dépend pas du gaz. Dans la notation de Wang Chang et Uhlenbeck, on pose :

$$J(h) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int d^3 \vec{c}_1 e^{-c_1^2} \int d\Omega F(\theta) (h'_1 + h' - h_1 - h)$$

et l'équation devient :

$$\sqrt{\frac{m}{2kT}} \frac{\partial h}{\partial t} + \vec{c} \cdot \frac{\partial h}{\partial \vec{r}} = n_0 \sqrt{\frac{K}{kT}} J(h)$$

3. Méthode de résolution pour des molécules de Maxwell

On procède par projection de l'équation sur les fonctions propres de l'opérateur J , méthode simple dans ce cas puisque le spectre de l'opérateur est discret.

Tableau II-3

Gaz "parfait"

Interprétation des premières lignes de l'équation matricielle
(en projection sur \vec{q})

(1) projection sur ψ_{00}

$$\alpha_{00} = \pi^{3/4} \frac{\Delta n}{n_0} \qquad \alpha_{01} = \sqrt{2} \pi^{3/4} c_0 = \pi^{3/4} \frac{j}{n_0 \sqrt{m k T_0}}$$

le seul terme $M_{00r\ell}$ non nul est $M_{00,01} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

la projection sur ψ_{00} est l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i q j \qquad \text{ou encore} \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$$

(2) projection sur ψ_{01}

Les termes non nuls sont $M_{01,00} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $M_{01,10} = -\frac{1}{\sqrt{3}}$

$$\text{et } M_{01,02} = \sqrt{\frac{2}{3}} \qquad \alpha_{01} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \pi^{3/4} \frac{\Delta T}{T_0}$$

ce qui donne

$$\frac{\partial j}{\partial t} = i q \frac{k T_0}{m} \Delta \rho + i q \frac{k}{m} \rho_0 \Delta T + \text{terme de viscosité en } \alpha_{02} \text{ approché grâce à l'équation en } \alpha_{02}$$

$$\rightarrow \alpha_{02} \# \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} i q \frac{\alpha_{01}}{n_0 A_2 \sqrt{K}} \rightarrow \text{terme } \frac{4}{3} \eta_S q^2 \text{ dans l'équation}$$

$$\text{avec } \eta_S = \frac{4}{3} \frac{k T_0}{A_2 \sqrt{\frac{2K}{m}}}$$

(3) projection sur ψ_{10}

Les termes non nuls sont $M_{10,01} = -\frac{1}{\sqrt{3}}$ et $M_{10,11} = \sqrt{\frac{5}{6}}$

ce qui conduit à :

$$\rho_0 \frac{\partial T}{\partial t} = + \frac{2}{3} i q j + \text{terme de conductivité thermique en } \alpha_{11}$$

$$\rightarrow \alpha_{11} \# 2 \sqrt{\frac{5}{6}} i q \frac{\alpha_{10}}{n_0 A_2 \sqrt{K}} \rightarrow \text{terme } \lambda q^2 \Delta T \text{ dans l'équation}$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{15}{4} k \eta_S$$

identique aux équations de l'hydrodynamique linéarisée pour le gaz monoatomique parfait

$$\alpha = \frac{1}{T_0} \qquad \gamma = \frac{5}{3} \qquad v_0^2 = \frac{5}{3} \frac{k T_0}{m}$$

Posons :

$$h(\vec{r}, \vec{c}, t) = \sum \alpha_{r\ell m}(\vec{r}, t) \psi_{r\ell m}(\vec{c})$$

et projetons sur les $\psi_{r\ell m}$ l'équation, écrite en projection sur l'axe $z'z$:

$$\sqrt{\frac{m}{2kT_0}} \frac{\partial h}{\partial t} + c_z \frac{\partial h}{\partial z} = n_0 \sqrt{\frac{K}{kT_0}} J(h)$$

où l'on introduira le vecteur d'onde $\vec{q} // z'z$ par transformée de Fourier spatiale. En omettant le troisième indice, inutile ici :

$$\frac{\delta \alpha_{r\ell}}{\partial t} - \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} i q \sum_{r'\ell'} M_{r\ell r'\ell'} \alpha_{r'\ell'} = n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \alpha_{r\ell} \lambda_{r\ell}$$

$$\text{où } M_{r\ell r'\ell'} = \int d^3\vec{c} e^{-c^2} c_z \psi_{r\ell} \psi_{r'\ell'}$$

On obtient un système matriciel infini dont les premières lignes nous sont familières. Elles correspondent en effet aux équations de l'hydrodynamique linéarisée écrites pour le gaz "parfait" monoatomique (tableau 3).

La détermination des coefficients de transport λ et η dans cette méthode est traitée dans l'appendice IV et confrontée aux résultats des autres théories. Nous allons pour l'instant nous intéresser aux méthodes de résolution approchée de cette équation matricielle infinie.

Après transformée de Laplace temporelle, le système s'écrit :

$$\left[i\omega - n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \lambda_{r\ell} \right] \alpha_{r\ell} - \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} i q \sum M_{r\ell r'\ell'} \alpha_{r'\ell'} = \alpha_{r\ell}(t=0)$$

Tableau II-4

Premières lignes du déterminant infini MCU
 $\det \mathcal{M} = 0$

$$M_{kl} = (\omega + i\lambda_k) \delta_{kl} - q_0 M_{kl}$$

r\l	00	01	10	02	11	03	20	12	04	21	13
00	ω_0	$-\frac{q_0}{\sqrt{2}}$	0	0	0						
01	$-\frac{q_0}{\sqrt{2}}$	ω_0	$\frac{q_0}{\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} q_0$	0		0			0	
10	0	$\frac{q_0}{\sqrt{3}}$	ω_0	0	$-\sqrt{\frac{5}{6}} q_0$						
(1)											
02	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} q_0$	0	$\omega_0 + i\lambda_{02}$	$\frac{2}{\sqrt{15}} q_0$	$-\frac{3}{\sqrt{10}} q_0$					
11		0	$-\sqrt{\frac{5}{6}} q_0$	$\frac{2}{\sqrt{15}} q_0$	$\omega_0 + i\lambda_{11}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}} q_0$	$\sqrt{\frac{14}{15}} q_0$			
(2)											
03				$\frac{3}{\sqrt{10}} q_0$	0	$\omega_0 + i\lambda_{03}$	0	$\frac{3}{\sqrt{35}} q_0$	$-\sqrt{\frac{8}{7}} q_0$		
20		0			$\sqrt{\frac{2}{3}} q_0$	0	$\omega_0 + i\lambda_{20}$	0	0	$-\sqrt{\frac{7}{6}} q_0$	
12					$-\sqrt{\frac{14}{15}} q_0$	$\frac{3}{\sqrt{35}} q_0$	0	$\omega_0 + i\lambda_{12}$	0	$\sqrt{\frac{8}{15}} q_0$	$\frac{8}{\sqrt{70}} q_0$
(3)											
04						$-\sqrt{\frac{8}{7}} q_0$	0	0	$\omega_0 + i\lambda_{04}$	0	$\frac{4}{\sqrt{63}} q_0$
21		0					$-\sqrt{\frac{7}{6}} q_0$	$\sqrt{\frac{8}{15}} q_0$	0	$\omega_0 + i\lambda_{21}$	0
13								$\frac{8}{\sqrt{70}} q_0$	$\frac{4}{\sqrt{63}} q_0$	0	$\omega_0 + i\lambda_{13}$

- (1) déterminant des équations d' Euler
- (2) " " de Navier Stokes
- (3) " " de Burnett

L'équation de dispersion est obtenue en annulant le déterminant infini de ce système linéaire.

On introduit les notations sans dimension

$$\omega_0 = \frac{\omega}{n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}}} \quad \text{et} \quad q_0 = \sqrt{\frac{kT_0}{K}} \frac{q}{n_0}$$

Les premières lignes et colonnes du déterminant ainsi introduit sont données ci-contre (tableau 4). L'ordre choisi est celui des valeurs croissantes du degré $2r + l$ des fonctions propres ψ_{rl} et, à l'intérieur d'un groupe de degré donné, de valeurs croissantes de l . L'équation correspondante est :

$$\left[i\omega_0 - \lambda_{rl} \right] \alpha_{rl} - iq_0 \sum_{r'l'l'} M_{rlr'l'} \alpha_{r'l'} = \alpha_{rl} (t=0) \sqrt{\frac{m}{2Kn_0}}$$

Pour l'instant, aucune approximation n'a été effectuée et l'on peut affirmer que, sauf problèmes mathématiques de convergence sur lesquels nous reviendrons, le déterminant infini est strictement équivalent à l'équation de Boltzmann linéarisée. Des approximations sont à présent nécessaires pour ramener ce déterminant à une expression calculable.

Il n'a pas été possible de développer une méthode de calcul valable quelles que soient les valeurs des paramètres ω_0 et q_0 . Lorsque ceux-ci ne sont pas très petits devant 1, l'ensemble du déterminant doit être pris en considération. Bien qu'a priori non limitée en vecteur d'onde et en fréquence, la méthode WCU ne conduit à des formules utilisables que dans le domaine où ω_0 et q_0 sont petits devant 1, c'est-à-dire le domaine hydrodynamique et le tout début du domaine cinétique (nous considérons pas ici les traitements numériques à l'ordinateur qui seront abordés plus loin).

Dans ce domaine, on procède par troncatures successives du déterminant, indiquées sur le tableau 4 .

Dans la première, on ne garde que les éléments de matrice correspondant aux variables conservatives. La relation de dispersion obtenue est celle des équations d'Euler et les racines s'écrivent :

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 0 \\ \omega_0 &= \pm \sqrt{\frac{5}{6}} q_0 \quad \text{soit} \quad \omega = V_0 q \quad \text{avec} \quad V_0 = \sqrt{\frac{5kT_0}{3m}} \end{aligned}$$

ce qui est la vitesse du son adiabatique dans le gaz monoatomique parfait considéré.

A l'ordre suivant, on prend en compte le terme de viscosité et celui de conductivité thermique. L'équation obtenue a 5 racines dont trois s'annulent pour $q = 0$ et correspondent au degré d'approximation de l'équation de Navier Stokes. A l'ordre suivant, on obtient 8 racines dont trois s'annulent pour $q = 0$ et correspondent au degré d'approximation de l'équation de Burnett.

————— La comparaison entre la convergence des développements de WCU et C.E., ainsi que la façon dont s'introduisent dans les formules les coefficients de transport λ et η sont développées dans l'appendice IV.

————— Bien que les procédés soient différents, la méthode WCU conduit à la même expression des racines de l'équation de dispersion que celle de l'hydrodynamique généralisée (dans le cas d'un potentiel de Maxwell)

————— On a dit souvent que la méthode WCU était équivalente à la méthode C.E. bien que présentant une convergence plus rapide. Ceci est en principe inexact et les discussions précédentes ont éclairci ce point. Ce qui se produit en fait est que, comme nous l'avons signalé à propos de la méthode de l'hydrodynamique généralisée, l'approximation de Burnett conduit à une équation de dispersion correcte dans le cas des molécules de Maxwell, pour lesquelles les modes non conservatifs disparaissent jusqu'au 4e ordre. Ceci n'est pas généralisable.

———— Ces modes non conservatifs ont donné lieu à de nombreuses discussions. L'interprétation physique que nous en avons donnée en termes de processus de relaxation est séduisante, et sûrement valable aux premiers ordres du développement, c'est-à-dire pour les premières valeurs propres non nulles de J. Cependant, le spectre de l'opérateur J peut présenter des particularités donnant lieu à un comportement "anormal" des racines de l'équation de dispersion dont la réalité physique est douteuse. Ainsi, pour le potentiel de Maxwell, l'égalité :

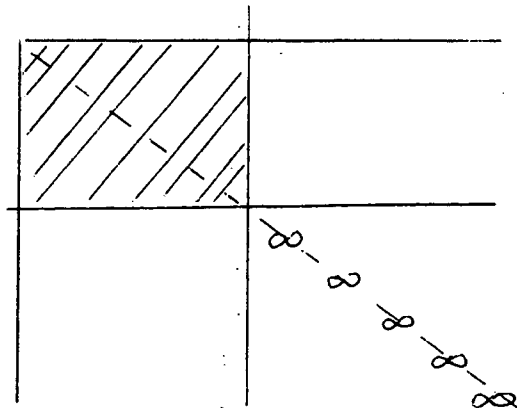
$$\lambda_{r0} = \lambda_{r-1,1}$$

a pour conséquence que les modes atténués correspondants se propagent. Cette particularité ne s'étend pas à des potentiels différents bien que pour $r = 2$ sa validité semble fréquente ⁽²⁹⁾. La question reste ouverte.

Dans le même ordre d'idées, l'existence d'un spectre continu pour l'opérateur J a des conséquences mathématiques (nous en parlerons plus loin) très importantes. Or le comportement physique des gaz concernés semble, pour l'instant, peu sensible au potentiel choisi ...

———— La méthode de troncature a une signification physique claire à la lumière de ce qui précède. Elle consiste à supposer qu'au-delà d'un certain rang les phénomènes relaxent en un temps infiniment court. Ceci correspond à prendre λ infini à partir d'un certain rang dans le déterminant (certains auteurs commettent ici une erreur en prenant $\lambda = 0$ à partir d'un certain rang).

Le terme d'ordre le plus élevé contient alors en facteur le déterminant désiré :



Enfin, comme précédemment, le calcul explicite du spectre de la lumière diffusée par le gaz est obtenu à partir des conditions initiales :

$$\begin{cases} \alpha_{00}(\vec{r}, t=0) \neq 0 \\ \text{les autres nuls.} \end{cases}$$

4. Conclusion

Au premier abord, le résultat obtenu par cette méthode semble décevant car elle reste limitée à un domaine essentiellement hydrodynamique. Cependant, l'étude mathématique de l'équation de Boltzmann linéarisée est un acquis fondamental. Elle constitue en effet la base de toutes les théories actuelles : le classement des valeurs propres de l'opérateur J est nécessaire au développement des calculs de Mori dont nous avons souligné l'importance.

D'autre part, la méthode de troncature du déterminant, qui ne peut être développée très loin littéralement, se prête à des calculs numériques à l'ordinateur dans lesquels on peut prendre en compte un très grand nombre de valeurs propres, comme nous le verrons plus loin.

Enfin, l'étude détaillée de cet opérateur est le point de départ de la théorie des modèles, que nous allons aborder maintenant et dont la validité s'étend au domaine cinétique.

5°). La méthode des modèles

Lors de l'étude de la méthode WCU, on peut se demander pourquoi le passage en limite hydrodynamique a été inévitable. Pouvait-on écrire différemment le déterminant ? Ou bien la notion même de déterminant infini est-elle à proscrire ?

Il semble bien, d'après l'étude de J. Foch et G.W. Ford ⁽³⁰⁾, qu'un problème existe à ce niveau. Bien qu'à tous les ordres on puisse écrire une équation de dispersion dont les racines hydrodynamiques sont correctes, il est probable que le déterminant lui-même diverge et qu'une méthode d'approximation différente est préférable, dans laquelle n'apparaît pas de développement infini.

Dans les méthodes WCU et C.E., l'équation de Boltzmann a été résolue par approximations successives sur f . Dans la méthode des modèles, l'approximation concerne l'opérateur J , que l'on remplace par un opérateur plus simple pour lequel la résolution mathématique de l'équation est possible. L'étude de J effectuée par Wang Chang et Uhlenbeck constitue évidemment un guide indispensable pour ce procédé. De plus, nombre de calculs ont déjà été effectués.

On peut prévoir les avantages d'une telle méthode, en remarquant que, dans les deux situations limites de l'hydrodynamique et du domaine cinétique, l'opérateur J est simple.

Dans le premier cas, il suffit en effet d'un petit nombre de fonctions propres pour décrire le comportement du système.

Dans le second cas, le facteur n_0 présent devant J assure qu'aux pressions basses le terme de collisions tendra vers zéro et que par suite la limite correcte sera obtenue.

La méthode des modèles apparaît donc comme une méthode d'interpolation fournissant une description correcte du gaz dans la limite hydrodynamique ainsi que pour des pressions extrêmement faibles. Dans le domaine intermédiaire, la précision dépendra évidemment de la complexité de l'opérateur choisi.

1. Principe de la méthode

De nombreux modèles ont été proposés, dont le principe est commun :

L'opérateur J de l'équation de Boltzmann linéarisée est remplacé par un opérateur K plus simple dont la définition est la suivante :

Les n premières fonctions propres ψ_r (et valeurs propres associées λ_r) de l'opérateur K sont identiques à celles de J.

Toutes les autres valeurs propres sont groupées en une seule valeur propre de dégénérescence infinie, de valeur λ_{n+1} . Soit :

$$Kh = \sum_{r \leq n} (\lambda_r - \lambda_{n+1}) \psi_r (\psi_r, h) + \lambda_{n+1} h$$

Les premiers développements de cette méthode ⁽³¹⁾ ont été effectués en utilisant un petit nombre de termes : le modèle B.G.K. (Bhatnager, Gross et Krook) ne prend en compte exactement que les fonctions propres associées aux valeurs propres nulles, le reste du spectre étant groupé en une seule valeur propre négative (procédé qui consiste à faire une approximation de temps de relaxation et qui est fréquemment utilisé dans le traitement des phénomènes de transport en physique du solide).

Ce modèle n'admet pas une limite hydrodynamique correcte puisque l'utilisation de trois moments ne permet pas de rendre compte des coefficients de transport λ et η_s , comme cela apparaîtra plus loin.

Le développement des méthodes numériques utilisant les ordinateurs a permis de construire des modèles plus précis :

Les calculs sont effectués le plus souvent à l'aide d'un potentiel de Maxwell pour lequel les fonctions propres et valeurs propres sont connues (Si l'on désire traiter un potentiel interatomique différent, on conserve les fonctions ψ_r comme base mais l'opérateur J n'est alors pas diagonal.).

Les théories développées sur ce principe diffèrent par le nombre de valeurs propres retenues et également par le choix de ces valeurs propres.

Le classement des fonctions propres et des valeurs propres proposé dans la méthode WCU est un classement "polynomial" en ce sens que les fonctions propres se présentent d'après leur degré en c :

ψ_{00}	est de degré 0	$\lambda_{00} = 0$
ψ_{01}	—— 1	$\lambda_{01} = 0$
ψ_{10}	—— 2	$\lambda_{10} = 0$
ψ_{02}	—— 2	$\lambda_{02} = -\frac{3}{4} A_2$
ψ_{11}	—— 3	$\lambda_{11} = -\frac{1}{2} A_2$
ψ_{03}	—— 3	$\lambda_{03} = -\frac{9}{8} A_2$
ψ_{12}	—— 4	$\lambda_{12} = -\frac{7}{8} A_2$
ψ_{20}	—— 4	$\lambda_{20} = -\frac{1}{2} A_2$

(A_2 est une constante voisine de 2.72).

Si dans ce classement polynomial nous retenons les cinq premiers termes, nous obtenons le modèle appelé 3P dans lequel :

$$\lambda_{n+1} = \lambda_{03}$$

$$K h_{3P} = -\lambda_{03} [\psi_{00}(\psi_{00}, h) + \psi_{01}(\psi_{01}, h) + \psi_{10}(\psi_{10}, h)] \\ + (\lambda_{02} - \lambda_{03}) \psi_{02}(\psi_{02}, h) + (\lambda_{11} - \lambda_{03}) \psi_{11}(\psi_{11}, h) + \lambda_{03} h$$

Les trois coefficients numériques (d'où le nom de 3P) apparaissant dans ce modèle sont déterminés si la force du potentiel est connue (32).

Le calcul de λ et η_S effectué à l'aide de ce modèle conduit à :

$$\eta_S = \frac{kT_0}{\lambda_{02} \sqrt{\frac{2K}{m}}} \quad \lambda = \frac{5k^2T_0}{2\lambda_{11} \sqrt{\frac{2K}{m}}}$$

d'où $\lambda = \frac{15}{4} \eta_S k$ puisque λ_{11} et λ_{02} sont proportionnels.

Le classement polynomial ne correspond pas à un ordre progressif des valeurs propres, comme cela apparaît plus haut. Le premier, Sirovitch ⁽²⁹⁾ a souligné l'aspect arbitraire du classement choisi par Wang Chang et Uhlenbeck et effectué une étude systématique des propriétés comparées des classements polynomial d'une part, et d'après les valeurs propres d'autre part. Plus récemment, d'autres auteurs ⁽³²⁾⁽³³⁾ ont abordé le problème à l'ordinateur. Nous en reparlerons.

Le classement par valeurs propres donne la succession suivante :

$$\begin{array}{ll} \psi_{00} & \lambda_{00} = 0 \\ \psi_{01} & \lambda_{01} = 0 \\ \psi_{10} & \lambda_{10} = 0 \\ \psi_{11} & \lambda_{11} = -\frac{1}{2} A_2 \\ \psi_{20} = \sqrt{\frac{2}{15}} \pi^{-3/4} \left(\frac{15}{4} - 5c^2 + c^4 \right) & \lambda_{20} = -\frac{1}{2} A_2 \end{array}$$

La valeur propre suivante est $\lambda_{02} = -\frac{3}{4} A_2$ qui est égale à λ_{21} et également, comme nous l'avons signalé plus haut, à λ_{30} . Ceci a pour conséquence que les poids relatifs des fonctions propres associées sont respectés malgré l'approximation ⁽³⁴⁾. Le modèle correspondant est noté 3E (E pour eigenvalue) et s'écrit :

$$K_{3E} h = -\lambda_{02} [\psi_{00} (\psi_{00}, h) + \psi_{01} (\psi_{01}, h) + \psi_{10} (\psi_{10}, h)] \\ + (\lambda_{11} - \lambda_{02}) \psi_{11} (\psi_{11}, h) + (\lambda_{20} - \lambda_{02}) \psi_{20} (\psi_{20}, h) + \lambda_{02} h$$

Les expressions de η_S et λ en fonction de λ_{02} et λ_{11} sont les mêmes que précédemment. Les trois coefficients numériques sont entièrement déterminés par la force du potentiel.

2. Développement des calculs

La résolution pratique de l'équation de Boltzmann avec le second membre approché par K est très analogue au début de la méthode WCU. On écrit :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial h}{\partial \vec{r}} \right) = n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} K(h)$$

expression dans laquelle l'opérateur K est déduit par la méthode précédente de l'opérateur J de la théorie WCU (on a pris garde à la cohérence des notations).

Passant en transformée de Fourier spatiale et en transformée de Laplace temporelle, on écrit :

$$sh(\vec{q}, s) - h(\vec{q}, t=0) - i\vec{q} \cdot h\vec{v} = n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \left[\sum_{r \leq n} (\lambda_r - \lambda_{n+1}) \psi_r (\psi_r, h) + \lambda_{n+1} h \right]$$

posant $s = i\omega$

$$\text{et } \alpha_r = (\psi_r, h) = \int f_0 \psi_r h d^3\vec{v} = \alpha_r(\vec{q}, \omega),$$

il vient :

$$h \left[i\omega - i\vec{q} \cdot \vec{v} - n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \lambda_{n+1} \right] = n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \sum_{r \leq n} (\lambda_r - \lambda_{n+1}) \psi_r \alpha_r + h(t=0)$$

$$\text{puis, si } D = i\omega - i\vec{q} \cdot \vec{v} - n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \lambda_{n+1} = D(\vec{q}, \vec{v}, \omega)$$

$$\alpha_p = n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \sum_{r \leq n} (\lambda_r - \lambda_{n+1}) \alpha_r \int f_0 \frac{\psi_p \psi_r}{D} d^3\vec{v} + \int \frac{h(t=0) \psi_p}{D} f_0 d^3\vec{v}$$

ou encore, pour tout $p \leq n$:

$$\alpha_p - n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \sum_{r \leq n} (\lambda_r - \lambda_{n+1}) \alpha_r I_{pr} = \int \frac{h(t=0) \psi_p}{D} f_0 d^3\vec{v}$$

système d'équations dans lequel :

$$I_{pr}(\vec{q}, \omega) = \int f_0(\vec{v}) \frac{\psi_p(\vec{v}) \psi_r(\vec{v})}{D(\vec{q}, \omega, \vec{v})} d^3\vec{v}$$

s'exprime à l'aide du produit de polynômes par la fonction de dispersion de plasma (35), calculable à l'ordinateur.

La condition initiale choisie est

$$h(\vec{r}, \vec{v}, t=0) = \frac{1}{n_0} \delta(\vec{r})$$

la distribution h étant choisie telle que tous ses moments soient nuls, sauf le premier, associé à la densité ρ , comme dans les méthodes précédentes.

Le second membre s'exprime alors simplement en fonction des intégrales I_{op} .

La résolution de ce système fini s'effectue numériquement à l'ordinateur pour des valeurs données de q et ω . Les intégrales I_{pr} sont calculées puis on inverse l'équation matricielle. Le choix particulier des conditions initiales assure alors que le terme $\alpha_0(q, \omega)$ est simplement proportionnel au spectre $S(q, \omega)$ de la lumière diffusée par le gaz dans ce modèle, comme nous l'avons déjà noté.

Le développement des calculs par cette méthode fait appel à des ordinateurs performants. Parallèlement à l'approche des modèles s'est développée une méthode de résolution numérique basée sur le développement WCU dont nous allons parler brièvement car elle permet de prévoir la précision atteinte par un modèle donné.

3. Test de précision des modèles 3E et 3P

La résolution numérique de l'équation de Boltzmann à l'ordinateur a pour point de départ le développement de Wang Chang et Uhlenbeck. Pour q et ω donnés, des troncatures successives sont effectuées et le calcul de $S(\vec{q}, \omega)$ mené à bien. Le processus est stoppé lorsque la convergence semble atteinte, c'est-à-dire lorsque le résultat n'est plus modifié par les troncatures suivantes.

Cette méthode numérique converge évidemment de plus en plus lentement lorsque q et ω augmentent. Elle n'est pas utilisable dans le domaine cinétique extrême mais permet de décrire le domaine intermédiaire entre les comportements hydrodynamique et cinétique. C'est précisément le domaine intéressant pour le test de modèles déterminés, dont les formes limites sont, on le sait, correctes.

La comparaison des modèles 3P et 3E a été entreprise par Sirovitch de façon théorique (29), puis traitée numériquement. Les arguments théoriques ne vont guère au-delà de la constatation déjà mentionnée que la dégénérescence des valeurs propres de J semble favorable au modèle 3E. Le calcul a tranché en montrant qu'effectivement ce modèle était préférable au 3P.

Dans l'étude de Ranganathan et Yip (32), l'écart relatif au spectre calculé à un ordre très élevé est de moins de 2% pour toutes les valeurs de q et ω dans le cas du modèle 3E. Il atteint 10% dans la zone intermédiaire dans le cas du modèle 3P et est surtout sensible à des fréquences inférieures au déplacement Brillouin $V_0 q$. Dans cette étude, l'équation de Navier Stokes a été également représentée.

- Si l'on admet un écart relatif partout inférieur à 2% sur le spectre, le modèle 3E couvre l'ensemble des domaines hydrodynamique et cinétique. L'équation N.S. est limitée à $y > 4$. Le modèle 3P aux domaines $y \gtrsim 4$ et $y \lesssim 0,2$

$$\text{avec } y = \frac{|\lambda_{02}|}{qV_0} n_0 \sqrt{\frac{K}{m}} \approx \frac{1}{q\Lambda} \quad \text{donc } q\Lambda \lesssim 0,25 \quad \text{N.S.}, \quad 3P \\ \text{et de plus } q\Lambda \gtrsim 5 \quad 3P$$

- Si l'on admet 10% le modèle 3P couvre l'ensemble des domaines. N.S. est limité à $y \gtrsim 2$, soit $q\Lambda \lesssim 0,5$.
- La méthode numérique ⁽³²⁾ n'a pas été poussée au-delà de $y = 0,6$ pour lequel on doit utiliser 80 valeurs propres pour obtenir la convergence. Les calculs sur les équations NS, 3E et 3P sont, eux, toujours possibles. La courbe asymptotique pour y très petit est obtenue par résolution directe de l'équation de Boltzmann avec second membre nul. On obtient alors une gaussienne correspondant à l'effet Doppler.

Nous constatons les excellentes performances de ces méthodes, dont la précision peut être encore accrue par l'utilisation d'un nombre très élevé de valeurs propres (jusqu'à 21 moments) ⁽³³⁾ et le recours à des ordinateurs de plus en plus puissants. Ce n'est pas ce dernier point qui nous intéresse, mais le fait qu'un petit nombre de termes dans K fournit déjà une précision (2%) comparable à celle que l'on peut obtenir dans les expériences.

Après ces considérations positives, il nous faut maintenant rappeler quelles sont les limitations de ces méthodes.

4. Limites de ces méthodes. Remarques

- L'ensemble des calculs présentés a été effectué dans le cas de molécules de Maxwell. Or, l'évolution en température obtenue alors pour les coefficients de transport n'est pas en accord avec l'expérience. De même, le nombre de Prandtl $\frac{\eta C_p}{\lambda}$ mesuré peut être différent de la valeur 2/3 prévue par le calcul. On est alors conduit à utiliser des potentiels plus réalistes. En pratique, le calcul n'est abordable que dans le cas de potentiels "diagonaux" vis-à-vis des fonctions propres de l'opérateur de Maxwell : autrement dit, on garde les fonctions propres de J mais on renonce aux expressions des valeurs propres non nulles. On traite ensuite λ_{11} et λ_{02} comme des paramètres déterminés respectivement par les valeurs expérimentales de λ et η_S . Il reste alors dans les modèles 3E et 3P un paramètre ajustable (λ_{20} ou λ_{03}). De telles considérations sont également valables dans la méthode WCU.

La précision des modèles obtenus doit alors être testée par l'expérience.

- D'autre part, la méthode des modèles, comme les méthodes CE et WCU, est valable pour un gaz "parfait" monoatomique. L'application d'un modèle à un gaz précis ne peut donc se faire que pour des pressions assez faibles pour que l'équation du gaz parfait soit valable avec une précision suffisante. Dans la pratique, ceci est une contrainte sérieuse.

Sur le plan théorique, la méthode des modèles, dont la précision numérique est incontestable, conduit à des particularités dont la signification n'est pas encore claire.

- Du point de vue mathématique, Foch et Ford (30) ont souligné que, si l'on augmente indéfiniment le nombre de moments retenus, l'opérateur K ne converge pas au sens strict du terme vers J puisque celui-ci n'est pas borné. C'est pourquoi les seules estimations de la validité de cette méthode que nous avons présentées ont été numériques et non théoriques. Le problème à résoudre est à présent mathématique.
- On peut remarquer que, lors du développement de la méthode des modèles, on a été amené à diviser les deux membres des égalités par l'expression :

$$D(\vec{q}, \vec{v}, \omega) = i\omega - i\vec{q} \cdot \vec{v} - n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \lambda_{n+1} \quad (\lambda_{n+1} < 0)$$

qui peut s'annuler si la partie imaginaire de ω devient égale au terme réel. Ceci donne naissance à un continuum de "modes" tous atténués avec la constante de temps :

$$\tau_{n+1} = \frac{1}{2\pi n_0} \sqrt{\frac{m}{2K}} \frac{1}{|\lambda_{n+1}|}$$

mais pour lesquels n'existe pas de relation de dispersion, c'est-à-dire de lien entre ω et q . Ces "modes de Knudsen" sont souvent considérés comme des modes de particule libre pour laquelle l'équation de Boltzmann s'écrit simplement :

$$(i\omega - i\vec{q} \cdot \vec{v}) h(q, \omega) = 0 \quad \text{soit} \quad h(q, \omega) \propto \delta(v - \frac{\omega}{q})$$

soit :

$$S(q, \omega) \propto \Delta\rho(q, \omega) \propto e^{-\frac{m\omega^2}{2kT_0q^2}}$$

On reconnaît le spectre gaussien correspondant à l'élargissement Doppler. Dans cette limite, l'expérience est sensible au comportement dynamique individuel des molécules, l'échelle d'observation étant petite devant le libre parcours moyen.

Quel que soit le modèle choisi, cette forme limite est obtenue pour $n_0 \rightarrow 0$. Bien que pris en compte numériquement dans le spectre, les "modes de Knudsen" ne figurent pas dans l'équation de dispersion du fait de la division par $D(\vec{q}, \vec{v}, \omega)$.

- Le comportement des racines de l'équation de dispersion donne également l'occasion de remarques intéressantes : de même que dans les diverses approximations de la méthode WCU, il apparaît, outre les modes "hydrodynamiques" (tels que $\omega = 0$ pour $q = 0$) des modes "microscopiques" rapidement atténués pour lesquels ω n'est pas nul à $q = 0$. On constate que, à partir d'une valeur donnée de q (qui peut varier d'un mode à l'autre), ces modes disparaissent, ce qui signifie que l'équation de dispersion n'admet plus de racines dans le plan complexe (ceci ne se produisait pas dans la méthode WCU où cette équation est polynomiale). Pour les grandes valeurs de q n'existent que les "modes de Knudsen".

Quel sens physique peut-on dégager de cette particularité mathématique ? Le fait que le comportement de particule isolée devienne prédominant à basse pression ($n_0 \lambda_{n+1} \rightarrow 0$) est satisfaisant. Y a-t-il réellement disparition des modes pour lesquels ω et q sont liés à partir d'une certaine valeur de q ? Les valeurs critiques trouvées sont proportionnelles à $n_0 \lambda_{n+1}$, ce qui permet de supposer qu'une disparition brusque est le fait de l'existence d'une troncature dans la méthode; un traitement exact montrerait plus probablement une contribution de ces modes tendant asymptotiquement vers 0 lorsque q augmente.

- Le domaine cinétique extrême a été étudié expérimentalement par diffusion de la lumière et également par des méthodes acoustiques ⁽³⁶⁾. Dans ces dernières, les conditions aux limites au niveau de la source et du détecteur, qui déterminent le poids relatif des différents modes, sont mal connues. Aussi les résultats obtenus dans le domaine cinétique extrême par les méthodes acoustiques doivent-ils être analysés avec un soin suffisant pour lever ce genre d'ambiguïté qui n'a été mise en évidence qu'assez récemment. Les expériences de diffusion n'offrent pas ces désavantages.

Nous allons à présent conclure cette présentation des théories des gaz monoatomiques par un résumé succinct.

6°). Résumé

1) La description théorique de l'évolution vers l'équilibre d'un gaz proche de celui-ci peut se faire par deux méthodes essentielles :

- Ou bien on résout approximativement l'équation de Boltzmann

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) f = Jf$$

- . Si l'approximation porte sur f , on obtient :

sur des bases hydrodynamiques, la méthode de Chapman-Enskog
sur des bases non hydrodynamiques, la méthode de Wang Chang
et Uhlenbeck

- . Si l'approximation porte sur J , on a la méthode des modèles.

- Ou bien on s'intéresse aux variables dynamiques $A(X, r)$ obéissant à l'équation de Liouville et l'on essaie d'obtenir une description à l'aide d'un nombre limité de celles-ci.

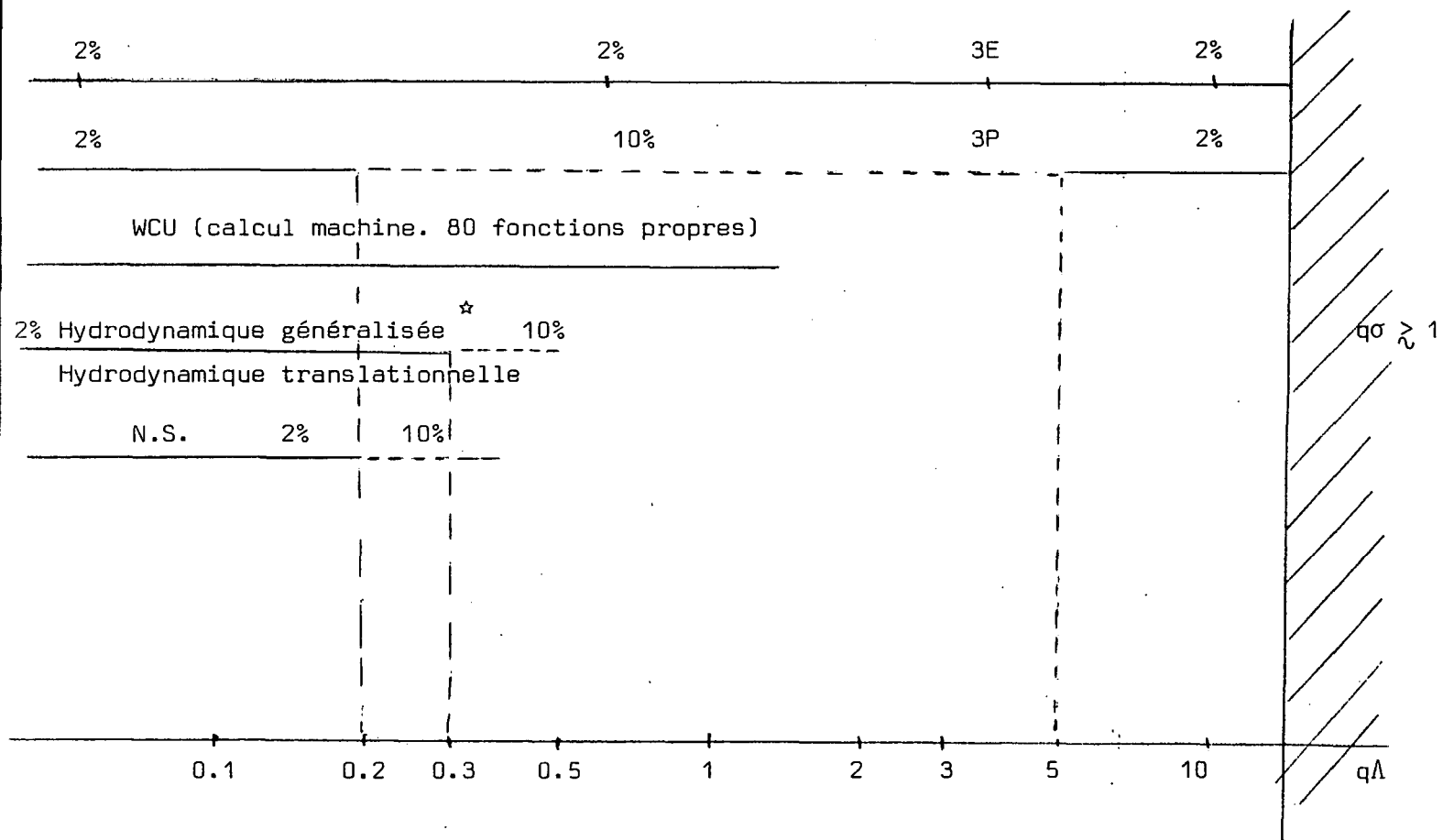
- . On peut établir une équation d'évolution restreinte impliquant un nombre fini de variables bien choisies : c'est l'équation de Langevin démontrée par Mori qui est utilisée dans la méthode de l'hydrodynamique translationnelle.

. Ou bien on s'intéresse à l'évolution des moyennes de ces variables sur un ensemble hors d'équilibre soit :

$$\bar{A}(r,t) = \int A(X,r) f d^3v$$

c'est la méthode de l'hydrodynamique généralisée dont l'analogie avec C.E. est claire sous cette forme.

2) On peut résumer la validité de ces méthodes par le schéma, valable pour le gaz parfait :



☆ à l'ordre 6 en q.

La condition $q\sigma \ll 1$ définit le domaine de validité de l'équation de Boltzmann donc des méthodes des modèles qui s'en déduisent. Dans le cas des gaz réels, les méthodes sont limitées à des valeurs du libre parcours moyen assez grandes pour que les corrections de non-idéalité restent négligeables. Au-delà, les équations phénoménologiques prennent le relais dans le domaine où $q\lambda \ll 1$. On ne dispose pas de théorie permettant de décrire le gaz non parfait dans le domaine où $q\lambda \gtrsim 1$. (En pratique, cette situation n'apparaît pas dans les expériences de diffusion de la lumière.)

B - GAZ POLYATOMIQUES

La description des gaz monoatomiques étant effectuée, il faut à présent la compléter pour prendre en compte les phénomènes particuliers aux gaz polyatomiques.

I. Phénomènes de relaxation dans les gaz polyatomiques

(1) Généralités sur les gaz polyatomiques

Les gaz polyatomiques diffèrent des gaz monoatomiques par le fait que leurs molécules possèdent des niveaux d'énergie interne de rotation et de vibration.

La population n_i de molécules dans un niveau donné i obéit à une loi exponentielle de Boltzmann :

$$n_i \propto g_i e^{-\frac{E_i}{kT_0}} \quad \text{où } E_i \text{ est l'énergie du niveau correspondant,}$$

et g_i sa dégénérescence.

A la température ambiante, les énergies de rotation sont faibles devant kT_0 (sauf dans le cas de l'hydrogène) et un grand nombre de niveaux sont peuplés; la chaleur spécifique interne de rotation atteint sa valeur limite à haute température qui est, par mole :

$\frac{3}{2} R$ pour les molécules non linéaires CH_4 , SF_6

R pour les molécules linéaires O_2 , N_2 , CO_2 .

La situation n'est pas la même pour la vibration dont les niveaux d'énergie sont au contraire espacés. Peu de niveaux sont peuplés et la chaleur spécifique de vibration est beaucoup plus faible que sa valeur limite .

kT_0 représentant précisément l'ordre de grandeur des énergies échangées lors des collisions, la contribution à la chaleur spécifique d'un niveau d'énergie donné permet de prévoir si sa population sera ou non facilement modifiée lors des chocs. A une chaleur spécifique de rotation égale à $\frac{3}{2} R$ (ou R) correspond le plus souvent une valeur faible du nombre moyen Z_{rot} de collisions nécessaire pour modifier l'état interne de rotation d'une molécule. De même, plus la chaleur spécifique interne de vibration est faible devant sa valeur maximale, plus on s'attendra à une valeur élevée de Z_{vib} . Bien entendu, la forme du potentiel intermoléculaire a également une grande influence sur la valeur de Z , indépendamment de C_T , aussi le raisonnement précédent n'est-il qu'indicatif.

L'existence de chaleurs spécifiques internes modifie les valeurs des chaleurs spécifiques C_p et C_v qui, pour le gaz parfait polyatomique, deviennent, pour une mole :

$$\left. \begin{aligned} C_v &= \frac{3}{2} R + C_{\text{interne}} \\ C_p &= \frac{5}{2} R + C_{\text{interne}} \end{aligned} \right\}$$

Les coefficients de transport λ et η sont également modifiés. Dans la limite basse fréquence vis-à-vis des processus d'échange d'énergie interne (c'est-à-dire $\omega \ll \frac{2\pi}{Z \tau_{\text{coll}}}$) que nous avons dans le chapitre I appelée "hydrodynamique", on peut les calculer par la méthode de Chapman - Enskog. On utilise alors l'équation de Boltzmann généralisée au second membre de laquelle on prend en compte dans le potentiel une partie inélastique (appendice V).

- Le tenseur des contraintes s'écrit, au premier ordre en gradients :

$$\overline{\overline{P}}^{(1)} = -2\eta_S \overline{\overline{\nabla v_0}}^S - \eta_V \overline{\overline{U}} (\overline{\overline{\nabla \cdot v_0}})$$

Le terme de viscosité de cisaillement n'est pas modifié; il s'y ajoute un terme de viscosité de volume dont l'expression exacte microscopique figure en appendice et dont nous allons donner ici une formulation simple :

Cette viscosité de volume constitue un terme dissipatif supplémentaire dû au fait que la mise en équilibre d'un niveau donné d'énergie interne avec l'énergie translationnelle n'est pas instantanée, mais s'effectue au bout d'un temps moyen $Z_i \tau_c$, où Z_i est caractéristique du niveau considéré. Dans le cas simple où la mise en équilibre de chacun des niveaux considérés s'effectue par couplage direct avec la translation (processus "en parallèle"), leurs contributions à η_V sont additives et l'on obtient :

$$\eta_V = P_0 \frac{R}{M} \sum_i \frac{\tau_i C_i}{C_V^2}$$

où C_i est la contribution du niveau i à la chaleur spécifique interne molaire.

Nous constatons ainsi que la viscosité de volume est, dans le cas des gaz polyatomiques en limite basse fréquence, directement liée à la relaxation de l'énergie interne.

(Les hypothèses soulignées sont nécessaires

- d'une part il apparaît une viscosité de volume dans les gaz monoatomiques en régime non hydrodynamique (théories de l'hydrodynamique translationnelle ou généralisée)
- d'autre part, dans les liquides la viscosité de volume peut être due à d'autres types de relaxation)

- Dans le flux de chaleur :

$$\vec{q}_1 = -\lambda \vec{\nabla} T$$

la conductivité thermique λ comporte des contributions internes. Son expression est simple dans le cas où la relaxation de l'énergie s'effectue en un temps très long devant le temps entre collisions (tous les $Z_i \gg 1$). Pour des molécules de Maxwell, on trouve alors ⁽⁸⁾ (par mole) :

$$\lambda = \frac{15}{4} R \eta_S + \rho_0 \sum C_i \Delta_i$$

le premier terme représente la partie translationnelle de λ et est identique à l'expression du gaz monoatomique parfait. Il sera noté λ^{**} .

Le second terme prend en compte le transport d'énergie interne dû à la diffusion des molécules hors du volume considéré. Δ_i est le coefficient de diffusion de l'énergie interne E_i . Il est égal au coefficient de self diffusion D dans le cas où $Z_i \gg 1$, ce que nous avons supposé.

Soit finalement :

$$\lambda = \lambda^{**} + \rho D \sum C_i$$

En pratique, ce raisonnement n'est valable que pour la contribution vibrationnelle à la conductivité thermique. Dans le cas de la rotation, les valeurs de Z_i sont faibles en général (quelques unités).

Certains auteurs ⁽³⁷⁾, conservant la formulation précédente, ont cherché à calculer Δ_i , interprété comme le coefficient de diffusion pour le transfert de l'énergie interne et différent de D . La formule suivante a été proposée :

$$\Delta_i = D \left[1 + \frac{0.27}{Z_i} - \frac{0.44}{Z_i^2} - \frac{0.90}{Z_i^3} \right]$$

Elle conduit à des valeurs proches de D dès que Z_1 est supérieur à 3 ou 4.

A la lumière des calculs présentés dans l'appendice V, il apparaît en fait que, pour les faibles valeurs de Z_1 , il n'y a plus découplage entre les contributions translationnelle et rotationnelle à la conductivité thermique et que l'introduction même des quantités λ^{**} et $\rho_0 C_{rot} \Delta_{rot}$ est critiquable. On peut seulement écrire :

$$\lambda = \lambda_{rot + transl}^* + \rho_0 C_{vib} D$$

Nous reparlerons plus loin de ce problème.

(2) Relaxation de l'énergie interne

Lorsque l'échelle temporelle d'observation devient de l'ordre du temps caractéristique $Z\tau_c$ du transport de l'énergie interne ou plus petite, il n'y a plus équilibre local entre l'énergie interne et l'énergie translationnelle.

On constate alors que la vitesse du son mesurée à la fréquence ω dans le gaz croît progressivement à partir de sa valeur à fréquence nulle qui est, pour le gaz parfait :

$$\sqrt{\frac{C_p}{C_v} \frac{RT_0}{M}} = v_0$$

Dans la limite haute fréquence ($\omega Z\tau_{coll} \gg 1$), l'énergie interne cesse de "suivre" l'évolution de l'énergie de translation.

La vitesse du son reste alors constante à la valeur :

$$v^* = \sqrt{\frac{C_p - C_I}{C_v - C_I} \frac{RT_0}{M}}$$

et le terme dissipatif η_v disparaît.

La description des processus de relaxation de l'énergie interne dans les gaz polyatomiques est longtemps restée phénoménologique. Pour rendre compte de l'évolution de la vitesse du son et de l'excès d'absorption dû au terme η_V (grandeurs accessibles aux mesures ultrasonores), il est équivalent de supposer une relaxation des chaleurs spécifiques

$$C_{V \text{ effectif}} = C_V - C_I \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad \left| \begin{array}{l} \tau = Z\tau_c \\ (C_{P \text{ eff}} - C_P = C_{V \text{ eff}} - C_V) \end{array} \right|$$

(τ est le temps de relaxation de l'énergie)

ou de la viscosité de volume

$$\eta_V \text{ effectif} = \frac{\tau_\eta \rho_0 (V^{*2} - V_0^2)}{1 + i\omega\tau_\eta} \quad \text{avec la relation} \quad \left| \tau_\eta = \tau \frac{C_V - C_I}{C_V} \right|$$

(τ_η est le temps de relaxation de la viscosité).

Il n'en est pas de même dans les études par diffusion de la lumière où il est nécessaire d'étudier plus précisément la nature du processus de relaxation pour rendre compte de l'ensemble des spectres.

Le premier, Mountain (⁴) a introduit dans les équations de l'hydrodynamique (N.S.) un terme de viscosité de volume dépendant de la fréquence en vue de calculer le spectre de la lumière diffusée par un fluide présentant une relaxation. Ce terme doit être nul en limite haute fréquence et rendre compte de l'absorption en basse fréquence, ainsi que de l'évolution de la vitesse du son. Nous allons rapidement présenter cette théorie phénoménologique, excellente dans les liquides associés tels que la glycérine et qui a longtemps été utilisée dans les gaz.

Tableau II-5

Matrice hydrodynamique

Théorie M_p

$$M_p = \begin{pmatrix} \rho & & T & & j \\ & 0 & & 0 & -iq \\ & & \frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_v} & & -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} \\ -iq c_0^2 & & -iq \alpha \rho_0 c_0^2 & & \frac{q^2}{\rho_0} \left[\frac{4}{3} \eta_S + \frac{\eta_V}{1+i\omega\tau_\eta} \right] \end{pmatrix}$$

$$\eta_V = \tau_\eta \rho_0 (V^{*2} - V_0^2)$$

V_0 vitesse du son adiabatique

$$\left\{ \begin{array}{l} V_0^2 = \frac{1}{\rho_0 \chi_S} = \frac{\gamma}{\rho_0 \chi_T} = \gamma c_0^2 \\ V^* \text{ vitesse du son haute fréquence} \\ V^{*2} = \gamma^* c_0^2 \quad \gamma^* = \frac{c_p^*}{c_v^*} \end{array} \right.$$

τ_η temps de relaxation de la viscosité = $\tau \frac{c_v^*}{c_v} = Z \tau_c \frac{c_v^*}{c_v}$ si τ est le temps de relaxation de l'énergie

x dans la vitesse HF il intervient $\frac{\eta_V}{\tau_\eta}$ } d'où le choix de η_V et τ_η
 x dans l'absorption BF il intervient η_V }

exemple

$$\left. \begin{array}{l} \gamma = 1,3 \\ \gamma^* = 1,66 \end{array} \right\} \frac{R_{y^*}}{R_y} = 1,07 \quad \# \quad 1 \quad \frac{\zeta^*}{\zeta_\eta} = 1,36$$

Théorie phénoménologique de Mountain

Evolution des composantes de la raie centrale

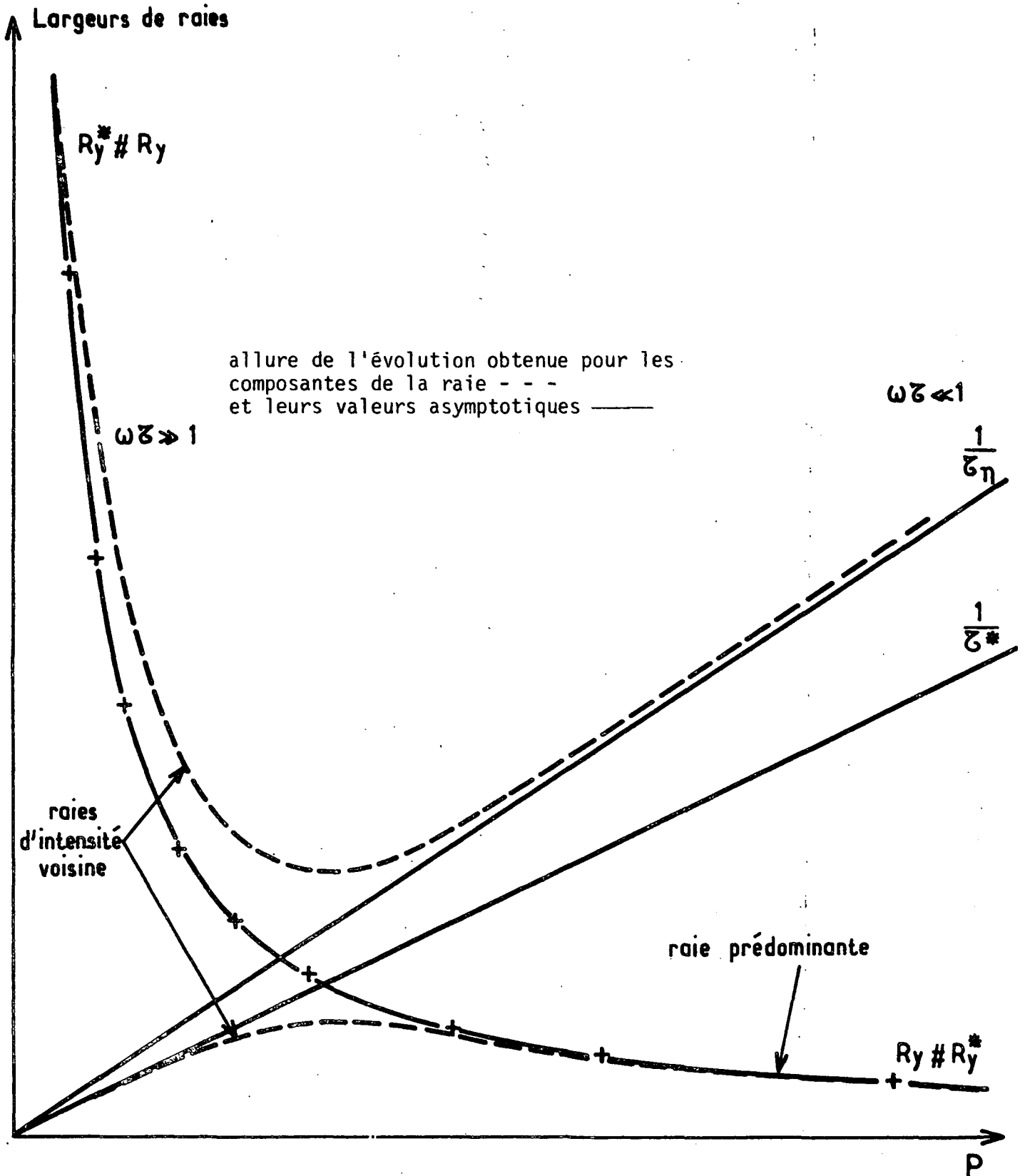


Fig. II-3

(3) Théorie phénoménologique de Mountain M_p

Le tableau 5 présente la matrice hydrodynamique complétée du terme de viscosité de volume.

Nous avons vu que le spectre d'un gaz monoatomique dans ce domaine ($q\lambda \ll 1$) est constitué de trois raies dont les caractères sont indiqués au chapitre I.

Du fait de l'apparition dans la matrice M du dénominateur $1 + i\omega\tau_\eta$ l'équation de dispersion polynomiale

$$(1 + s\tau_\eta) \det [M + sI] = 0 \quad (s = i\omega)$$

sera cette fois du 4e degré et admettra par suite 4 racines. Cela se traduira dans le spectre par une raie lorentzienne supplémentaire non déplacée due à la relaxation et que l'on appelle raie Mountain (4).

Nous allons examiner les caractères du spectre obtenu dans les limites basse et haute fréquence (figure 3).

Introduisons les quantités sans dimension :

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_v} \cdot \frac{1}{c_0 q} & \Delta &= \frac{4}{3} \frac{\eta_s}{\rho_0} q^2 \cdot \frac{1}{c_0 q} \\ \zeta &= \frac{\eta_v}{\rho_0} q^2 \cdot \frac{1}{c_0 q} & \theta &= c_0 q \cdot \tau_\eta & s_4 &= i\omega \cdot \frac{1}{c_0 q} \end{aligned}$$

L'équation de dispersion se développe en :

$$s_4^4 \theta + s_4^3 [1 + \theta \Delta + \theta \Gamma] + s_4^2 [\Delta \theta \Gamma + \Gamma + \Delta + \zeta + \gamma \theta] + s_4 [\Gamma \Delta + \zeta \Gamma + \gamma + \Gamma \theta] + \Gamma = 0$$

Les quantités Γ et Δ sont très inférieures à 1 dans le domaine considéré ($q\lambda \ll 1$).

En limite basse fréquence $\theta s_1 \ll 1$, on a approximativement

$$s_1^4 \theta + s_1^3 + s_1^2 (\Gamma + \Delta + \zeta) + s_1 \Gamma + \Gamma = 0, \text{ d'où les racines}$$

- $-\frac{\Gamma}{\gamma}$ raie Rayleigh de demi largeur $Ry = \frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_v} \frac{1}{\gamma}$
- $\pm i \sqrt{\gamma} - \frac{1}{2} (\Delta + \frac{\gamma-1}{\gamma} \Gamma + \zeta)$ raies Brillouin déplacées de $\pm V_0 q$
de demi largeur $\frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \frac{\eta_s}{\rho_0} + \frac{\eta_v}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0 c_p} (\gamma - 1) \right] q^2$ (proportionnelle à l'absorption ultrasonore).
- $-\frac{1}{\theta}$ raie Mountain de demi largeur $\frac{1}{\tau_\eta}$ très supérieure au déplacement Brillouin.

L'intensité intégrée de la raie Mountain est négligeable devant celle de la raie Rayleigh (4). Le rapport Landau - Placzek est :

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1 = \frac{I_{\text{centrale}}}{2I_B}$$

En limite haute fréquence $\theta s_1 \gg 1$

et de plus $\Gamma\theta, \zeta\theta, \Delta\theta \gg 1$

$$\frac{\zeta}{\theta} = \frac{V^{\star 2}}{C_0^2} - \frac{V_0^2}{C_0^2} = \gamma^{\star} - \gamma \quad \text{où } \gamma^{\star} = \frac{C_p^{\star}}{C_v^{\star}}$$

l'équation devient :

$$s_1^4 \theta + s_1^3 (\Delta + \Gamma)\theta + s_1^2 (\gamma\theta + \zeta) + s_1 \Gamma (\zeta + \theta) + \Gamma = 0$$

soit encore :

$$s_1^4 \theta + s_1^3 (\Delta + \Gamma)\theta + s_1^2 \theta \gamma^{\star} + s_1 \Gamma \theta (1 + \gamma^{\star} - \gamma) + \Gamma = 0$$

La racine la plus petite correspond à la raie Mountain :

$$\bullet -\frac{1}{\theta^{\star}} = -\frac{1}{\theta(\gamma^{\star} - \gamma + 1)} \quad \text{qui devient extrêmement fine}$$

la racine Rayleigh est

$$-\Gamma \frac{1-\gamma+\gamma^*}{\gamma^*} \text{ soit une demi largeur } Ry^* = \frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_v} \frac{\gamma^*-\gamma+1}{\gamma^*}$$

qui en pratique est très peu différente de Ry

le doublet Brillouin correspond à :

$$\pm 1 \sqrt{\gamma^*} - \frac{1}{2} \left[\Delta + \frac{\gamma-1}{\gamma^*} \Gamma \right]$$

soit V^* pour la vitesse du son et $\frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \frac{\eta_s}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0 c_v} \frac{\gamma-1}{\gamma^*} \right] q^2$
pour la demi largeur Brillouin.

L'intensité intégrée de la raie Mountain est cette fois du même ordre que celle de la raie Rayleigh et elle doit être très haute car très fine

$$\frac{I_R}{I_M} = \frac{1-\gamma}{\gamma^*(\gamma^*-1)}$$

Le rapport Landau - Placzek est modifié.

L'expérience n'a pas confirmé la présence dans les gaz d'une raie fine en limite haute fréquence. Ce fait a été longtemps attribué à la résolution insuffisante des montages. Celle-ci augmentant, la théorie phénoménologique elle-même a été mise en question. Mountain ⁽³⁸⁾ a entrepris une analyse effective du processus de relaxation (théorie M ξ) qui a été adaptée par Desai ⁽³⁹⁾ au cas des gaz, selon la formulation de l'hydrodynamique translationnelle.

Plus récemment, s'est développée une approche cinétique basée sur une généralisation aux gaz polyatomiques de la méthode des modèles.

Avant d'aborder l'exposé de ces théories, il nous faut souligner les difficultés particulières à l'étude des gaz polyatomiques qui en font un sujet difficile à aborder avec quelque généralité.

(4) Problèmes spécifiques des gaz polyatomiques

Nous avons vu qu'il est possible de bâtir une théorie des gaz parfaits monoatomiques et de l'appliquer à un cas particulier sans qu'il subsiste de paramètre ajustable. Ceux-ci ont été calculés sans ambiguïté en fonction des coefficients de transport expérimentaux du gaz.

Un tel procédé n'est pas utilisable dans le cas des gaz polyatomiques qui diffèrent trop profondément les uns des autres pour qu'une théorie générale soit développée.

Les potentiels d'interaction des gaz polyatomiques comportent deux contributions : la partie élastique du potentiel, comparable à celle d'un gaz monoatomique, ne varie pas fondamentalement d'un gaz à l'autre. La partie inélastique, au contraire, dépend fortement des caractéristiques du gaz et de la forme des molécules, ce qui conduit à des valeurs très variables pour les temps de relaxation τ_i des divers niveaux d'énergie interne peuplés.

Dans le cas général, la connaissance des coefficients de transport ne permet pas de remonter à un potentiel intermoléculaire de manière univoque (appendice V).

Des calculs de dynamique moléculaire permettent de déterminer théoriquement l'évolution d'un niveau d'énergie donné par couplage avec la translation ou avec des niveaux voisins. Ces calculs sont précieux dans le cas de systèmes à deux ou trois niveaux (niveaux de vibration en général, et exceptionnellement rotation dans H_2). En revanche, ils ne sont qu'indicatifs lorsqu'il s'agit de décrire l'évolution du système plus compliqué constitué par l'ensemble des niveaux de rotation d'une molécule, sur lequel l'expérience ne nous fournit qu'une information globale.

Pratiquement, les systèmes que l'on sait décrire comportent peu de niveaux d'énergie peuplés et correspondent par suite à $Z \gg 1$; il s'agit

des niveaux de vibration dont la contribution aux coefficients de transport est connue théoriquement. La théorie présente alors toute la rigueur nécessaire et ne comporte pas de paramètre, puisque Z peut être déterminé indépendamment par mesure d'absorption ultrasonore.

Dans le cas de la rotation, les niveaux interviennent en grand nombre et de façon complexe (outre le processus "en parallèle", où chaque niveau se couple à la translation indépendamment, il existe probablement des processus "en série" (⁴⁰) et il n'est pas justifié d'entrer ici dans le détail des phénomènes, car nous ne pouvons obtenir que des informations globales sur les phénomènes de relaxation). Aussi le nombre moyen Z_{rot} auquel est sensible l'expérience apparaît-il comme un paramètre, proche de la valeur obtenue expérimentalement par absorption ultrasonore (⁴¹), mais non nécessairement égal à celle-ci. Des deux premiers termes figurant dans la conductivité thermique :

$$\lambda = \lambda^{**} + \rho_0 C_{I_{rot}} \Delta_{rot} + \rho_0 C_{I_{vib}} D$$

seule la somme est connue ainsi que nous l'avons montré dans l'appendice V, donc leur séparation est arbitraire.

Ces quelques remarques expliquent les précautions que nous aurons à prendre dans la suite avant d'appliquer à la relaxation rotationnelle une théorie déterminée.

Nous allons présenter maintenant la théorie de l'hydrodynamique translationnelle de Desai, que nous comparerons avec la théorie générale de la relaxation établie par Mountain. Cette dernière couvre les divers types de relaxation pouvant se produire dans les fluides. Le terme de relaxation thermique désigne les processus de relaxation de l'énergie interne, qui sont notre propos. On parle de relaxation structurale lorsqu'il y a réarrangement non instantané de la structure locale, processus qui n'intervient pas dans les gaz dans notre domaine d'étude. La théorie de Mountain sera notée $M\xi$, dans le cas d'une relaxation purement thermique.

II. Théorie de l'hydrodynamique translationnelle (39)(42)

(1) Principe de la méthode

Cette théorie décrit la relaxation d'un niveau donné d'énergie interne lorsque le temps caractéristique associé est grand devant τ_c ($Z \gg 1$). Plus généralement, elle traite la relaxation d'un ensemble de niveaux internes lorsqu'on peut rendre compte du processus par un temps de relaxation unique long devant τ_c . Ceci s'applique à l'ensemble des niveaux d'énergie associés à un degré de liberté donné de vibration, par exemple, car ces niveaux sont ceux d'un oscillateur harmonique. En revanche, les niveaux d'énergie de rotation associés à un même degré de liberté ont des temps de relaxation différents qui, de plus, sont de l'ordre de quelques τ_c .

Dans ce qui suit, nous supposerons que l'étude concerne un degré de liberté de vibration donné.

Comme dans le cas du gaz monoatomique, le principe de la méthode consiste à ajouter aux variables conservatives une variable supplémentaire selon le procédé de Mori.

Les quantités conservées globalement lors des collisions sont, pour un gaz polyatomique :

- le nombre des molécules
- leur impulsion
- l'énergie totale, somme des contributions internes et de l'énergie de translation.

Les variables conservatives associées sont :

la densité $\rho(\vec{q}, t)$

la densité d'impulsion $j(\vec{q}, t)$

et la température $T(\vec{q}, t)$ associée à l'énergie totale $E(\vec{q}, t)$

et orthogonale aux deux autres variables :

$$\rho_0 C_V T(\vec{q}, t) = E(\vec{q}, t) - \frac{\langle E(\vec{q}, 0) \rho^*(\vec{q}, 0) \rangle}{\langle \rho(\vec{q}, 0) \rho^*(\vec{q}, 0) \rangle} \rho(\vec{q}, t)$$

selon le choix indiqué précédemment (A.II).

Lorsque le système est placé hors d'équilibre, la thermalisation de la translation et de la rotation s'effectue en un temps de l'ordre de quelques τ_c . Il en est de même de la thermalisation des niveaux de vibration.

Au bout d'un temps très court, il est alors possible de décrire le système en termes d'énergie, ou encore de température associée à un degré de liberté donné.

Nous noterons T_{tr} la température de translation qui est égale à la température de rotation

T_{vib} la température de vibration

Avec bien entendu :

$$C_V \Delta T = C_V^* \Delta T_{tr} + C_I \Delta T_{vib}$$

C_I chaleur spécifique interne de vibration

$$C^* = C_V - C_I$$

Il apparaît que la variable associée à l'énergie interne, qui, par hypothèse, a un temps d'évolution long devant τ_c , est par suite lente par rapport aux autres variables non conservatives décrivant la translation ou l'évolution rapide des populations entre les divers niveaux d'énergie d'un même degré de liberté.

En ajoutant aux trois variables conservatives cette variable lente, on obtiendra donc une description qui, d'après la discussion que nous avons faite plus haut, sera excellente dans le domaine où $q\Lambda \gg 1$.

La théorie a été développée dans le cas d'un système à deux niveaux (donc à un seul temps de relaxation). La différence de leurs énergies internes est notée u_{12} .

Tableau II-6.a)

$$u = F - \rho_0 C_I \Delta T$$

Hydrodynamique translationnelle - Gaz polyatomique

$$M(q) = \begin{pmatrix} \rho & T & j & u \\ 0 & 0 & -iq & 0 \\ 0 & \frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V} & -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} & -q^2 \Lambda_1 \\ -iq C_0^2 & -iq \alpha \rho_0 C_0^2 & \left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* \right) \frac{q^2}{\rho_0} & \frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^*} \\ 0 & q^2 \Lambda_2 & \frac{iq C_I (\gamma-1)}{\alpha} & \frac{1}{\tau_\eta} + q^2 \Lambda^* \end{pmatrix}$$

η_V^* viscosité de volume en limite haute fréquence

$$\Lambda_1 = \frac{1}{\rho_0 C_V} \left(\frac{\lambda^*}{\rho_0 C_V^*} - D \right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda^* &= \lambda - \rho_0 C_I D \\ C_V^* &= C_V - C_I \\ C_P^* &= C_P - C_I \\ \gamma^* &= \frac{C_P^*}{C_V^*} \end{cases}$$

$$\Lambda_2 = \rho_0 C_I \left(D - \frac{\lambda}{\rho_0 C_V} \right)$$

$$\Lambda^* = \frac{1}{\rho_0 C_V} \left(D C_V^* \rho_0 + \frac{\lambda^* C_I}{C_V^*} \right)$$

Tableau II-6.b)

Matrice réduite 3 x 3

$$\mathcal{M}(q, \omega) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \rho & \tau & j \end{array} \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & -iq \\ 0 & \frac{\lambda(q, \omega)q^2}{\rho_0 C_V} & -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} G(q, \omega) \\ -iqC_0^2 & -iq\alpha\rho_0 C_0^2 G(q, \omega) & \frac{q^2}{\rho_0} \left[\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V(q, \omega) + \eta_V^* \right] \end{array} \right) \end{array}$$

$$\lambda(q, \omega) = \lambda + \frac{q^2 \Lambda_1 \Lambda_2 \rho_0 C_V}{D(q, \omega)}$$

$$G(q, \omega) = 1 - \frac{\rho_0 C_I q^2 \Lambda_1}{D(q, \omega)}$$

$$\eta_V(q, \omega) = \frac{\rho_0 C_0^2 (\gamma^* - \gamma)}{D(q, \omega)}$$

$$D(q, \omega) = i\omega + \frac{1}{\tau_\eta} + q^2 \Lambda^*$$

On décrit le système comme un mélange en réaction ⁽⁴³⁾

- un des composants est constitué des molécules se trouvant dans le niveau 1. Sa densité est ρ_1 , et ρ_{10} à l'équilibre
- les molécules dans le niveau 2 constituent le second composant, de densité ρ_2 (ρ_{20} à l'équilibre).
- les deux composants ont même polarisabilité

Dans les équations de l'hydrodynamique associées apparaissent, outre les termes habituels, des termes de diffusion mutuelle et le terme de réaction chimique décrivant le passage d'un état à l'autre avec un temps caractéristique de l'ordre de $Z\tau_c$.

La variable lente introduite est associée à la fluctuation de densité d'énergie interne F :

$$F = \frac{u_{12}}{\rho_0} [\rho_{02} \Delta\rho_1(\vec{q}, t) - \rho_{01} \Delta\rho_2(\vec{q}, t)]$$

et choisie pour être orthogonale aux trois variables conservatives, soit :

$$u(\vec{q}, t) = F - \rho_0 C_I \Delta T(\vec{q}, t)$$

La matrice obtenue figure dans le tableau 6 ainsi que sa réduction à trois dimensions qui dépend bien entendu de la fréquence. En limite basse fréquence ($\frac{1}{\tau} \rightarrow \infty$) cette matrice 3×3 s'identifie au deuxième ordre en q avec la matrice phénoménologique M_p . En limite haute fréquence en revanche, les termes de diffusion deviennent prépondérants, ce qui traduit le fait que le transport d'énergie interne ne peut plus se faire que par diffusion, la "réaction chimique" devenant infiniment lente.

Ce processus de diffusion n'est pas pris en compte dans la théorie $M\xi$ qui sans cela est strictement identique à la théorie TH.

Pour permettre une comparaison de ces deux théories, dont la formulation utilise des variables différentes, nous avons dû effectuer quelques changements de variables qui sont résumés dans les tableaux 7, 8, 9.

Tableau II-7

Hydrodynamique translationnelle. Variables non orthogonales

<u>variables</u>	ρ	T	j	F
$M(q) =$	0	0	$-iq$	0
	0	$\frac{\lambda^* q^2}{\rho_0 c_v^*}$	$-iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha}$	$-q^2 \Lambda_1$
	$-iq c_0^2$	$-iq \alpha \rho_0 c_0^2 \frac{c_v}{c_v^*}$	$\left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* \right) \frac{q^2}{\rho_0}$	$\frac{iq \alpha c_0^2}{c_v^*}$
	0	$-\rho_0 \frac{c_I}{\tau_\eta}$	0	$\frac{1}{\tau_\eta} + Dq^2$

$$F = u_{12} \left[\frac{\rho_{02}}{\rho_0} \Delta \rho_1 (\vec{q}, t) - \frac{\rho_{01}}{\rho_0} \Delta \rho_2 (\vec{q}, t) \right]$$

Tableau II-8

Théorie M ξ

Relaxation thermique

<u>Variables</u>	ρ	T_{tr}	j	F
$M_{\xi}(q) =$	0	0	$-iq$	0
	0	$\frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V^*} + \frac{C_I}{C_V^* \tau}$	$-iq \frac{\gamma^* - 1}{\rho_0 \alpha}$	$-\frac{1}{\tau \rho_0 C_V^*}$
	$-iq C_0^2$	$-iq \alpha \rho_0 C_0^2$	$\left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* \right) \frac{q^2}{\rho_0}$	0
	0	$-\frac{\rho_0 C_I}{\tau}$	0	$\frac{1}{\tau}$

$$\xi_T = \rho_0 C_I$$

Dans le tableau 7 , nous avons écrit la matrice de la théorie TH pour les variables ρT_j et la variable d'énergie interne F , qui n'est pas orthogonale aux précédentes. L'équation d'évolution de celle-ci s'écrit :

$$\frac{dF}{dt} = -\rho_0 \frac{C_I}{\tau_\eta} \Delta T + \left(\frac{1}{\tau_\eta} + Dq^2 \right) F$$

Or, F est donné par :

$$F = \rho_0 C_I \Delta T_{int}$$

En limite basse fréquence, lorsqu'il y a équilibre entre les températures interne et de translation, ΔT_{int} est égal à ΔT .

L'expression précédente peut donc s'écrire :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{\tau_\eta} (F - F_{equ}) + Dq^2 F$$

traduisant le fait que l'énergie interne évolue selon un double processus, relaxation et diffusion.

Ce processus de diffusion apparaît également dans l'évolution de la fluctuation de température ΔT , donc de l'énergie totale $\Delta E = \rho_0 C_V \Delta T$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\lambda^* q^2}{\rho_0 C_V^*} (\Delta E - F) + Dq^2 F + \text{terme en } \Delta j$$

et s'ajoute au terme de conduction thermique.

Le tableau 8 présente la matrice de la théorie M_ξ telle qu'elle a été écrite par Mountain, c'est-à-dire pour les variables ρ , T_{tr} , j et ξ . La variable de relaxation ξ ajoutée ici s'identifie sans difficulté à F et sa dérivée ξ_T par rapport à la température à $\rho_0 C_I$.

Tableau II-9

Théorie Mξ

Relaxation thermique

<u>variables</u>	ρ	T	j	F
$M_{\xi}(q) =$	0	0	-iq	0
	0	$\frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V^*}$	$-iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha}$	$-\frac{\lambda q^2}{\rho_0^2 C_V C_V^*}$
	$-iq C_0^2$	$-i C_0^2 \alpha q \rho_0 \frac{C_V}{C_V^*}$	$\left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* \right) \frac{q^2}{\rho_0}$	$\frac{i C_0^2 \alpha q}{C_V^*}$
	0	$-\rho_0 \frac{C_I}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*}$	0	$\frac{1}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*}$

$$\Delta T = \frac{C_V^*}{C_V} \Delta T_{tr} + \frac{F}{\rho_0 C_V}$$

bilan énergétique

matrice identique à celle du tableau 7 pour

$$\lambda^* = \lambda \quad \text{ou encore} \quad D = 0$$

$$\tau_n = \tau \frac{C_V^*}{C_V}$$

Dans le tableau 9, la matrice $M \xi$ est écrite sur les variables $\rho T j F$ et peut donc être comparée à la matrice TH écrite dans le tableau 7. L'identification des termes est immédiate, les deux matrices ne différant que par la disparition du terme D , traduisant le processus de diffusion, qui n'est pas pris en compte dans la théorie $M \xi$. On a alors $\lambda = \lambda^*$.

L'équation d'évolution de F est seulement :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{\tau_\eta} (F - F_{\text{equ}}) \quad \text{avec} \quad \tau_\eta = \tau \frac{C_V^*}{C_V}$$

et pour l'énergie totale :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V^*} (\Delta E - F)$$

Donnons à présent les résultats des calculs menés selon ces différentes méthodes.

(2) Caractères des spectres obtenus

On peut, comme précédemment, résoudre approximativement l'équation de dispersion obtenue à partir de la matrice $M(q)$.

. En limite basse fréquence, la raie Mountain de relaxation est plus large que le déplacement Brillouin et a pour demi largeur à mi-hauteur $\frac{1}{\tau_\eta} = \frac{1}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*}$ (terme prépondérant devant Dq^2) et son intensité intégrée est faible.

La raie Rayleigh a pour demi largeur $\frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_P}$.

Les raies Brillouin sont déplacées de $\pm V_0 q$ et ont pour demi largeur

$$\frac{q^2}{2\rho_0} \left[\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* + \rho_0 C_0^2 \tau_\eta (\gamma^* - \gamma) + \frac{\lambda}{C_V} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right]$$

Nous avons vu que cette limite basse fréquence est strictement identique à celle que fournit la théorie phénoménologique de Mountain (M_p). La théorie M_ξ conduirait au même résultat, avec :

$$\tau = \tau_\eta \frac{C_V}{C_V^*}$$

Les intensités intégrées des raies sont également identiques dans les trois théories.

. En limite haute fréquence ($\frac{1}{\tau} \rightarrow 0$), on peut s'attendre à une forte divergence entre les théories du fait de la présence dans la seule théorie TH des termes de diffusion. A haute fréquence, ou encore, ce qui est équivalent dans un gaz, à basse pression, le coefficient de diffusion D , inversement proportionnel à la densité, devient important. Ce n'est pas le cas dans les liquides pour lesquels les théories M_ξ et TH sont équivalentes dans leur domaine de validité ($q\Lambda \ll 1$).

Le tableau 7 nous permet de déterminer immédiatement la limite du spectre TH en haute fréquence car l'énergie interne se découple des autres variables dans cette limite.

- La raie de relaxation a une demi largeur Dq^2 comparable à celle de la raie Rayleigh qui est à présent $\frac{\lambda^* q^2}{\rho_0 C_p^*}$ (en pratique $\frac{\lambda^*}{C_p^*} \# \frac{\lambda}{C_p}$).

- Les raies Brillouin sont déplacées de $\pm V^* q$ et ont pour demi largeur :

$$\frac{q^2}{2\rho_0} \left[\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* + \frac{\lambda^*}{C_V^*} \frac{\gamma^* - 1}{\gamma^*} \right]$$

du fait du découplage, l'intensité Mountain est faible devant celle des autres raies.

Cas où $\Delta < R$ (en fait $\Delta \neq R_y \neq R_y^*$) sinon

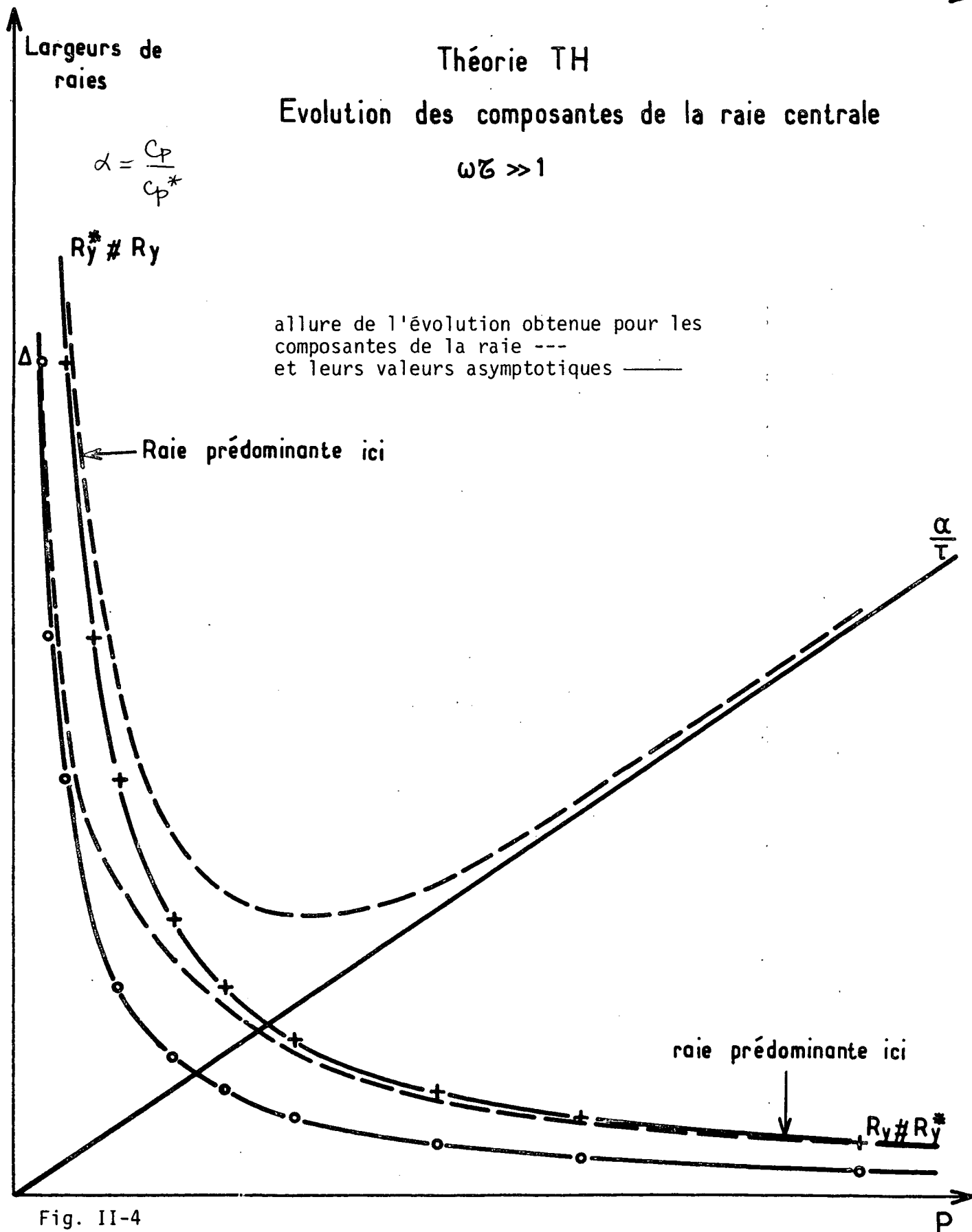
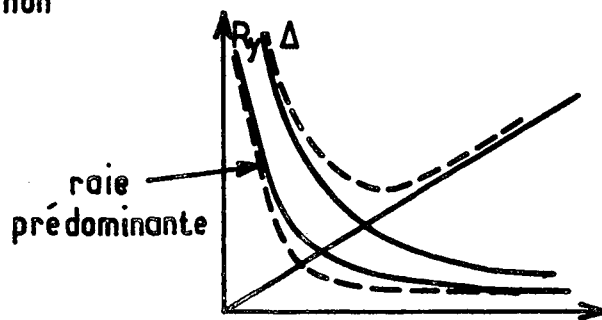
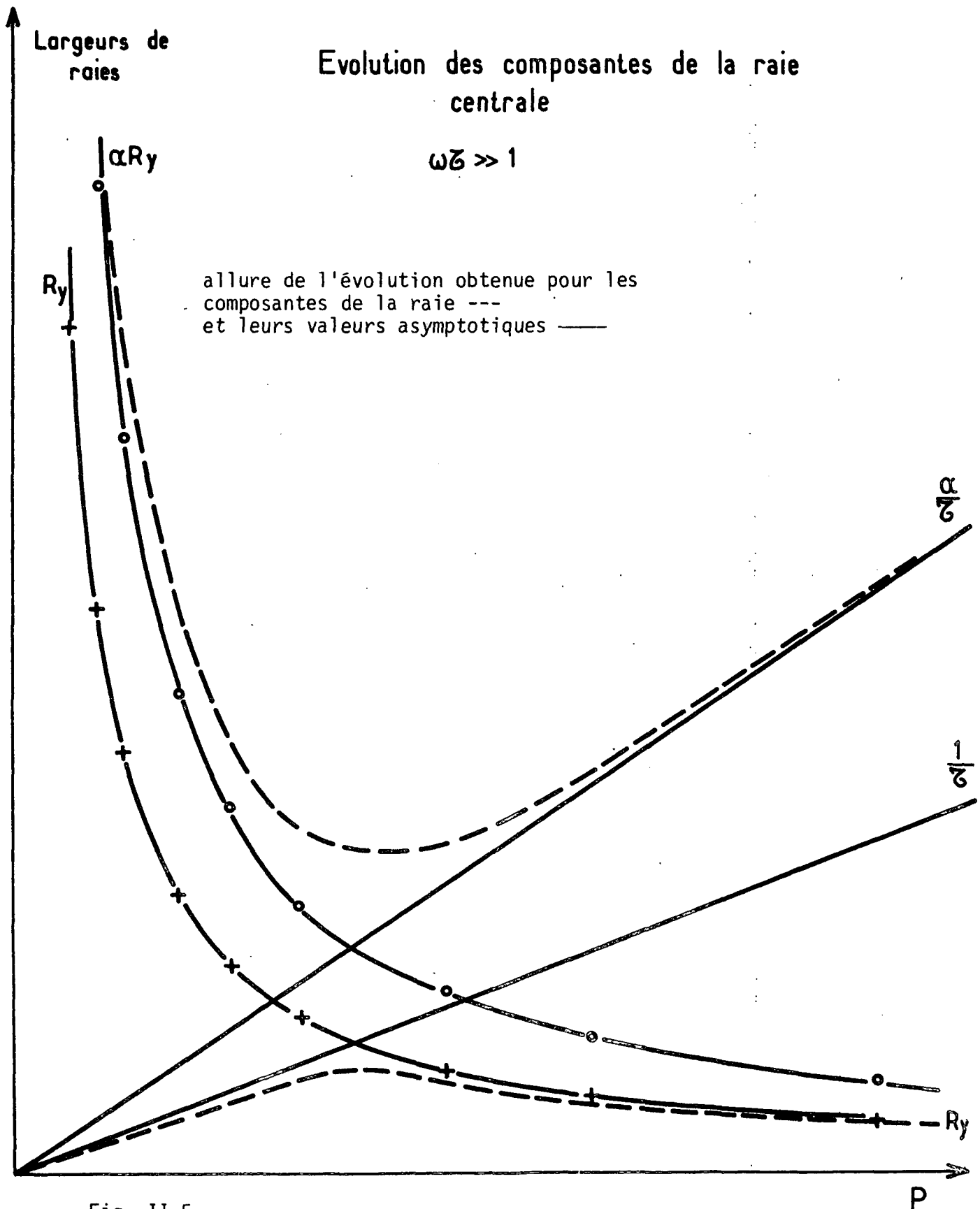


Fig. II-4

Exemple

$$\left. \begin{array}{l} C_p = 4,34R \quad (\gamma = 1,3) \\ C_p^* = 2,5R \quad (\gamma = 1,66) \end{array} \right\} \alpha = \frac{C_p}{C_p^*} = 1,74$$

Théorie $M\xi$



La théorie M ξ conduit dans cette limite à une demi largeur Mountain égale à $1/\tau$ donc très faible. La demi largeur Rayleigh est $\frac{\lambda q^2}{\rho_0 c_p^*}$.

Les raies Brillouin sont déplacées de $\pm V^* q$ et ont pour demi largeur

$$\frac{q^2}{2\rho_0} \left[\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v^* + \frac{\lambda}{c_v^*} \frac{\gamma^* - 1}{\gamma^*} \right]$$

L'intensité Mountain est négligeable.

Mis à part la différence entre λ et λ^* , on peut prévoir que les spectres prévus par ces deux théories différeront peu en limite HF, puisque la raie de relaxation γ est négligeable.

Ces deux théories sont donc bien supérieures à la théorie phénoménologique M_p dont on peut montrer qu'elle est équivalente à la théorie générale de Mountain dans le cas d'une relaxation structurale

La comparaison entre les théories M ξ et TH ne peut être poussée très loin en limite haute fréquence car on se trouve rapidement dans le domaine où $q\Lambda \sim 1$.

Plus intéressante est la zone où les racines Rayleigh et Mountain deviennent du même ordre de grandeur et se couplent fortement dans l'équation de dispersion. Les figures 4 et 5 représentent l'évolution des largeurs Rayleigh et Mountain dont les intensités intégrées sont alors comparables. (Cette zone est entièrement située en limite haute fréquence vis-à-vis de la relaxation de la vitesse du son. Aussi les figures 4 et 5 ne sont-elles pas comparables à la figure 3).

Nous avons réussi à analyser expérimentalement la structure de la raie centrale dans la zone du couplage. Elle s'est avérée en parfait accord avec les prévisions de la théorie TH tant pour les largeurs de raies que pour les intensités intégrées.

La théorie $M \xi$ ne rend compte correctement d'aucun de ces paramètres, ce qui confirme l'importance du processus diffusif introduit par Desai.

Nous disposons donc d'une théorie hydrodynamique de la relaxation valable dans le cas où $Z \gg 1$. Deux problèmes restent à résoudre : l'extension de cette théorie au domaine cinétique, et le traitement des relaxations plus rapides ($Z \gtrsim 1$).

La théorie des modèles dont nous parlerons plus loin résout parfaitement le premier problème. Quant au second, nous allons l'explicitier quelque peu.

(3) Cas où $Z \gtrsim 1$

Le cas où $Z \gtrsim 1$ est fréquent pour la relaxation de rotation. Si nous nous reportons aux hypothèses de base de la théorie TH, nous constatons que des difficultés se présentent. En effet, l'énergie interne de rotation n'est pas une variable lente devant les variables translationnelles, et du reste la notion même d'énergie interne de rotation n'a pas de sens puisqu'à l'échelle de τ_c les niveaux de rotation ne sont pas thermalisés entre eux. Nous avons déjà rencontré ce problème lors du calcul de la conductivité thermique λ dont les contributions translationnelle et rotationnelle, non seulement ne sont pas calculables, mais encore ne se découplent pas (A.V).

On ne peut alors que tester expérimentalement la théorie, afin de déterminer ses performances. Ce test est limité au domaine de validité des théories hydrodynamiques ($q\Lambda \ll 1$) donc ne couvre que la partie basse et moyenne fréquence de la relaxation.

En limite basse fréquence, nous avons vu que c'est le terme de viscosité de volume η_v qui détermine les caractères des spectres. Or l'expression de η_v ne dépend pas de l'ordre de grandeur de Z , comme nous l'avons indiqué dans l'appendice.

Ceci laisse bien augurer des performances de la théorie TH même pour des valeurs relativement faibles de Z_{rot} , la limitation $q\Lambda \gtrsim 1$ intervenant avant la zone critique de relaxation.

III. Théorie des modèles

Dans le domaine non hydrodynamique, la théorie TH doit être relayée par la théorie des modèles de Boley, Desai et Tenti (théorie BDT), généralisation aux gaz polyatomiques des théories déjà présentées. La formulation la plus ancienne de la théorie BDT (1972) comporte 7 moments et sera notée BDT7 (⁴⁴) Elle a été modifiée en 1974 par la théorie BDT6 qui comporte 6 moments (³⁴) .

Nous allons en indiquer le principe, sans revenir sur les points déjà développés.

1.) Linéarisation de l'équation de Boltzmann pour les gaz polyatomiques

La forme linéarisée de l'équation de Boltzmann généralisée, au second membre de laquelle on prend en compte des collisions inélastiques, a été obtenue par Wang Chang et Uhlenbeck (⁴⁵) . Les différents états dans lesquels peut se trouver une molécule donnée sont caractérisés par leur énergie interne E_i . On écrit alors pour le gaz les équations d'un mélange en réaction, dont chaque composant est l'ensemble des molécules situées dans un état d'énergie donné.

Le principe de cette description scalaire n'est pas valable lorsque les niveaux d'énergie sont dégénérés, ce qui est le cas de la rotation. Chaque niveau d'énergie de rotation est composé d'un ensemble de sous-niveaux ne différant que par l'orientation de la molécule, entre lesquels peuvent s'effectuer des transitions sous l'effet de collisions "désorientantes". (En termes de mécanique quantique, chaque niveau J est composé de $2J+1$ sous-niveaux m de même énergie en l'absence de champ extérieur, donc $2J+1$ fois dégénéré). Les corrélations existant, du fait de ces collisions désorientantes, entre les divers états d'orientation se manifestent dans des phénomènes non scalaires tels que la diffusion Rayleigh dépolarisée ou l'effet Senftleben - Beenakker. Elles sont

prises en compte dans l'équation plus récente de Waldmann et Snider ⁽⁴⁶⁾, sur laquelle vient d'être développée une théorie des modèles. Pour ce qui est des phénomènes scalaires, qui interviennent seuls dans les études de diffusion polarisée, on a montré ⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾ l'équivalence des équations de Waldmann - Snider et Wang Chang et Uhlenbeck, ce qui nous autorise à user de la formulation la plus simple, celle de Wang Chang et Uhlenbeck, dont nous allons poursuivre l'exposé.

Pour chaque état d'énergie E_i , on introduit la fonction de distribution $f_i(\vec{r}, \vec{v}, t)$ et la déviation $h_i(\vec{r}, \vec{v}, t)$ à l'équilibre absolu :

$$f_i(\vec{r}, \vec{v}, t) = x_i f_0(v) [1 + h_i(\vec{r}, \vec{v}, t)]$$

$f_0(v)$ est la distribution d'équilibre :

$$f_0(v) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT_0}}$$

n_0 la densité moyenne de particules ($n_0 = \frac{\rho_0}{m}$)

x_i la fraction moyenne de molécules dans l'état i d'énergie E_i

$$x_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT_0}} \quad Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT_0}}$$

L'équation linéarisée s'écrit alors, pour l'état i :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) h_i = \sum_{j,k,\ell} x_j \int d^3\vec{v}_1 f_0(v_1) \int d\Omega g I_{ij}^{k\ell}(g, \theta) \left[h_k(\vec{v}') + h_\ell(\vec{v}'_1) - h_i(\vec{v}) - h_j(\vec{v}_1) \right]$$

La section efficace de collision $I_{ij}^{k\ell}$ correspond à l'évènement :

$$\begin{cases} i \rightarrow k \\ j \rightarrow \ell \end{cases}$$

On dira que la collision est élastique lorsque l'état des molécules n'est pas modifié :

$$\begin{cases} i \rightarrow i \\ j \rightarrow j \end{cases}$$

(le qualificatif d'élastique ne s'applique pas aux collisions "résonnantes"

$\begin{matrix} i \rightarrow j \\ j \rightarrow i \end{matrix}$ pour lesquelles il y a conservation des deux termes de l'énergie séparément)

Soit N le nombre des états d'énergie interne. On notera h le vecteur colonne dont les N composantes sont les quantités h_i . L'opérateur de collision, que nous noterons \mathcal{J} , est alors matriciel, de dimension $N \times N$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) h = \mathcal{J} h$$

Il est constitué d'une partie inélastique \mathcal{J}'' et d'une partie élastique \mathcal{J}'

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}' + \mathcal{J}''$$

$$(\mathcal{J}' h)_i = \sum_j x_j \int d^3 \vec{v}_1 f_0(v_1) \int d\Omega g I_{ij}^{ij}(g, \theta) \left[h_i(\vec{v}') + h_j(\vec{v}'_1) - h_i(\vec{v}) - h_j(\vec{v}_1) \right]$$

La théorie de l'opérateur \mathcal{J}' a été établie par Wang Chang et Uhlenbeck dans le cas où le potentiel d'interaction, identique pour toutes les paires de molécules, est un potentiel de Maxwell :

$$g I_{ij}^{ij}(g, \theta) = \sqrt{\frac{2K}{m}} F(\theta)$$

Du fait de la présence de deux types de molécules au second membre de l'équation, les résultats obtenus pour l'opérateur J du gaz monoatomique ne sont pas immédiatement transposables. Wang Chang et Uhlenbeck ont introduit les opérateurs partiels L_1 et L_2 ($L_1 + L_2 = J$) qui sont des opérateurs scalaires

$$L_1 h_i(\vec{v}) = \int d^3\vec{v}_1 f_0(v_1) \int d\Omega g I(g, \theta) \left[h_i(\vec{v}') - h_i(\vec{v}) \right]$$

↑
se rapporte à la molécule de référence,
qui subit la collision

$$L_2 h_i(\vec{v}) = \int d^3\vec{v}_1 f_0(v_1) \int d\Omega g I(g, \theta) \left[h_i(\vec{v}'_1) - h_i(\vec{v}_1) \right]$$

↑
se rapporte aux molécules heurtant la molécule
de référence, dont on a à calculer la contribution
totale

Les fonctions propres de L_1 et L_2 sont les mêmes que celles de J mais avec des valeurs propres différentes :

$$\left. \begin{array}{l} L_1 \rightarrow \text{valeur propre } \mu_{r\ell} \\ L_2 \rightarrow \text{valeur propre } \nu_{r\ell} \end{array} \right\} J \text{ valeur propre } \lambda_{r\ell} = \mu_{r\ell} + \nu_{r\ell}$$

pour la fonction propre $\psi_{r\ell m}$ de J définie plus haut. On peut alors écrire $(\mathcal{J}'h)_i$ sous la forme :

$$(\mathcal{J}'h)_i = \sqrt{\frac{2K}{m}} \sum_S \psi_S \sum_j \mathcal{M}_{ij}^S \int d^3\vec{v}' f_0(v') \psi_S^*(v') h_j(v')$$

$$s \equiv (r, \ell, m)$$

en introduisant les matrices $N \times N$:

$$\mathcal{M}^S = \begin{pmatrix} x_1 \nu_S + \mu_S & x_2 \nu_S & \dots \\ x_1 \nu_S & x_2 \nu_S + \mu_S & \dots \\ x_1 \nu_S & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de la matrice \mathcal{M}^S sont λ_S et $N-1$ fois μ_S . On met en évidence :

- λ_S lorsqu'on effectue la somme des colonnes. Elle est donc associée au vecteur propre $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} = V_0$

- μ_S lorsqu'on remarque que pour $\mu_S = 0$ toutes les colonnes deviennent proportionnelles (et toutes les lignes identiques). Du fait de la dégénérescence, toute base de $N-1$ vecteurs V_p du sous-espace orthogonal au vecteur V_0 peut être prise comme base de vecteurs propres ($N > p > 0$) associée à μ_S .

Ceci permet de déterminer les fonctions propres de l'opérateur matriciel \mathcal{J}' . Ce sont :

$$\phi_{S0} = \psi_S V_0 = \begin{pmatrix} \psi_S \\ \psi_S \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{associées aux valeurs propres } \lambda_S \text{ identiques à celles de } J$$

$$\phi_{Sp} = \psi_S V_p \quad \text{associées aux valeurs propres } \mu_S \text{ de l'opérateur partiel } L_1$$

$N > p > 0$

On constate donc que les résultats sont différents selon que les niveaux internes apparaissent tous de façon identique (V_0) ou non (V_p). On peut remarquer en effet que chacun des vecteurs :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \end{pmatrix} \quad \text{etc... (ne sont pas fonctions propres de } \mathcal{J}' \text{)}$$

correspond au peuplement d'un niveau interne donné.

D'autre part, quel que soit V_p , c'est-à-dire quelle que soit la combinaison choisie pour la contribution des divers niveaux, la valeur propre associée est toujours la même, soit μ_S .

De l'opérateur inélastique \mathcal{J}'' , on ne connaît que les fonctions propres associées aux grandeurs conservées lors des collisions, nombre de particules, impulsion, énergie totale. Elles peuvent s'écrire, selon la notation précédente :

$$\phi_{000,0} = \psi_{000} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} = \pi^{-3/4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\phi_{010,0} = \psi_{010} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} = \sqrt{2} \pi^{-3/4} c_z \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \left. \begin{array}{l} \text{et de même} \\ \phi_{011,0} \\ \phi_{01-1,0} \end{array} \right\}$$

avec comme précédemment $\vec{c} = \vec{v} \sqrt{\frac{m}{2kT_0}}$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2} + \mathcal{E}_I}} \left[-\sqrt{\frac{3}{2}} \phi_{100,0} + \sqrt{\mathcal{E}_I} \phi_{000,1} \right]$$

$$\phi_{100,0} = \sqrt{\frac{2}{3}} \pi^{-3/4} \left(\frac{3}{2} - c^2 \right) \rightarrow \text{énergie de translation } (C_V = \frac{3}{2} R)$$

$$\phi_{000,1} = \pi^{-3/4} \begin{pmatrix} \epsilon_1 - \langle \epsilon \rangle \\ \epsilon_2 - \langle \epsilon \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \rightarrow \text{énergie interne (voir plus bas l'expression de } \tau_{\text{int}})$$

$$C_{\text{int}} = \mathcal{E}_I R$$

avec
$$\begin{cases} \epsilon_i = \frac{E_i}{kT} & \langle \epsilon \rangle = \sum x_i \epsilon_i \\ \mathcal{E}_I = \sum x_i (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle)^2 \end{cases}$$

Chacune des fonctions propres de \mathcal{J}'' que nous venons d'écrire est également fonction propre de \mathcal{J}' , ce qui va simplifier l'expression de \mathcal{J} et également son approximation par la méthode des modèles.

Les autres fonctions propres de \mathcal{J}'' dépendent du potentiel inélastique choisi et en général ne sont pas calculables. Aussi choisit-on d'exprimer \mathcal{J}'' sur la base de fonctions propres choisie pour \mathcal{J}' . Sur cette base, l'opérateur \mathcal{J}'' n'est pas diagonal.

Pour obtenir un modèle correct de l'opérateur \mathcal{J} , il nous faut conclure quelles sont les fonctions propres de \mathcal{J}' dont les moments associés présentent le plus d'importance.

Les moments significatifs sont : (ici en notation sans dimension)

- les fluctuations des populations de chaque niveau

$$n_0 x_i \underline{v_i(\vec{r}, t)} = n_0 x_i \int f_0(v) h_i d^3\vec{v}$$

et leur somme $n_0 \underline{v}$

- la vitesse moyenne u_0

$$\sqrt{\frac{kT_0}{m}} \underline{u_0(\vec{r}, t)} = \sum x_i \int f_0(v) h_i \vec{v} d^3\vec{v}$$

- la fluctuation de la température de translation τ_{tr}

$$T_0 \underline{\tau_{tr}(\vec{r}, t)} = \sum x_i \int d^3\vec{v} f_0(v) h_i \left(\frac{mv^2}{3k} - T_0 \right)$$

- la fluctuation de la température interne

$$T_0 \underline{\tau_{int}(\vec{r}, t)} = \frac{1}{k \mathcal{C}_I} \sum x_i \int d^3\vec{v} f_0(v) h_i (E_i - \langle E \rangle)$$

où $k \mathcal{C}_I$, chaleur spécifique interne par molécule, a été définie plus haut. \mathcal{C}_I est sans dimension.

- la fluctuation de la température totale

$$T_0 \underline{\tau(\vec{r}, t)} = \frac{T_0}{\frac{3}{2} + \mathcal{C}_I} \left[\frac{3}{2} \tau_{tr} + \mathcal{C}_I \tau_{int} \right]$$

On peut également considérer la fluctuation du tenseur des pressions

$$n_0 k T_0 \pi_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = n_0 m \sum x_i \int d^3\vec{v} f_0(v) (v_\alpha v_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} v^2) h_i$$

et les contributions translationnelle et interne au flux de chaleur

$$n_0 k T_0 \sqrt{\frac{k T_0}{m}} \vec{q}_{tr}(\vec{r}, t) = n_0 \sum x_i \int d^3\vec{v} f_0(v) \left(\frac{m v^2}{2} - \frac{5 k T_0}{2} \right) \vec{v} h_i$$

$$n_0 k T_0 \sqrt{\frac{k T_0}{m}} \vec{q}_{int}(\vec{r}, t) = n_0 \sum x_i \int d^3\vec{v} f_0(v) (E_i - \langle E \rangle) \vec{v} h_i$$

Voyons à présent quels modèles ont été conçus à partir de ces considérations.

2.) Modèles pour les gaz polyatomiques

Deux modèles ont été construits successivement pour la description des gaz polyatomiques.

La théorie à 7 moments (BDT7) est l'extension aux gaz polyatomiques du modèle 3P du gaz monoatomique.

La théorie BDT6, plus récente, comporte 6 moments et est l'extension simplifiée aux gaz polyatomiques du modèle 3E. Ce dernier modèle présente, par rapport au précédent, le même type de supériorité que le modèle 3E sur le modèle 3P.

a. modèle à 7 moments

→ l'opérateur \mathcal{J}' est approché par K'_7 tel que

$$\sqrt{\frac{m}{2K}} [K'_7 h]_i = -\lambda_{03} \left[v_i + \vec{c} \cdot \vec{u}_0 + \left(\frac{c^2}{2} - \frac{3}{2} \right) \tau_{tr} \right]$$

↑
termes conservés lors d'une collision élastique

+ .../...

$$+ (\lambda_{11} - \lambda_{03}) \frac{1}{5} (c^2 - 5) \vec{c} \cdot \vec{q}_{tr} + (\mu_{01} - \lambda_{03}) \left[\frac{\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle}{\mathcal{E}_I} \right] \vec{c} \cdot \vec{q}_{int}$$

↑
flux de chaleur translationnel;
fait intervenir $\phi_{11m,0}$

↑
flux de chaleur interne; fait intervenir
 $\phi_{01m,1}$ donc la valeur propre est μ_{01}

$$+ (\lambda_{02} - \lambda_{03}) \frac{1}{2} (c_\alpha c_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} c^2) \pi_{\alpha\beta} + \lambda_{03} h_i$$

↑
associé au tenseur des pressions;
fait intervenir $\phi_{020,0}$

→ l'opérateur \mathcal{J}'' n'est pas diagonal sur les fonctions propres de \mathcal{J}' .
Son expression générale

$$\mathcal{J}'' h = \sum_{\substack{S_n \\ S'_n}} \phi_{S_n} \underbrace{(\phi_{S_n}, \mathcal{J}'' \phi_{S'_n})}_{\mathcal{J}''_{r'l'n'}} (\phi_{S'_n}, h)$$

peut être approchée en posant $(\phi_{S_n}, \mathcal{J}'' \phi_{S'_n}) \propto \delta_{SS'} \delta_{nn'}$ au-delà d'un certain rang. En pratique, on ne retiendra de \mathcal{J}'' que ses composantes sur les fonctions propres de \mathcal{J}' figurant dans K' , afin d'obtenir une approximation de même ordre sur \mathcal{J}' et \mathcal{J}'' .

$$\text{Posant } \mathcal{J}''_{rln} = \mathcal{J}''_{rln}$$

$$\text{et } \mathcal{J}''_{r'l'n'} = \frac{1}{2l+1} \sum_m (\phi_{rlm,n}, \mathcal{J}'' \phi_{r'lm,n'})$$

(élément non diagonal),

on obtient finalement le modèle proposé tout d'abord par Hanson et Morse (49) :

$$\begin{aligned}
(K''h)_i &= -\mathcal{J}''_{030} \left[v + \vec{c} \cdot \vec{u}_0 + \left(\frac{c^2}{2} - \frac{3}{2} + \epsilon_i - \langle \epsilon \rangle \right) \tau \right] \\
&\quad \uparrow \\
&\quad \text{termes conservés lors d'une collision} \\
&+ \left(\mathcal{J}''_{100} - \frac{\mathcal{E}_I}{\frac{3}{2} + \mathcal{E}_I} \mathcal{J}''_{030} \right) \left[\frac{c^2}{2} - \frac{3}{2} - \frac{3}{2 \mathcal{E}_I} (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle) \right] (\tau_{tr} - \tau_{int}) \\
&\quad \uparrow \\
&\quad \text{relaxation} \\
&+ \left(\mathcal{J}''_{011} - \mathcal{J}''_{030} \right) \frac{\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle}{\mathcal{E}_I} \vec{c} \cdot \vec{q}_{int} + \left(\mathcal{J}''_{110} - \mathcal{J}''_{030} \right) \frac{1}{5} (c^2 - 5) \vec{c} \cdot \vec{q}_{tr} \\
&\quad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\
&\quad \text{flux de chaleur interne} \qquad \qquad \text{flux de chaleur translationnel} \\
&- \mathcal{J}''_{011} \sqrt{\frac{2}{5 \mathcal{E}_I}} \left[(\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle) \vec{c} \cdot \vec{q}_{tr} + \frac{1}{2} (c^2 - 5) \vec{c} \cdot \vec{q}_{int} \right] \\
&\quad \uparrow \\
&\quad \text{termes croisés du flux de chaleur} \\
&\quad \text{(voir app. V)} \\
&+ \left(\mathcal{J}''_{020} - \mathcal{J}''_{030} \right) \frac{1}{2} (c_\alpha c_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} c^2) \cdot \pi_{\alpha\beta} + \mathcal{J}''_{030} h_i \\
&\quad \uparrow \\
&\quad \text{tenseur des contraintes}
\end{aligned}$$

Remarquant que, dans \mathcal{J}' , les valeurs propres sont simplement :

$$\begin{aligned}
\lambda_{rl} &= \mathcal{J}'_{rl0} \\
\mu_{rl} &= \mathcal{J}'_{rl1}
\end{aligned}$$

on peut grouper K' et K'' en un seul opérateur K où apparaîtront les grandeurs globales :

$$\mathcal{J}^{rln}_{r'l'n'} = \mathcal{J}'^{rln}_{r'l'n'} + \mathcal{J}''^{rln}_{r'l'n'}$$

La connaissance des coefficients de transport expérimentaux du gaz permet, selon le procédé habituel exposé dans l'appendice V, de déterminer l'ensemble des éléments de matrice de l'opérateur K total sans hypothèse sur le temps caractéristique de la relaxation.

La théorie sans paramètre obtenue n'est donc pas a priori limitée aux grandes valeurs du nombre Z caractérisant la relaxation.

Cette théorie présente les mêmes faiblesses que la théorie 3P. Aussi, sur la base de l'étude des gaz monoatomiques, a-t-on cherché à prendre pour départ la théorie 3E. Cependant, la prise en compte de la fonction propre $\phi_{200,0}$ dont la contribution ne peut s'exprimer en termes de grandeurs physiques mesurables, n'a pas été possible. Cette fonction propre a en effet pour expression :

$$\phi_{200,0} = \psi_{200} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

avec $\psi_{200} = \sqrt{\frac{2}{15}} \pi^{-3/4} (\frac{15}{4} - 5c^2 + c^4)$ expression dont le moment n'a pas d'interprétation physique simple. Les éléments de matrice de $\phi_{200,0}$ ne sont alors pas calculables, mis à part \mathcal{J}'_{200} qui est lié à la conductivité thermique. Le modèle finalement retenu est un modèle à 6 moments, qui s'écrit :

b. modèle à 6 moments

$$\begin{aligned} [K_6h]_i &= -\mathcal{J}'_{020} v_i - \mathcal{J}''_{020} v - \mathcal{J}_{020} \left[\vec{c} \cdot \vec{u}_0 + \left(\frac{c^2}{2} - \frac{3}{2} \right) \tau_{tr} \right] \\ &- \mathcal{J}''_{020} (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle) \tau_{int} + \mathcal{J}_{100} \left[\frac{c^2}{2} - \frac{3}{2} - \frac{3}{2 \mathcal{E}_I} (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle) \right] (\tau_{tr} - \tau_{int}) \\ &+ (\mathcal{J}_{110} - \mathcal{J}_{020}) \frac{1}{5} (c^2 - 5) \vec{c} \cdot \vec{q}_{tr} + (\mathcal{J}_{011} - \mathcal{J}_{020}) \frac{\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle}{\mathcal{E}_I} \vec{c} \cdot \vec{q}_{int} \\ &- \mathcal{J}_{011}^{110} \sqrt{\frac{2}{5 \mathcal{E}_I}} \left[(\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle) \vec{c} \cdot \vec{q}_{tr} + \frac{1}{2} (c^2 - 5) \vec{c} \cdot \vec{q}_{int} \right] + \mathcal{J}_{020} h_i \end{aligned}$$

Dans cette expression, on reconnaît l'ensemble des contributions précédentes, excepté le terme dans lequel intervient le tenseur des contraintes.

On a bien entendu

$$\mathcal{J}_{020} = \mathcal{J}'_{020} + \mathcal{J}''_{020}$$

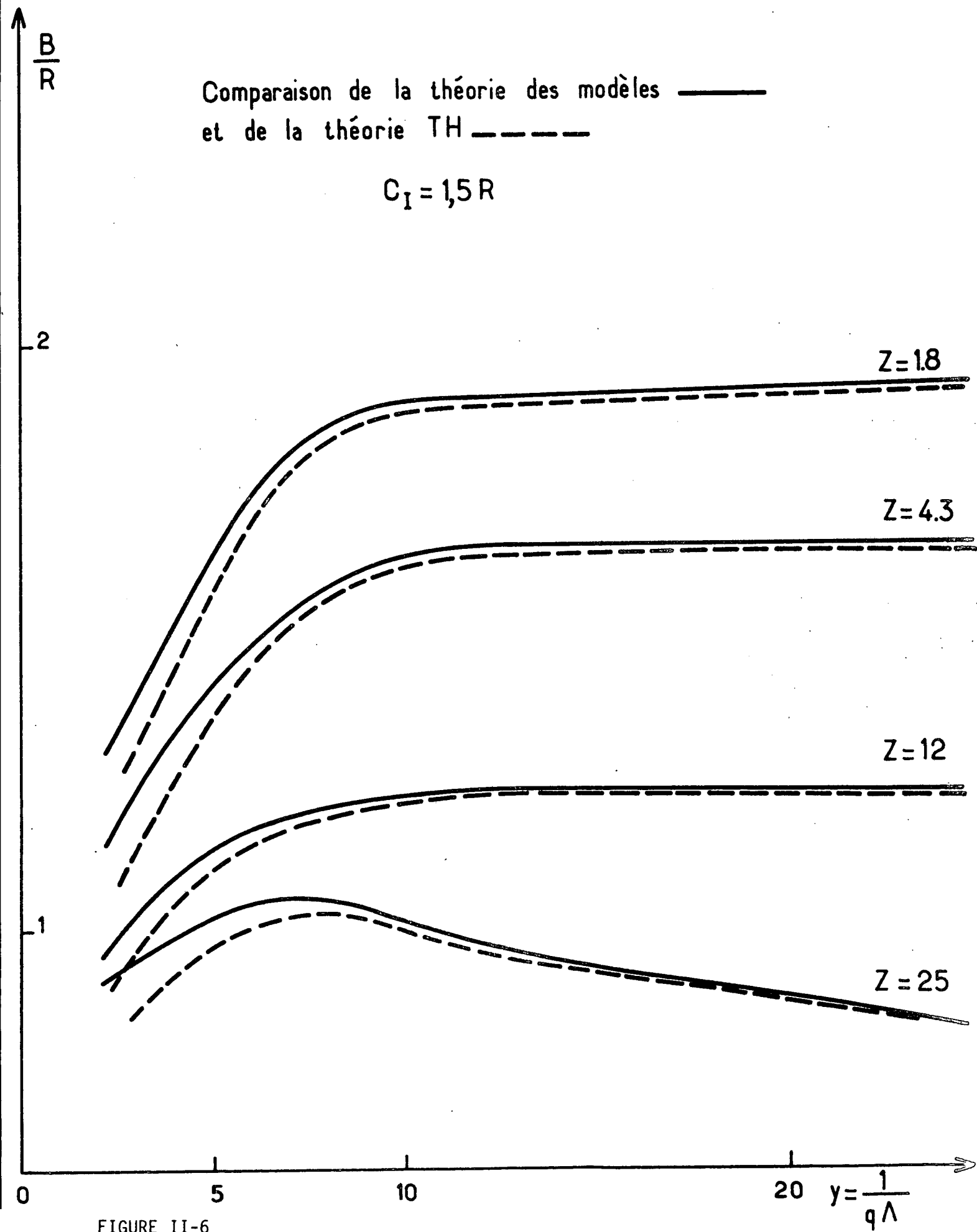


FIGURE II-6

Là encore, tous les éléments de matrice peuvent être exprimés en fonction de grandeurs mesurables, ce qui conduit à une théorie sans paramètre ajustable. On constate qu'elle est supérieure à la théorie à 7 moments aux points où la théorie 3E se distingue de la théorie 3P (ce qui n'était pas évident a priori, puisque ϕ_{20} n'a pas été traitée exactement)

3.) Résultats obtenus et discussions

Jusqu'à présent, la théorie à 6 moments est en excellent accord avec l'ensemble des déterminations expérimentales dans le domaine où les corrections de non idéalité du gaz sont négligeables, ce qui constitue une limitation assez sévère. Pour l'instant, seuls ont été étudiés l'hydrogène et ses isotopes d'une part, le méthane d'autre part. La relaxation rotationnelle est lente dans ces gaz ($Z \gtrsim 9$), aussi le test n'est-il pas très sensible. La figure 6 représente le rapport B/R calculé par la théorie des modèles d'une part, par la théorie TH d'autre part pour un gaz théorique parfait en fonction du paramètre $y \sim \frac{1}{q\Lambda}$ pour différentes valeurs de Z.

On vérifie bien que ces deux théories sont équivalentes dans le domaine hydrodynamique. L'écart qu'elles présentent dans le domaine intermédiaire ne dépend pratiquement pas de la valeur de Z : on peut donc l'attribuer au traitement incorrect de la translation par la théorie TH. Comme nous l'avions prévu, la valeur erronée de λ^* dans cette dernière théorie n'a pas de conséquences visibles.

Lorsque la pression diminue et que l'on s'approche du domaine cinétique, l'influence de Z sur le spectre diminue et la limite cinétique de la théorie des modèles (seule utilisable alors) est identique à celle du gaz monoatomique. Ainsi, pour $y = 0,6$ l'écart maximal mesuré sur les spectres obtenus pour $Z = 1,7$ et $Z = 250$ est-il seulement de 5×10^{-2} . Pour $y = 0,3$, il tombe à $1,5 \times 10^{-2}$. Ce comportement est prévisible puisque dans ce domaine l'influence des collisions diminue.

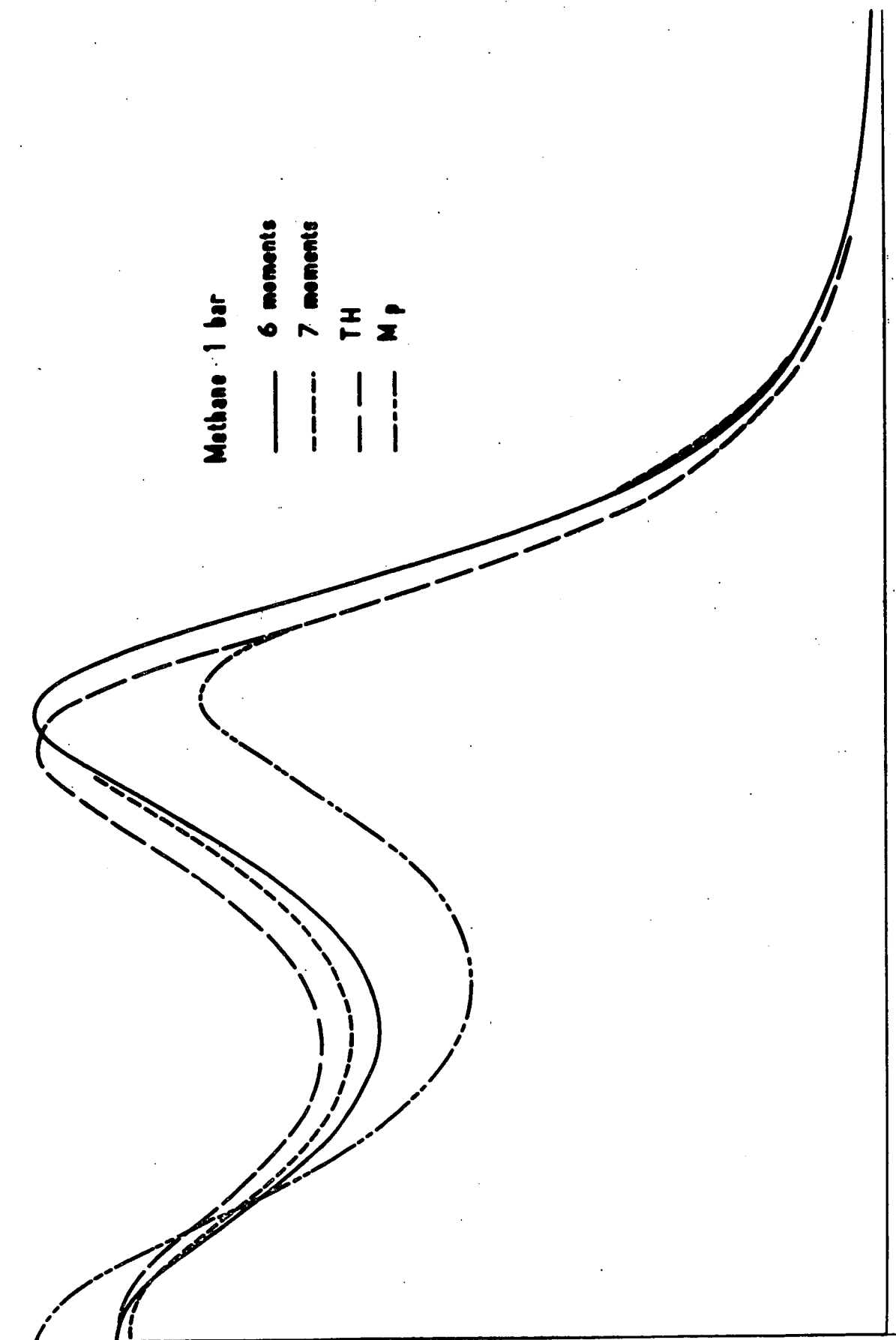


Fig. II-7 Spectre calculé pour le gaz parfait à l'aide des diverses théories

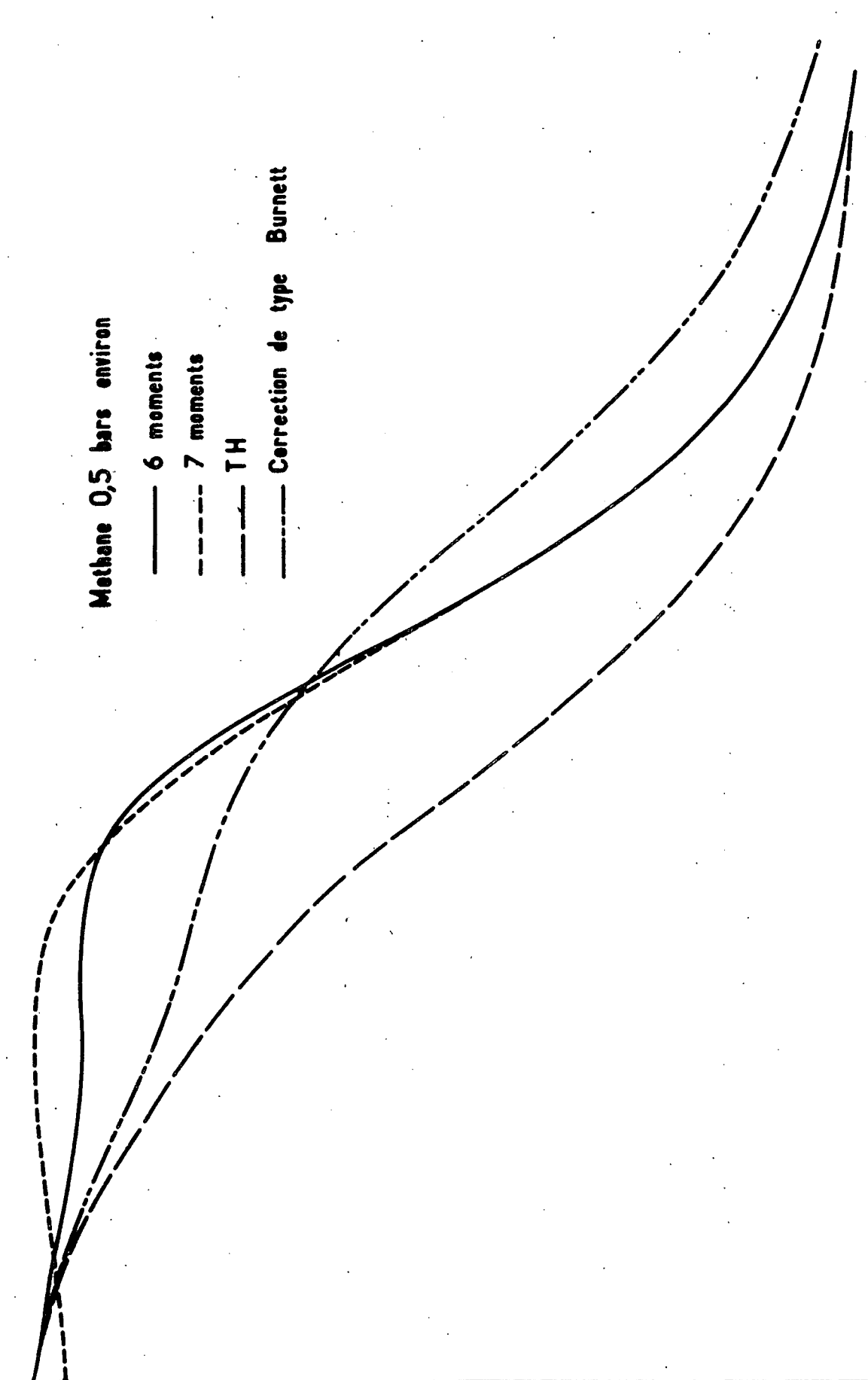


Fig. II-8 Spectre calculé pour le gaz parfait à l'aide des diverses théories

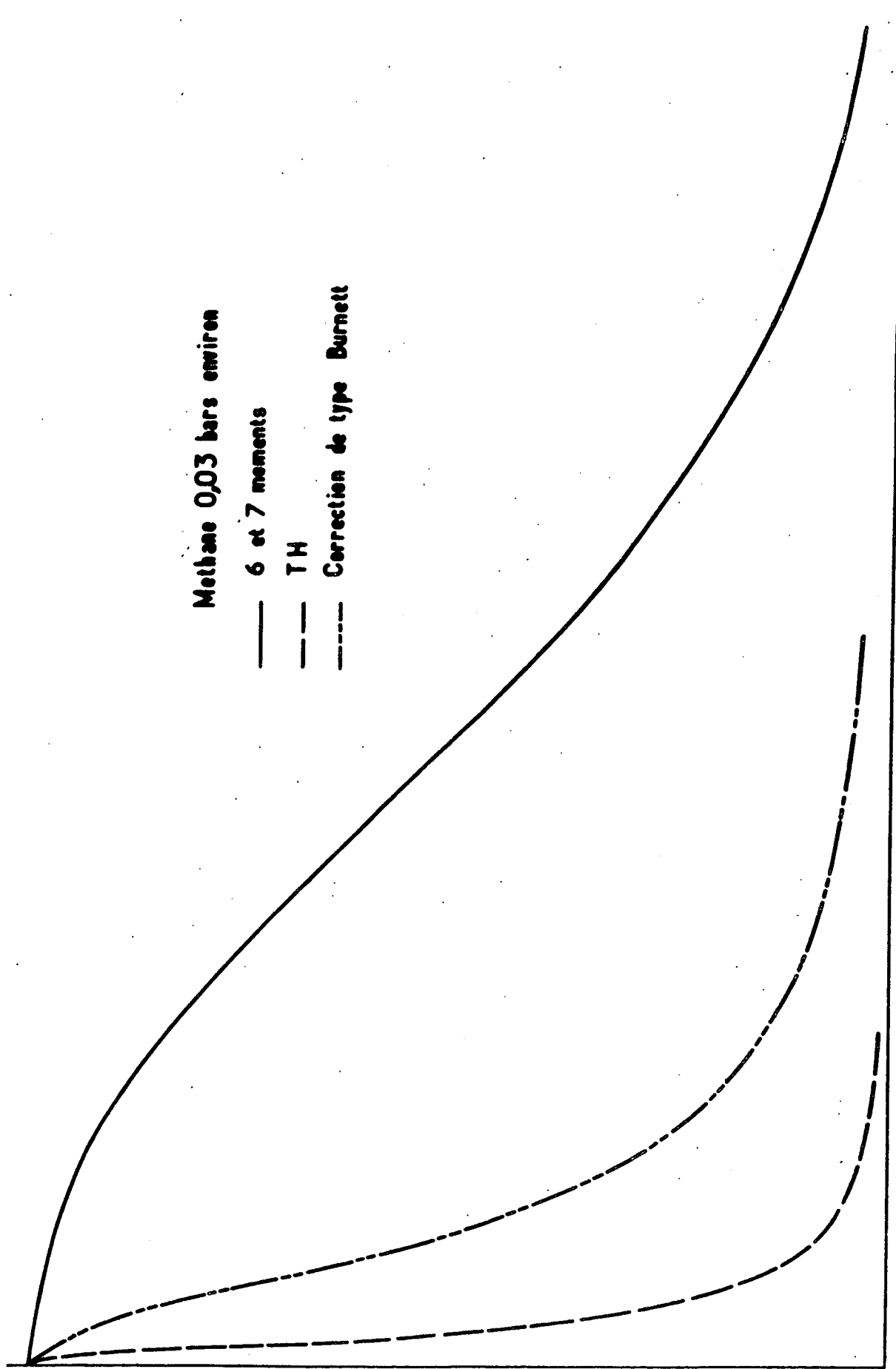


Fig. II-9 Spectre calculé pour le gaz parfait à l'aide des diverses théories

Aussi peut-on considérer actuellement que les tests expérimentaux de la théorie des modèles ont surtout confirmé la bonne qualité de la description translationnelle du gaz. La supériorité de cette théorie sur la théorie TH par exemple en ce qui concerne le traitement de la relaxation n'a pas été mise en évidence pour l'instant. L'expérience doit être envisagée sur des gaz pour lesquels Z_{rot} est faible (CO_2 , SF_6) et dans lesquels par conséquent l'expression de la conductivité thermique ne se découple pas en ses contributions translationnelle et interne. Le nombre de moments pris en compte est-il suffisant dans le domaine où les temps caractéristiques de la translation et de la relaxation sont du même ordre et où la notion même de température interne cesse d'être valable ? L'expérience devra déterminer la précision atteinte par cette méthode d'interpolation dont les limites sont exactes.

Les trois figures qui suivent illustrent le comportement prévu dans le méthane ($Z = 9$) par diverses théories lorsque la pression diminue. Chacune des courbes est normalisée à son maximum. A un bar ($\gamma = 3,5$) la différence entre les théories à 6 et 7 moments est sensible. La théorie TH diffère des précédentes par la position de la raie Brillouin. La théorie M_p prévoit une raie centrale trop haute due à la relaxation comme nous l'avons indiqué.

Aux pressions supérieures, toutes ces théories se confondent rapidement. En revanche, à pression plus basse, les divergences s'accroissent. A 0,5 bar ($\gamma = 1,7$) la différence entre les théories à 6 et 7 moments est maximale. La théorie TH prévoit un spectre beaucoup trop étroit qui se rapproche de la réalité lorsqu'on y introduit des corrections de type Burnett. Cependant, aux pressions plus faibles (0,03 bar), celles-ci sont impuissantes à rendre compte du spectre, bien décrit par les théories des moments désormais confondues. La théorie M_p est totalement inacceptable.

Dans tous les cas, c'est l'expérience qui détermine le domaine de validité des théories disponibles. Aussi allons-nous à présent nous tourner vers la partie expérimentale de ce travail.

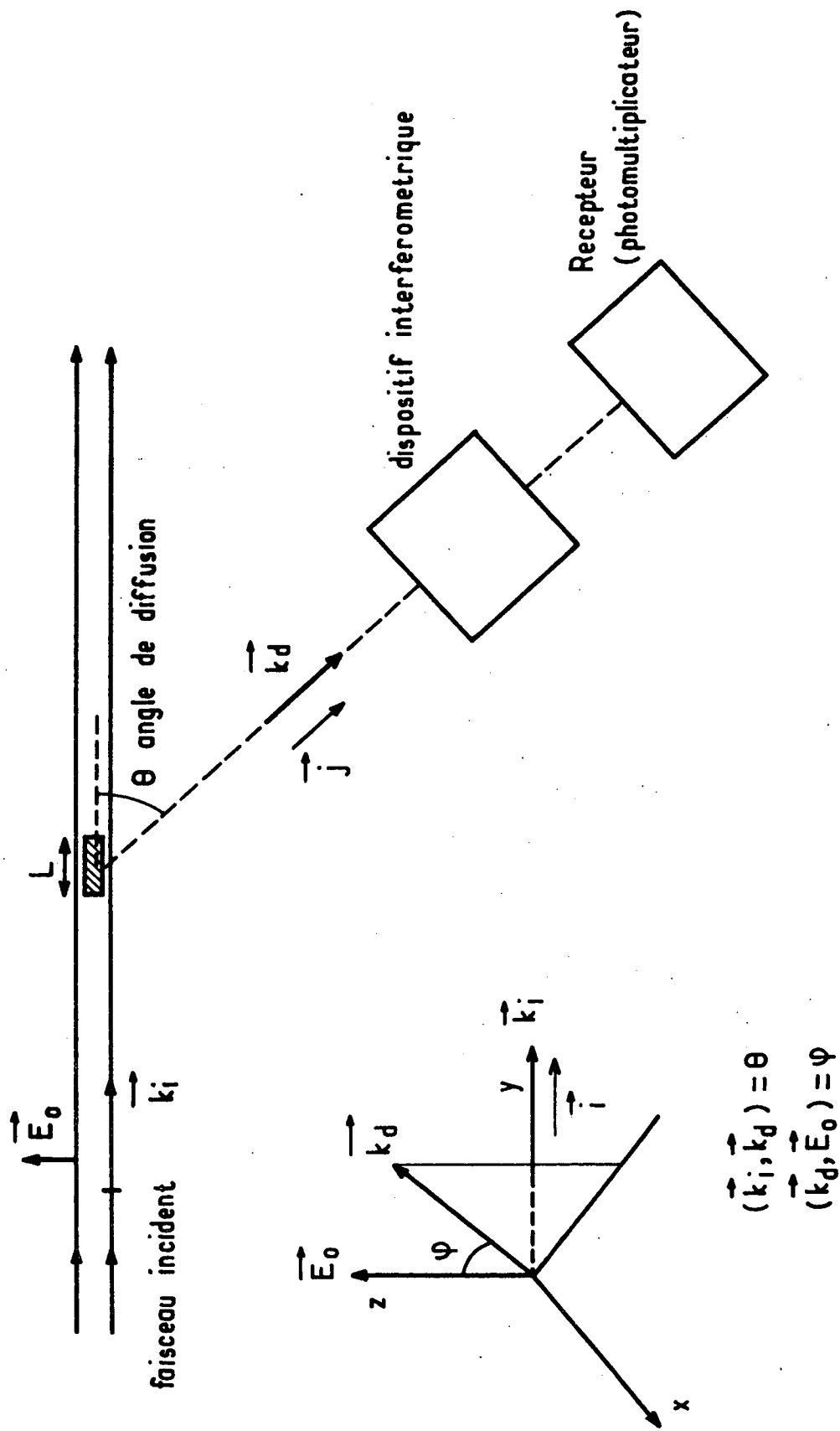


Fig. III-1

Montage de diffusion de la Lumière

CHAPITRE III

- MONTAGE EXPERIMENTAL -

Le schéma d'une expérience de diffusion de la lumière est, nous l'avons vu, très simple. Un faisceau lumineux est envoyé dans le milieu à étudier; la lumière diffusée dans la direction choisie est isolée à l'aide de diaphragmes appropriés, et reçue sur un photomultiplicateur après passage dans un interféromètre. La réalisation pratique est moins aisée, et nous allons évoquer rapidement les performances exigées des divers éléments du montage :

• Le premier problème à résoudre est celui des faibles valeurs de l'intensité diffusée par un gaz. Donnons quelques ordres de grandeur : la figure 1 représente une expérience typique. Le volume V est la partie du volume éclairé qui se trouve dans le champ du récepteur, placé à la distance R. On caractérise la diffusion à l'angle θ par le coefficient R_θ :

$$R_\theta = \frac{dI}{d\Omega} \frac{1}{P_0 L}$$

$\frac{dI}{d\Omega}$ est l'intensité diffusée par unité d'angle solide dans la direction considérée, P_0 est la puissance incidente, L la longueur observée de faisceau. Le coefficient de Rayleigh R est homogène à l'inverse d'une longueur. Dans l'air à 1 atm, $R_{90} \approx 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (50). Si l'on admet $L \sim 500 \mu$

$$\frac{dI}{d\Omega} \frac{1}{P_0} = 10^{-9}$$

Soit pour p photons incidents par seconde, $10^{-9} p$ photons diffusés par unité d'angle solide.

La lumière est en fait recueillie dans un angle beaucoup plus réduit (l'ouverture maximale est de l'ordre de 10^{-2} radian, soit un angle solide voisin de 3×10^{-4} steradian), ce qui ramène à $3 \times 10^{-13} p$ photons par

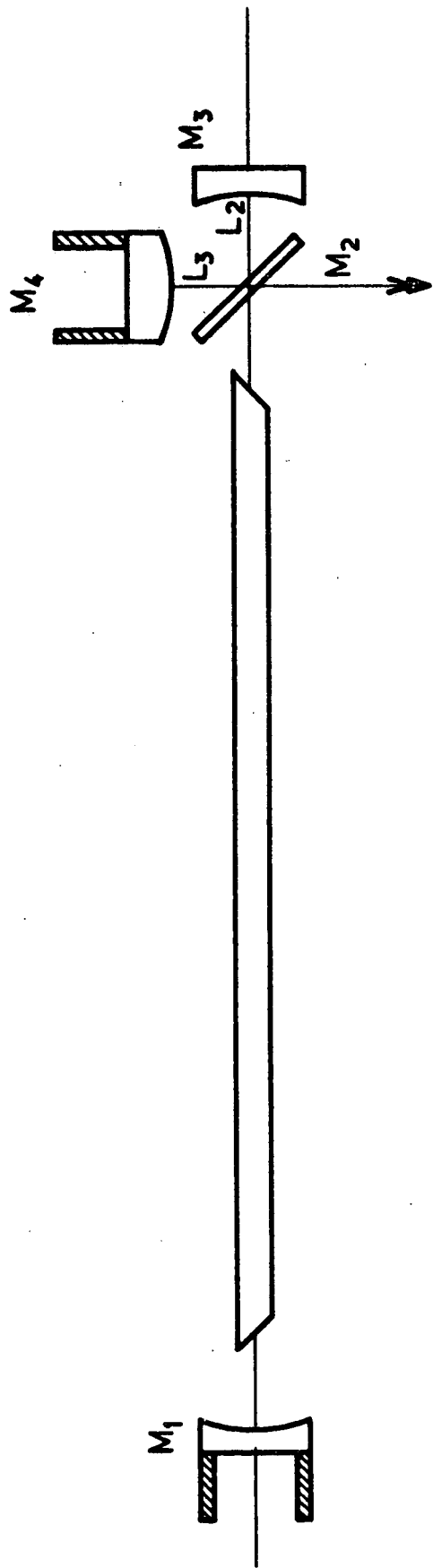
seconde à l'entrée du dispositif interférométrique, dans notre cas un Fabry-Perot plan ou sphérique. Cette intensité serait égale à l'intensité intégrée du spectre expérimental si l'interféromètre n'avait pas de pertes. En pratique, celles-ci sont notables, surtout dans les interféromètres de haute réflectivité, par suite de l'absorption des couches diélectriques multiples constituant le traitement des miroirs. L'intensité transmise est dans les meilleurs cas 20 à 40% de l'intensité incidente (Fabry-Perot plan Burleigh, Fabry-Perot sphérique de grande longueur), mais tombe à quelques pour cent dans le cas du Fabry-Perot sphérique Tropel de haute résolution. On arrive alors à la valeur ultime de 10^{-14} p photons au niveau du détecteur.

Ces valeurs très faibles nécessitent l'emploi d'une source intense, mais également un dépoussiérage total du gaz, l'élimination de la lumière résultant de réflexions parasites à tous les niveaux du montage, et enfin un récepteur sensible et peu bruyant.

- Le second problème, particulier à la diffusion Brillouin, est la forte résolution nécessaire à l'analyse d'un domaine de fréquences s'étendant du mégahertz à quelques gigahertz. Ceci exige, non seulement des interféromètres de qualité, mais aussi une source monochromatique à cette échelle, c'est-à-dire un laser monomode qu'il sera parfois nécessaire de stabiliser, afin de réduire sa largeur spectrale.

Quelle puissance peut-on obtenir à l'aide d'une telle source ? Un laser à Argon ionisé monomode fournit pour des longueurs d'ondes voisines de $0,5 \mu$ une puissance lumineuse de l'ordre de 500 milliwatts, ce qui correspond à 10^{18} photons par seconde. Il en reste quelques milliers au niveau du détecteur dans l'exemple considéré. Cette valeur faible impose l'utilisation d'une chaîne de comptage.

Dans le cas d'un laser hélium-néon de 5 milliwatts, on obtient environ cent fois moins de photons au niveau du détecteur. Le bruit propre du photomultiplicateur, même refroidi, devient sensible et les performances de la chaîne de comptage insuffisantes.



M_1 & M_3 concaves $R = 2 \text{ m}$ } $R \sim 99,6 \%$
 M_4 convexe -2 m

M_2 plan $R = 60 \%$

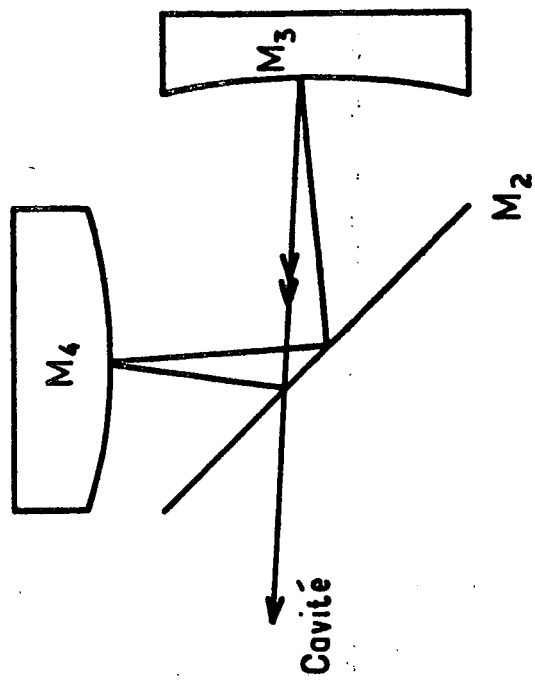
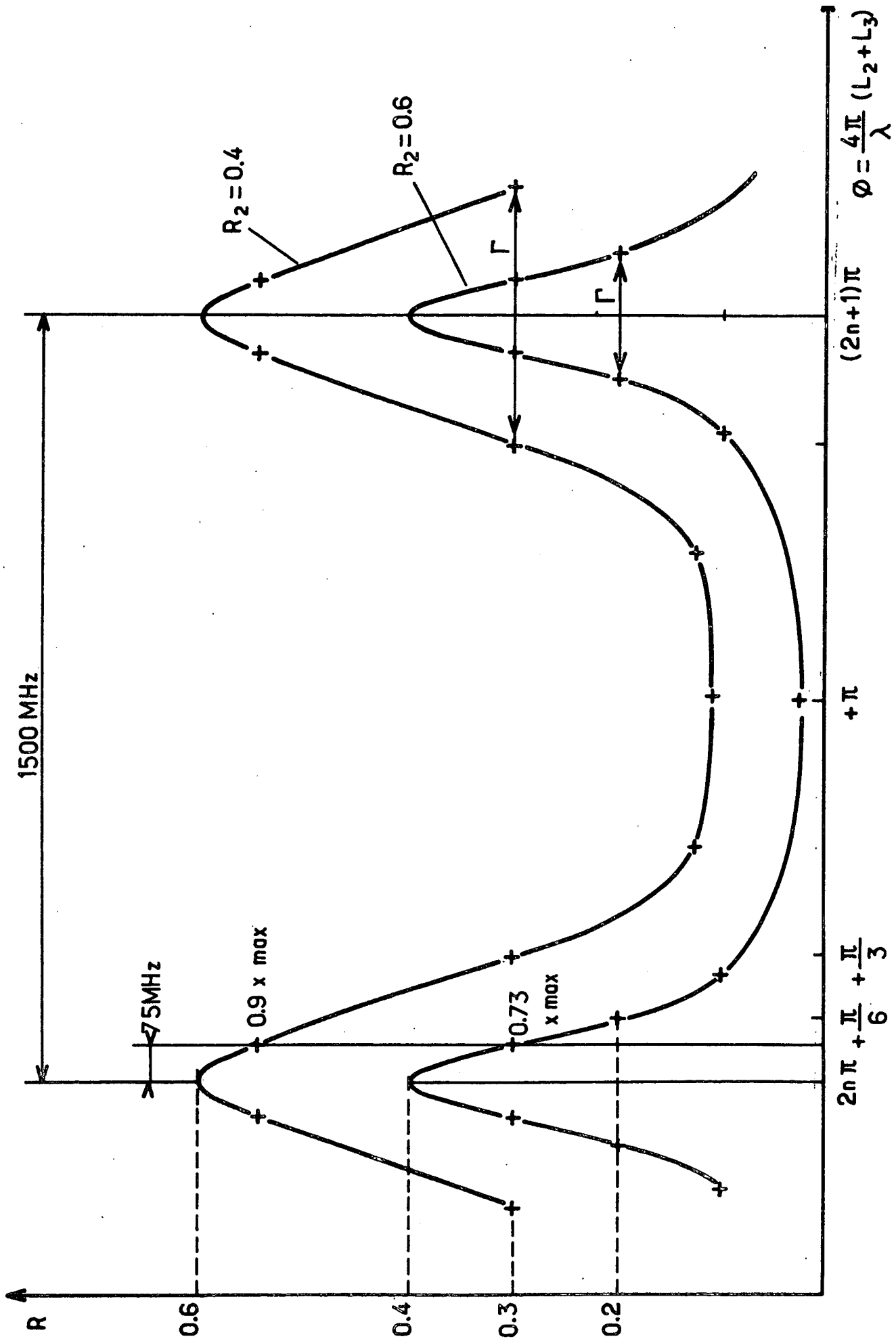


Fig. III-2 Laser He-Ne et sélecteur de modes



Γ largeur à mi hauteur

Fig. III-3 Echelles de fréquence du laser He-Ne et du sélecteur de modes

Laser et interféromètre sont les éléments fondamentaux du montage, aussi y consacrerons-nous l'essentiel de cette description.

Nous avons utilisé tout d'abord un laser He-Ne, fonctionnant dans le rouge à 6328 Å, puis un laser à Argon ionisé, accordé sur la raie verte 5145 Å.

Bien que les résultats expérimentaux présentés aient été obtenus à l'aide du second, nous parlerons assez longuement du premier laser cité. Nous avons pu en effet nous familiariser, sur cet appareil relativement peu sophistiqué, avec des méthodes d'asservissement que nous avons ensuite utilisées aisément sur un laser industriel.

1. Laser Hélium-Néon

Nous avons déjà décrit (⁵¹) le fonctionnement de ce laser, rendu monomode à l'aide d'un sélecteur de Smith (⁵²) et dont le schéma est rappelé (figure 2).

Les miroirs M_3 et M_4 ont une réflectivité proche de 1, il n'en est pas de même pour le miroir M_2 qui joue le rôle de séparatrice.

Les modes du laser sont ceux de la "grande cavité" quasi confocale définie par les miroirs M_1 et M_3 . Si R_2 est le coefficient de réflexion en intensité du miroir M_2 , on peut montrer que l'ensemble du sélecteur est équivalent à un miroir unique de coefficient de réflexion :

$$R = \frac{(1 - R_2)^3}{1 + R_2^2 - 2R_2 \cos \frac{4\pi}{\lambda} (L_2 + L_3)}$$

où λ est la longueur d'onde émise. R représente la fraction de l'intensité incidente renvoyée dans la cavité pour y être amplifiée. Lorsque cette valeur est trop faible, il n'y a pas effet laser.

En fonction de la longueur $L_2 + L_3$, le coefficient R présente une série de pics dont la finesse et le contraste dépendent de la valeur de R_2 . Nous avons porté cette quantité sur la **figure 3** pour des valeurs habituelles de R_2 :

$R_2 = 0.4$ et $R_2 = 0.6$ qui est la valeur choisie.

Les valeurs numériques des fréquences indiquées sur la **figure** sont celles du montage :

- les modes de la grande cavité laser, confocale de longueur 2 m, sont distants de 75 MHz
- les modes du sélecteur sont distants de 1500 MHz, ce qui est de l'ordre de la largeur de la courbe de gain du laser. On est alors assuré de n'utiliser qu'un seul mode du sélecteur.

Du fait de la non linéarité de l'effet laser, il y a compétition entre deux modes longitudinaux successifs. Il suffit alors d'une faible différence d'amplification pour éliminer l'un à l'avantage de l'autre. C'est le principe du sélecteur de modes : par ajustement mécanique du miroir M_4 , on amène le pic de réflexion du sélecteur sur un des modes les plus intenses du laser qui est alors le seul amplifié dans la grande cavité. Un asservissement électrique est ensuite nécessaire pour maintenir cette coïncidence au cours du temps. En effet, par suite des vibrations mécaniques et des dérives thermiques, la position en fréquence des modes du sélecteur (déterminée par la somme $L_2 + L_3$) et des modes de la grande cavité (déterminée par $L_1 + L_2$) évolue dans le temps de façon incontrôlée.

Les variations absolues de longueur de la grande cavité sont importantes, du fait de sa taille et de son montage sur un support de duralumin. Le sélecteur, compact, de petite taille et constitué d'invar est, lui, beaucoup plus stable. Aussi le premier stade d'un asservissement est-il d'agir sur le mode choisi de la grande cavité pour l'amener en coïncidence avec le mode du

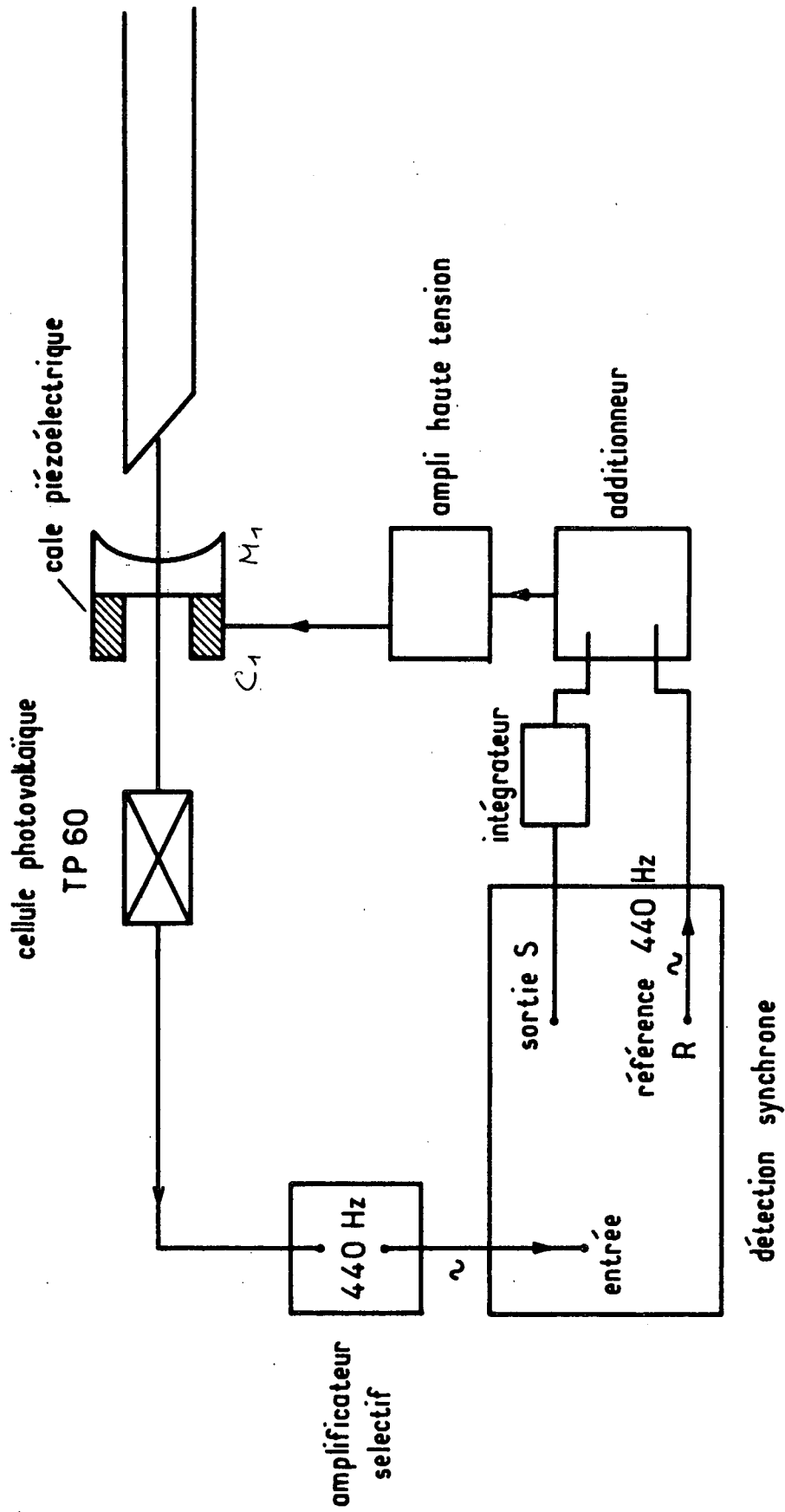


Fig. III-4-a

Laser He-Ne. Plan général du premier asservissement

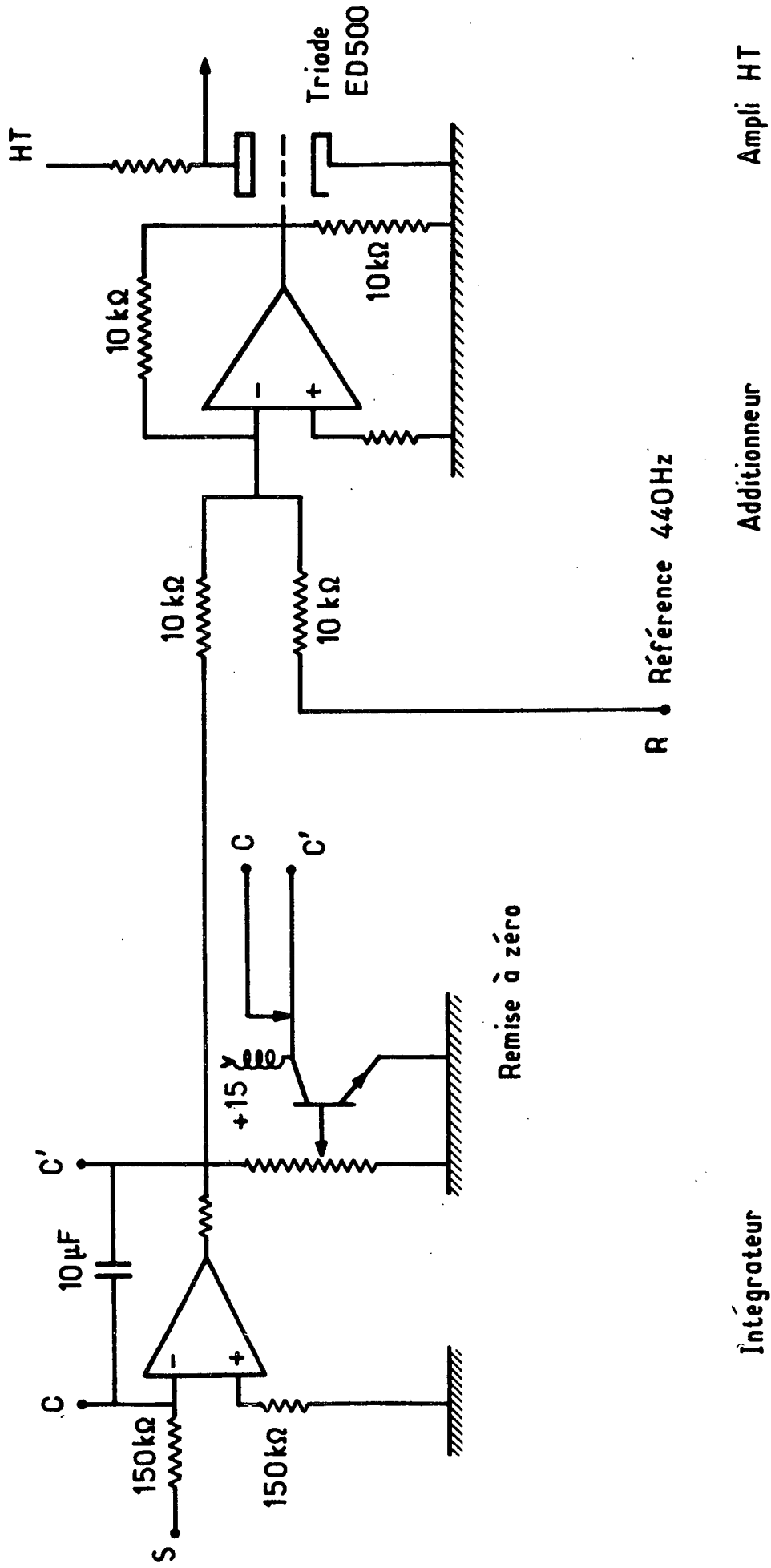


Fig. III-4-b Laser He-Ne. Détail du premier asservissement

sélecteur. Le montage correspondant est indiqué figure 4 .

On agit sur la longueur de la grande cavité en faisant varier la tension appliquée à la cale piézoélectrique C_1 sur laquelle est monté le miroir M_1 . Le principe de l'asservissement est le suivant :

La tension alternative de référence de la détection synchrone, convenablement amplifiée, est appliquée à la cale C_1 . Il en résulte une modulation de la longueur de la grande cavité donc de la position en fréquence du mode laser. Le mode du sélecteur étant fixé, ceci produit une modulation de l'intensité laser, recueillie par la photodiode. La détection synchrone effectue la comparaison de la phase de la modulation recueillie avec celle de la référence et fournit en sortie un signal continu proportionnel à ce déphasage. Celui-ci, amplifié, est envoyé sur C_1 comme signal d'erreur. (On voit que ce type d'asservissement, utilisant une détection synchrone, permet la stabilisation du mode laser dans un état où la puissance est extremum. Cet extremum de puissance, correspondant ici au pic de réflexion du sélecteur, pourrait aussi être constitué par le minimum correspondant au Lamb-dip. On réaliserait alors un asservissement en fréquence, le centre de la courbe de gain étant parfaitement défini). (53).

Intéressons-nous à présent aux performances de cet asservissement. Il est bien adapté à la correction des dérives thermiques lentes car le gain en continu peut être élevé. La position moyenne du mode laser sera donc effectivement centrée sur le pic du sélecteur. La réduction du "jitter" produit par les vibrations mécaniques autour de cette position moyenne sera en revanche médiocre. L'asservissement est en effet limité à des fréquences sensiblement inférieures à la fréquence de modulation (de l'ordre de 200 Hz) au-dessus de laquelle le signal fourni par la détection synchrone cesse d'être significatif. Il est donc nécessaire de diminuer fortement le gain de l'asservissement aux fréquences élevées, c'est ce qui est réalisé par l'intégrateur.

Le domaine des vibrations acoustiques est mal couvert par ce montage, et on constate effectivement sa vulnérabilité aux bruits et à la parole. La solution à ce problème semble être d'effectuer la modulation à une fréquence plus

élevée, mais on se heurte alors à la réponse en fréquence de l'ensemble cale piézoélectrique + miroir. Les expériences ultérieures effectuées sur le laser à Argon nous permettent de conclure qu'une amélioration décisive du montage aurait exigé plusieurs conditions simultanées :

- effectuer le montage de la grande cavité sur un support lourd : la stabilisation d'une cavité de 2 m construite sur une "planche" de duralumin n'est pas un problème simple
- remplacer les miroirs par des miroirs plus petits et plus légers, et faire de même pour la cale piézoélectrique
- placer le montage dans un local présentant peu de vibrations car, de toute façon, la correction du "jitter" acoustique sera difficile.

La liste ci-dessus ne mentionne pas de problèmes d'origine thermique. Ceux de la grande cavité sont effectivement correctement résolus par l'asservissement; cependant, deux problèmes se posent encore :

1) la tension de correction ne peut dépasser 1000 volts. Lorsque cette valeur est atteinte, il y a remise à zéro de l'intégrateur et stabilisation sur le nouveau mode utile du laser. Ceci signifie que la dérive thermique de la grande cavité par rapport au sélecteur a excédé la plage de correction de l'asservissement. Ce "saut de mode" s'effectue sans changement de fréquence, puisque celle-ci est déterminée par le pic du sélecteur, et sans variation d'intensité, puisque la courbe de gain du milieu amplificateur n'est pas modifiée, mais elle augmente la vulnérabilité de l'asservissement,

2) le comportement du sélecteur n'est pas modifié par le montage qui précède. Ses vibrations mécaniques s'ajoutent au "jitter" résiduel de la grande cavité pour élargir le spectre du laser. Sa dérive thermique a pour effet un déplacement du mode laser sur la courbe de gain donc une variation de l'intensité lumineuse et de la fréquence.

Il apparaît que la contribution des vibrations mécaniques du sélecteur est négligeable devant le "jitter" résiduel de la grande cavité ce qui était prévisible, les fréquences en cause étant situées dans le domaine acoustique où l'asservissement est peu efficace.

Reste le problème des dérives thermiques qui ont un double effet, sauts de mode et variations de l'intensité et de la fréquence lumineuse. Le comportement de la grande cavité est différent de celui du sélecteur. Elle se dilate (ou se contracte) beaucoup plus que ce dernier, mais atteint également plus vite l'équilibre thermique. Ceci explique que, lorsque les dimensions du sélecteur sont maintenues constantes, on constate, après un régime transitoire de l'ordre d'une heure, la disparition totale des sauts de mode, qui ne se produit pas lorsque le sélecteur est libre. Imposer au sélecteur une longueur constante est donc le dernier stade de l'asservissement, l'intensité et la fréquence lumineuse étant alors fixées.

Nous avons réalisé cette étape en asservissant à son tour le mode du sélecteur sur le pic de transmission d'un Fabry-Perot extérieur, thermiquement et mécaniquement stable. La figure 5 en donne le schéma.

Un faisceau laser traverse le Fabry-Perot de référence, placé dans un four, puis est recueilli par une photodiode. Le signal est alors amplifié et filtré (A I est un amplificateur opérationnel utilisé en intégrateur) afin d'éliminer les hautes fréquences et notamment la modulation à 200 Hz puis envoyé sur une des voies du ratiomètre R. L'autre voie reçoit un signal, filtré lui aussi, proportionnel à l'intensité laser. La tension de sortie du ratiomètre est comparée à une tension réglable affichable dans l'ampli A haute tension (en jouant sur le potentiomètre "d'offset"). La différence des deux est donc amplifiée et appliquée sur la cale C₄ comme tension de correction. Ceci permet d'asservir le pic du sélecteur à un niveau choisi sur le flanc de la courbe de transmission du Fabry-Perot. On contrôle la forme de raie émise à l'aide d'un interféromètre supplémentaire, balayé à l'aide de la dent de scie de l'oscilloscope. Cette précaution est indispensable car la géométrie du mode laser évolue parfois, du fait de déformations du tube laser et des supports. On constate alors une tendance à l'apparition d'un mode transverse, à mi distance (37,5 MHz) des modes longitudinaux, qui doit être éliminé en corrigeant l'alignement du tube. Il est en effet assez proche en fréquences du mode longitudinal utilisé pour pouvoir laser en même temps, malgré la présence du sélecteur.

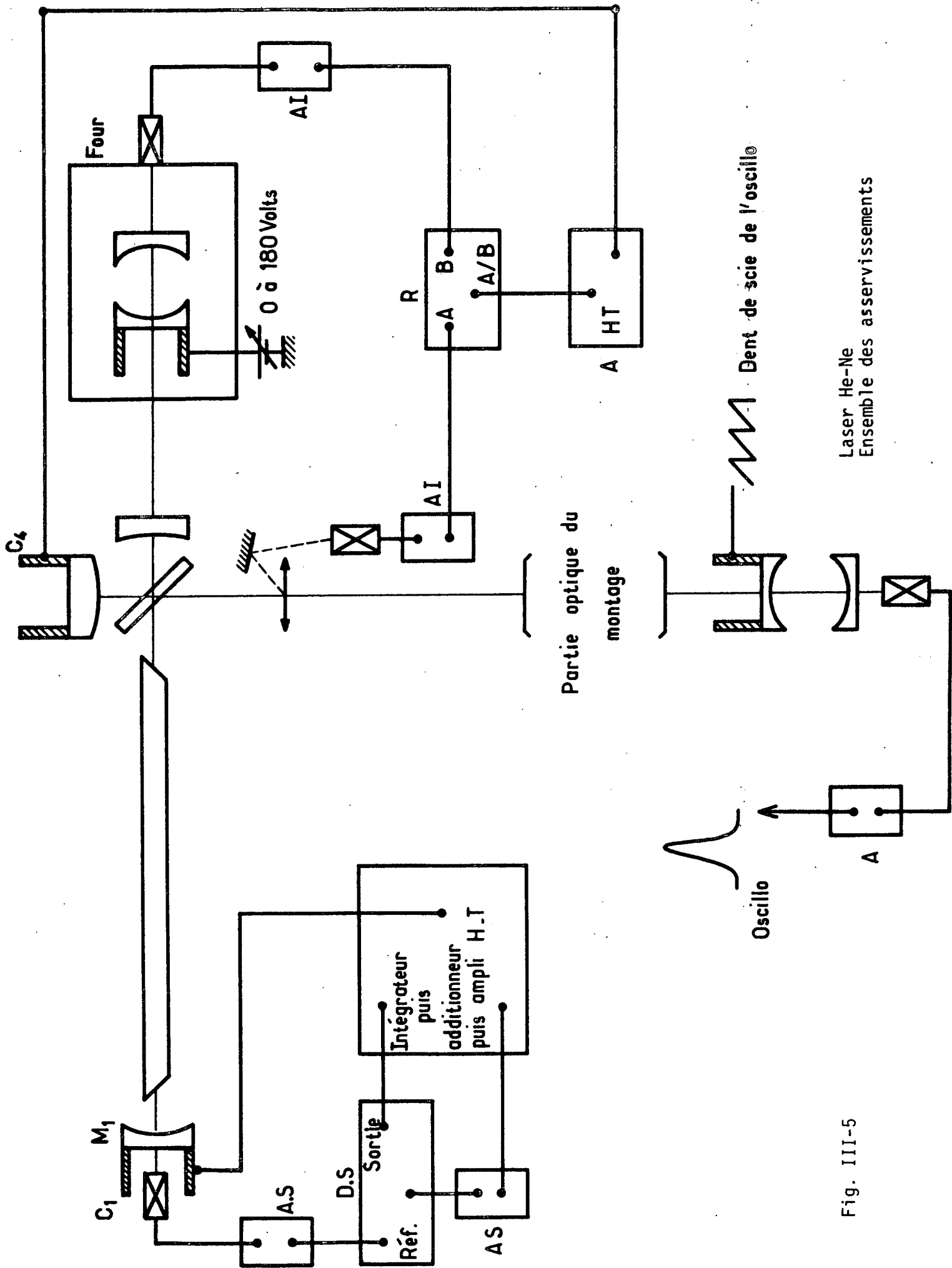


Fig. III-5

Laser He-Ne
Ensemble des asservissements

Le réglage initial de ce deuxième asservissement est obtenu en amenant la courbe de transmission du Fabry-Perot sphérique de référence au point choisi par rapport au mode du sélecteur, le premier asservissement étant en fonctionnement. Ceci est réalisé à l'aide de la tension réglable fournie par la pile. On boucle alors le deuxième asservissement.

La stabilité thermique obtenue est très bonne, après une mise en température du montage de l'ordre d'une heure.

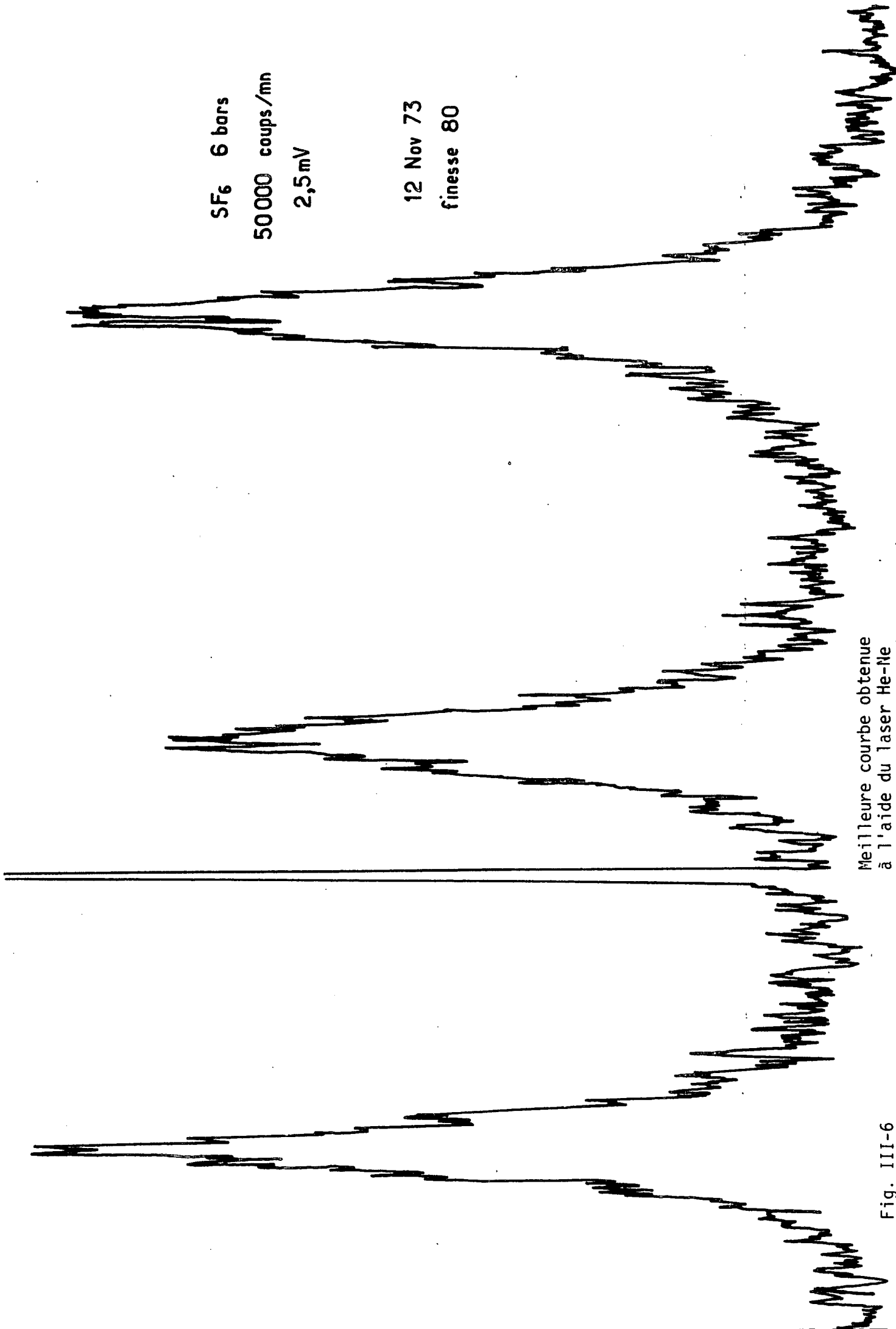
L'ensemble de ces deux asservissements supprime donc totalement l'évolution thermique lente des éléments définissant géométriquement la cavité laser. La source réalisée est alors parfaitement stable, en fréquence donc en intensité, ce qui a effectivement été vérifié. Elle a, du fait du "jitter" non compensé, une largeur spectrale de l'ordre de 20 à 30 MHz dans un environnement stable ^(*). Comme nous l'avons déjà dit, la réduction de cette largeur passe par des modifications radicales du montage.

Le problème majeur est d'ailleurs moins la largeur finale obtenue que la rareté des périodes où l'asservissement 1 est opérationnel. D'autre part, l'intensité émise est faible, de l'ordre de 7 mwatt au maximum en monomode. L'emploi de dispositifs d'accumulation n'est pas concevable du fait des caractéristiques de l'asservissement. De plus, la raie rouge 6328 Å impose l'emploi de photomultiplicateurs sensibles dans les grandes longueurs d'onde, donc bruyants. Malgré les excellentes performances du photomultiplicateur employé (ITT FW 130),

(*) *Le premier asservissement ne peut fonctionner lorsque l'état vibratoire de la pièce est mauvais, ce qu'on peut définir par un niveau sonore supérieur à une conversation normale.*

SF₆ 6 bars
50 000 coups/mn
2,5 mV

12 Nov 73
finesse 80



Meilleure courbe obtenue
à l'aide du laser He-Ne
(le parasite est dû à l'ascenseur)

les expériences réalisées avec le laser He-Ne apparaissent comme une mise au point du montage et seront seulement évoquées dans la suite. La figure 6 représente la plus belle courbe obtenue avec ce laser; bien que correspondant à une très bonne performance du montage, elle ne permet pas un pointé suffisamment précis des hauteurs et des positions des raies.

2. Laser à Argon ionisé

Le laser à Argon que nous avons utilisé est le modèle commercial 52 A des Coherent Radiation Laboratories. Les deux raies les plus intenses de son spectre sont une raie bleue à 4880 \AA , et une raie verte à 5145 \AA . Leur intensité en multimode est comparable et de l'ordre du watt.

On le rend monomode par l'insertion dans la cavité d'un sélecteur de modes fourni par le constructeur. Ce sélecteur est un étalon Fabry-Perot dont on peut régler manuellement l'orientation dans la cavité, ce qui permet de faire coïncider son pic de transmission avec le mode de gain maximum du laser sur la raie considérée.

La longueur de la grande cavité laser est de l'ordre de 130 cm, ce qui correspond à des modes distants de 115 megahertz. L'épaisseur du Fabry-Perot plan constituant le sélecteur est de 15 mm, l'intervalle entre modes est par suite de 10 GHz, valeur supérieure à la largeur de la courbe de gain qui est d'environ 3 GHz.

Ce sélecteur isole correctement un mode unique sur toutes les raies, excepté la raie bleue dont le gain semble particulièrement important et qui exigerait un sélecteur spécial. Ceci a orienté notre choix sur la raie verte 5145 \AA , parfois un peu moins intense mais, elle, monomode. Cependant, un contrôle du spectre émis, par exemple à l'aide d'un Fabry-Perot sphérique supplémentaire (comme nous l'avons fait pour le laser He-Ne) reste nécessaire. En effet, on

constate que pour une position du sélecteur correspondant aux modes de fort gain dans le vert, un effet laser parasite apparaît. On voit alors se superposer à la raie verte monomode une raie bleue multimode à 4880 \AA . L'effet laser se produit sur les réflexions partielles au niveau du sélecteur, du fait du gain important de la raie bleue. On remet les choses en ordre en réglant le sélecteur sur le mode suivant de la raie verte.

En monomode, celle-ci a une puissance de l'ordre de 400 milliwatts, ce qui est évidemment très supérieur aux valeurs fournies par le laser He-Ne. D'autre part, la longueur d'onde correspondante est beaucoup plus favorable que celle de la raie rouge : on gagne en effet sur l'intensité de la diffusion, qui varie en $1/\lambda^4$, et aussi sur la réponse spectrale du photomultiplicateur : on obtient plus aisément de bons rendements quantiques dans le vert, avec des photocathodes moins bruyantes ce qui est un double avantage. De plus, le seuil de la chaîne de comptage a pu être considérablement augmenté, ce qui a diminué la sensibilité du montage aux parasites extérieurs (l'ascenseur par exemple sur la figure 6).

Le laser à Argon présente également des avantages sur le plan de la stabilité mécanique, du fait de son tube plus court et de sa constitution plus compacte et surtout plus élaborée. Ces caractéristiques font que sa "grande cavité" est peu sensible aux perturbations extérieures. Les seules vibrations à prendre en compte sont celles que produit le circuit de refroidissement par eau du tube. Le sélecteur est de petite taille, donc également peu vulnérable. Sans asservissement, la largeur spectrale de la raie verte monomode est de l'ordre de 20 MHz.

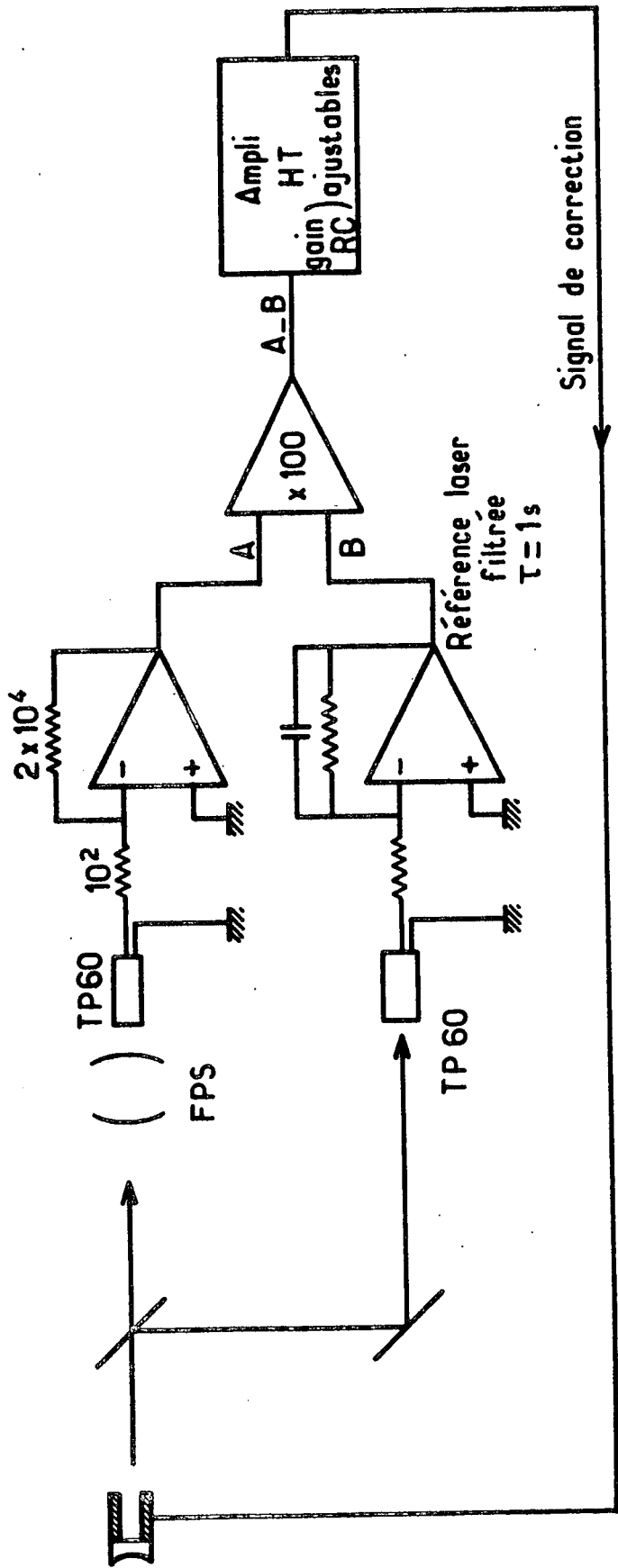
Au point de vue thermique, le comportement de l'appareil est très comparable à celui du laser He-Ne : la grande cavité varie sensiblement en température mais atteint rapidement son équilibre thermique (une dizaine de minutes). Le sélecteur, constitué de cervit, évolue très peu (la stabilité de ce matériau est bien meilleure que celle de l'invar), mais sa mise à l'équilibre exige plusieurs heures durant lesquelles l'intensité et la fréquence laser varient (beaucoup plus faiblement cependant que pour un étalon en invar).

Pratiquement, du fait de l'excellente stabilité thermique de l'étalon, seule la variation de température provoquée par la mise en service du tube, a un effet sensible sur le sélecteur. Quelques heures après le démarrage, on peut considérer que celui-ci est thermiquement stable, quelle que soit l'évolution du local (elle peut atteindre 8°C dans la journée). Son pic de transmission est donc fixe par rapport à la courbe de gain du milieu amplificateur. Cependant, le mode de la grande cavité étant libre de se déplacer, on constate encore une dérive en fréquence et en intensité de la lumière émise. Nous avons signalé d'autre part que sa largeur spectrale due, elle, aux vibrations mécaniques rapides, était de l'ordre de 20 MHz.

On peut souhaiter améliorer ces performances au double point de vue de la stabilité et de la finesse de la raie émise. Comme l'étalon constitue une référence stable, on pourrait songer à stabiliser sur lui la grande cavité selon le procédé employé dans le premier asservissement du laser He-Ne. Un tel montage est tout à fait concevable. Cependant, il est limité en fréquences à des valeurs basses, très inférieures à la fréquence de modulation, et d'autre part l'existence même de cette modulation élargit le spectre de la source.

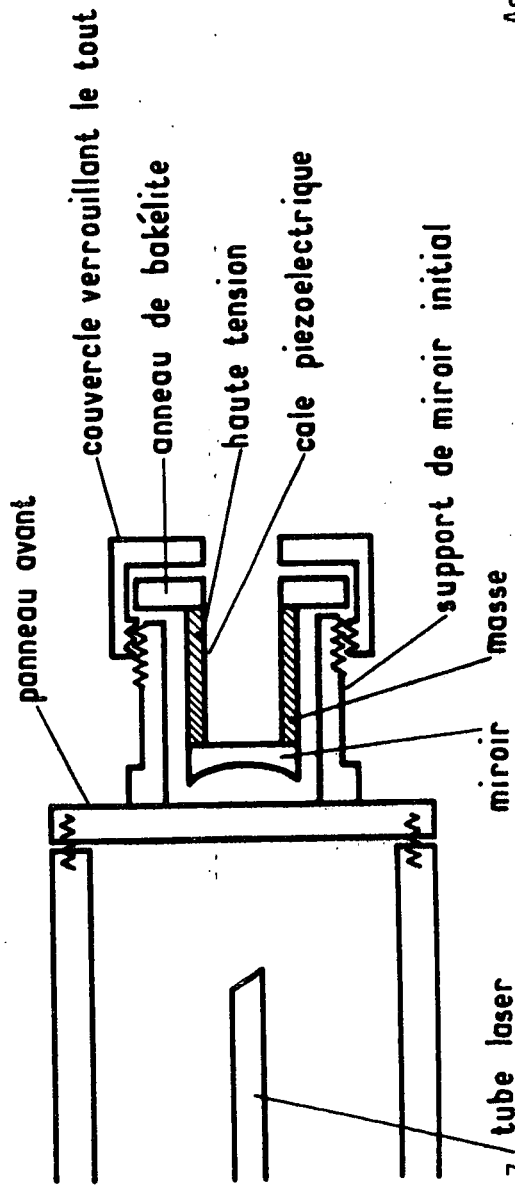
Or, elle doit se faire à un niveau relativement élevé, du fait notamment de la grande largeur de la courbe de transmission de l'étalon.

On peut alors chercher à adapter au problème présent le second type d'asservissement utilisé sur le laser He-Ne. Le sélecteur étant stable, il suffit d'asservir la grande cavité sur une référence extérieure stable, fournie par exemple par le Fabry-Perot sphérique déjà utilisé dans le montage précédent. Il a fallu pour ce faire démonter l'avant du laser et modifier le support initial du miroir de sortie afin d'y introduire une cale piézoélectrique (figure 7). Nous avons pu utiliser une cale de petites dimensions du fait de la taille réduite des miroirs. Le miroir a été collé sur la cale piézoélectrique, elle-même collée sur l'anneau isolant de bakélite qu'on peut bloquer en verrouillant le couvercle. La méthode du collage a l'avantage de la simplicité et assure une relativement bonne tenue en fréquence. (L'efficacité de la modulation laser obtenue évolue très lentement en fonction de la fréquence -nous l'avons étudiée jusqu'à 3 kHz, valeur pour laquelle elle est encore notable : 1/5 de sa valeur maximale-). Initialement, un cylindre creux de bakélite, situé entre la cale



Montage équivalent avec photodiodes BPY13 .On peut les monter en opposition et utiliser un additionneur à gain variable à la place de l'ampli différentiel de gain 100 (fixe)

Montage du miroir de sortie



le miroir est collé sur la cale piezoelectrique elle même collée sur l'anneau de bakélite

Fig. III-7 / tube laser

Amplificateur haute tension
réponse en fréquence
(gain en tension mesuré)

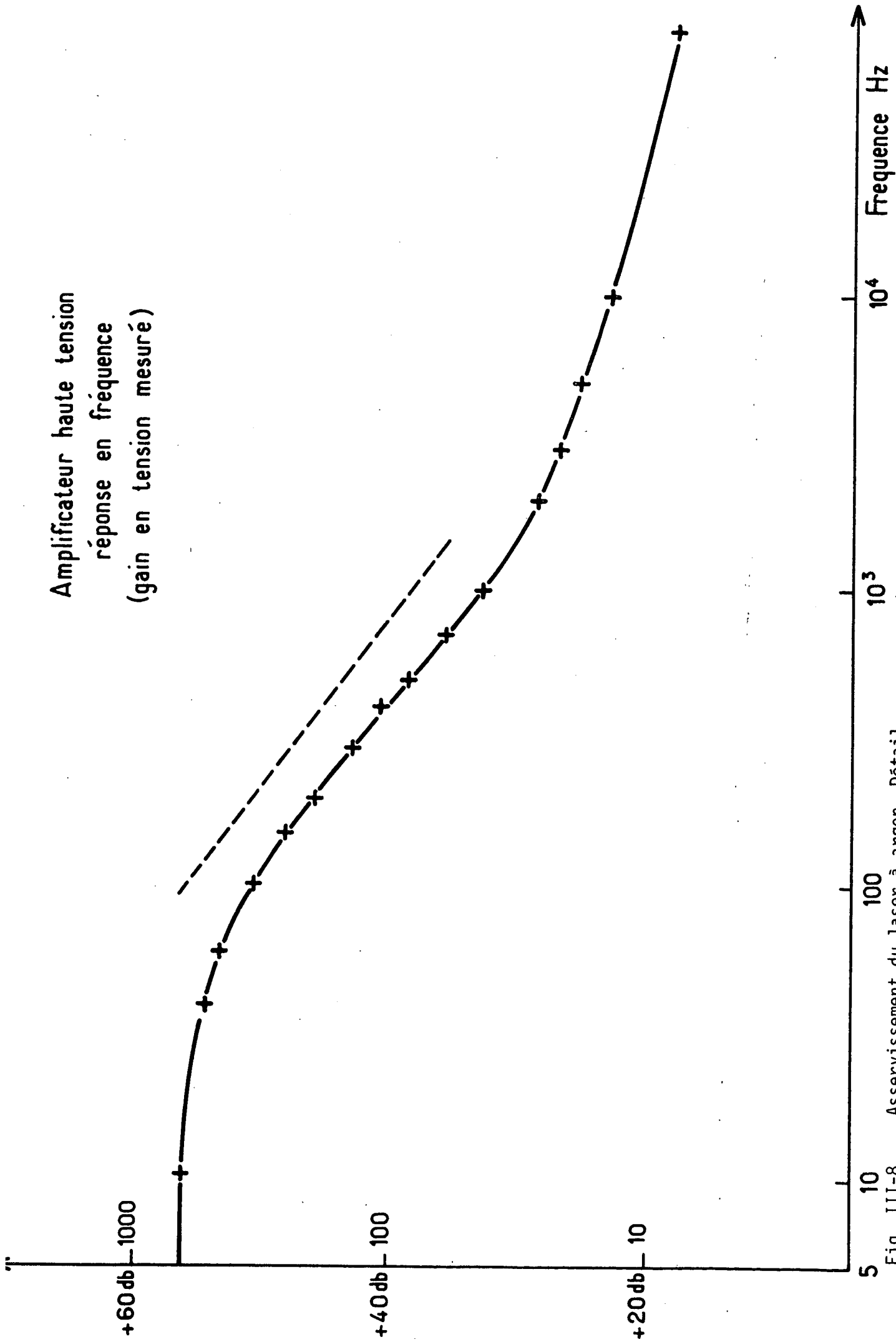


Fig. III-8 Asservissement du laser à argon. Détail

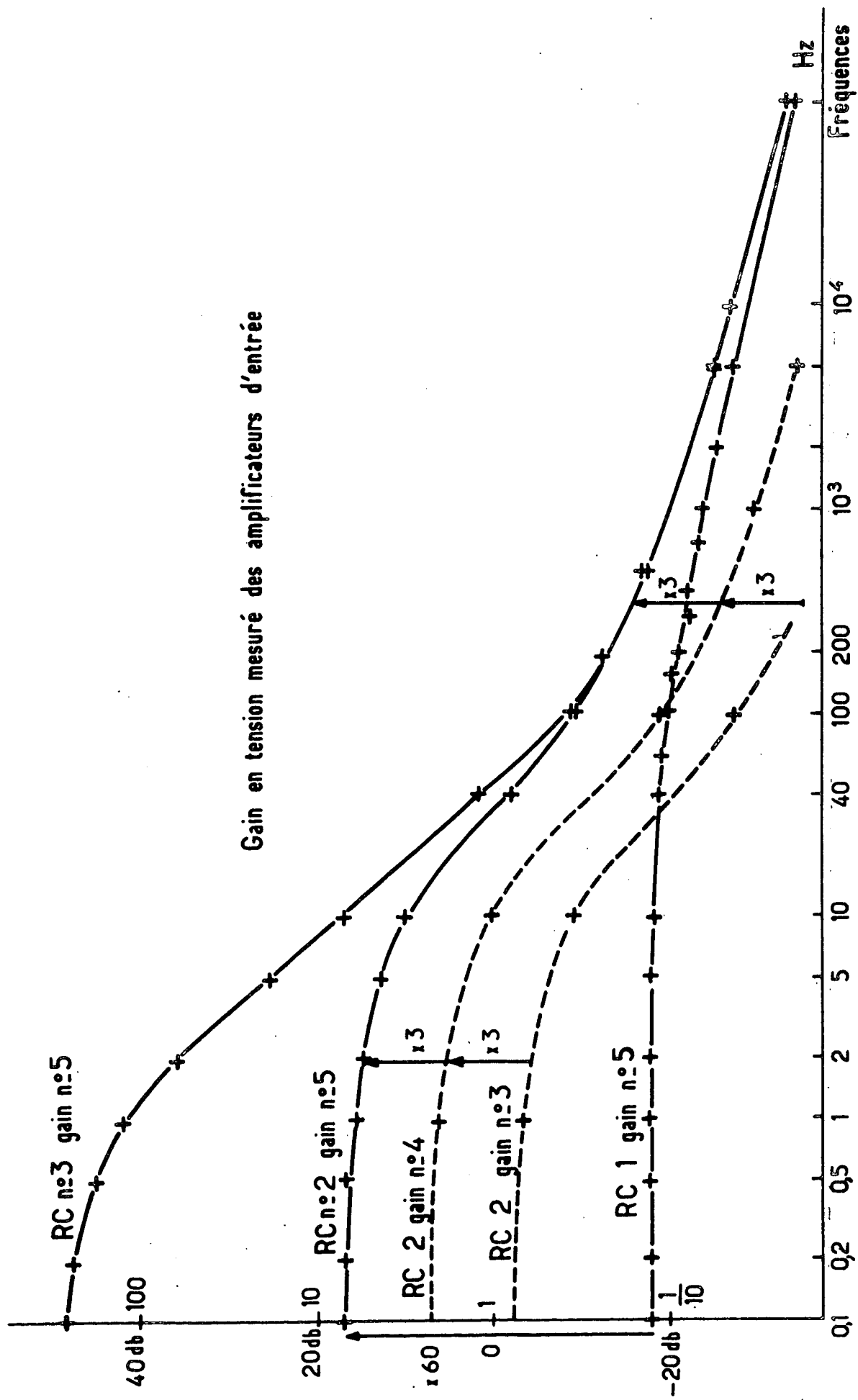


Fig. III-9 Gain des amplificateurs précédant l'amplificateur haute tension.
 En fonctionnement bouclé, on a { RC n° 5
 gain n° 5

piézoélectrique et le support extérieur, assurait le guidage sans frottement du miroir et le retenait en cas de défaillance du collage. Nous avons dû y renoncer car, bien que n'étant pas dans le trajet du faisceau direct, il était suffisamment illuminé pour "fumer" très légèrement. Les poussières émises, s'accumulant en certains points du faisceau (entre le tube et le miroir), provoquaient des instabilités de la puissance.

Ce problème étant résolu, la mise au point de l'asservissement a été aisée. Nous avons utilisé un amplificateur haute tension dont le gain et la constante de temps sont séparément ajustables (figures 8 et 9). Cet ampli a été réalisé par G. CAMY qui en a assuré la mise au point. Nous sommes heureux de le remercier ici.

La figure 7 donne le schéma d'un des montages utilisés. Nous avons choisi de ne pas utiliser de référence extérieure et d'éviter ainsi l'emploi du ratiomètre qui est souvent peu commode. Les schémas utilisés sont assez variés, mais leur principe est le même. L'ensemble de l'asservissement fonctionne au gain maximum sans oscillation. Celle-ci se produisant à une fréquence de 2000 à 5000 Hz, le montage possède encore un gain non négligeable jusqu'à 1000 Hz environ, ce qui conduit à une bonne réduction du "jitter" mécanique. Les dérives sont totalement éliminées, du fait de la très grande valeur du gain en continu (figure 9). La largeur spectrale obtenue est de l'ordre de 1 MHz^{*}, ce qui est bon. Pour descendre au-dessous de cette valeur, il faudrait probablement jouer sur plusieurs paramètres :

- améliorer la qualité vibratoire du local, les vibrations mécaniques du Fabry-Perot de référence devant alors être prises en considération,
- diminuer les vibrations propres dues à la circulation d'eau. S'il n'est guère pensable de réduire un débit déjà faible, on peut envisager d'amortir les instabilités venant de l'alimentation générale.
- une modification radicale consisterait, à l'exemple de ce qui a été réalisé par E.R. PIKE (⁵⁴), à disjoindre mécaniquement le tube à décharge et la circulation d'eau du support des miroirs. Ce sera nécessaire si les deux premières mesures sont insuffisantes.

* pour un passage sur la raie en 10 s. environ

L'asservissement ainsi réalisé est peu sensible aux perturbations extérieures, pourtant très importantes. Certains parasites électriques (trains d'oscillations HF véhiculés par le secteur) l'affectent un peu, car ils ne sont pas totalement filtrés par l'alimentation stabilisée. Celle-ci y ajoute son bruit propre, dû aux commutations, et qui se manifeste par une modulation de l'intensité laser à des fréquences multiples du secteur. La largeur de raie peut atteindre 2 MHz lorsque ces effets sont particulièrement importants, ce qui n'est pas fréquent.

Une limitation réelle, en revanche, est la stabilité thermique du tube à décharge lui-même, dont la température est très élevée. Il n'est pas possible de faire fonctionner le laser à sa puissance maximale (30 Ampères) car les contraintes thermiques provoquent des réajustements mécaniques au niveau des fixations du tube. Cela se traduit par des séries de "craquements" amenant presque à coup sûr le décrochement de l'asservissement. Pour une intensité plus faible, le phénomène disparaît. La limitation est plus importante en été (21 Ampères) qu'en hiver (24 Ampères). Nous avons prévu de séparer les circuits d'eau du tube laser et de l'alimentation afin d'augmenter le débit dans le tube, puisqu'apparemment celui-ci est un peu faible. Ceci exigera d'atténuer spécialement les vibrations dans le circuit d'eau du tube car elles sont actuellement filtrées par le serpentin de refroidissement de l'alimentation. Le montage est en cours (☆).

En conclusion, nous disposons, avec le laser à Argon muni éventuellement de son asservissement, d'une source stable à l'échelle de la journée, d'intensité de l'ordre de 400 mwatt pour une largeur spectrale d'environ 1 Megahertz.

Le deuxième élément fondamental du montage est l'interféromètre, dont nous allons parler à présent.

(☆)

Note ultérieure : Le fonctionnement est satisfaisant et le laser fonctionne à puissance maximale.

3. Quelques généralités sur les interféromètres F.P. plan

Nous avons utilisé plusieurs types d'interféromètres Fabry-Perot, plans ou confocaux.

- Dans le rouge, une monture de Fabry-Perot plan réalisée anciennement par Jobin-Yvon et munie de lames achetées à l'extérieur
- Puis nous avons acheté un Fabry-Perot confocal Tropel de grande finesse dont nous avons changé ensuite les miroirs pour l'adapter au laser à Argon
- Nous étudions actuellement un Fabry-Perot confocal de grande dimension (50 cm) réalisé au laboratoire afin d'obtenir un instrument de très haute résolution
- Enfin, nous disposons d'un Fabry-Perot plan Burleigh dont la mise au point est en cours, l'appareil commercial n'étant pas immédiatement opérationnel.

La figure 10 représente le schéma de principe bien connu d'un Fabry-Perot plan. Pour une épaisseur e donnée de l'interféromètre, on observe dans le plan focal de la lentille un système d'anneaux d'égale inclinaison.

En plaçant au foyer de la lentille un diaphragme de diamètre faible par rapport à celui du premier anneau et en faisant varier l'épaisseur optique de l'interféromètre, on réalise l'analyse en fréquences de la lumière incidente.

L'interféromètre est bien adapté à l'étude de spectres dont la largeur est de l'ordre de quelques gigahertz autour d'une fréquence moyenne optique (il s'agit alors de la structure fine d'une raie). Son interordre $I = \frac{c}{2ne}$ est choisi du même ordre de grandeur que l'étendue du spectre à analyser, en évitant les recouvrements d'ordres successifs ($e \sim$ quelques mm). La variation d'épaisseur optique nécessaire à l'exploration d'un interordre étant faible, les échelles de fréquences, de longueur d'onde et d'épaisseur optique sont proportionnelles dans le domaine étudié.

En pratique, on réalise une variation temporelle linéaire du chemin optique. L'échelle des temps sur l'enregistreur est alors aussi une échelle de fréquences.

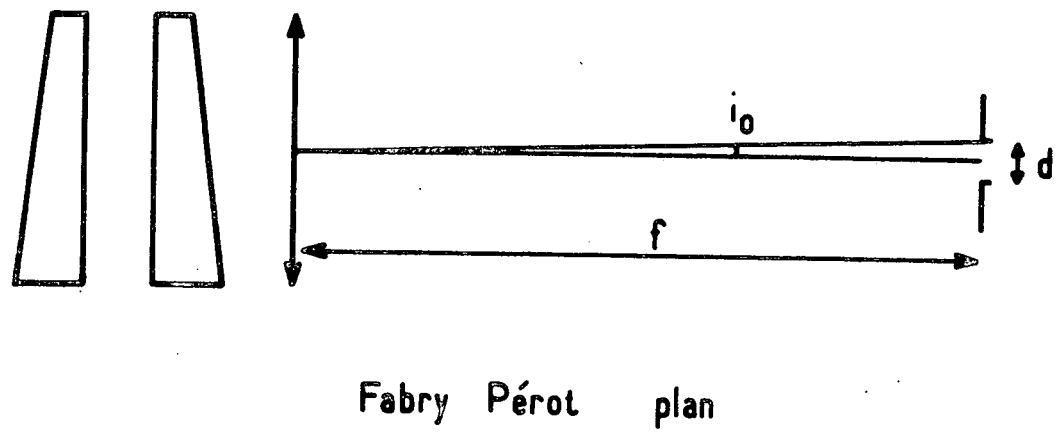
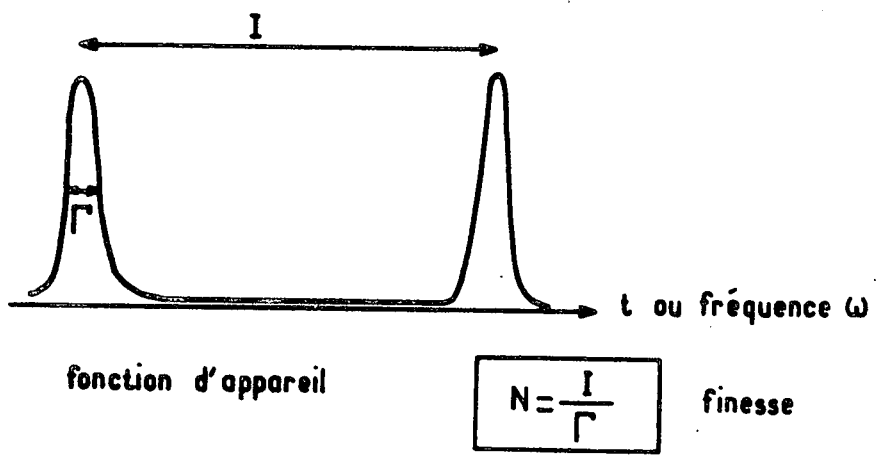
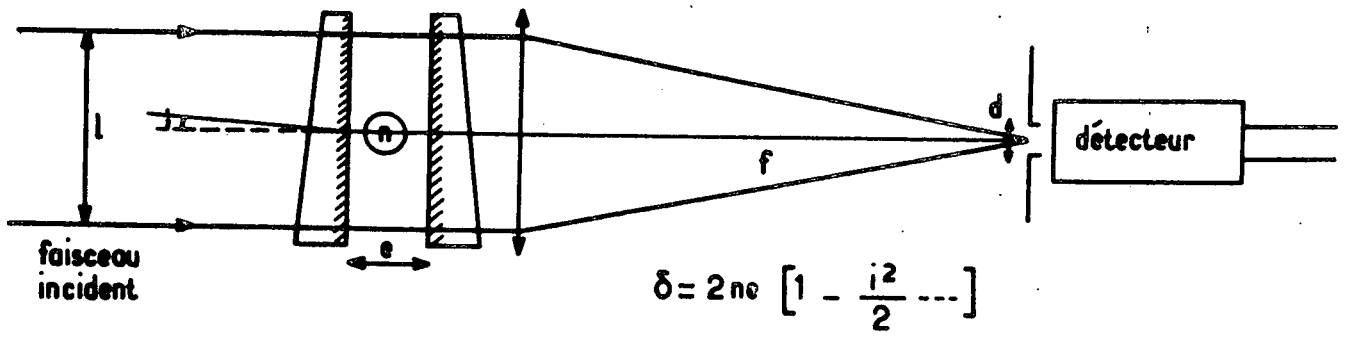


Fig. III-10

L'enregistrement correspondant à un faisceau incident monochromatique fournit la fonction d'appareil de l'interféromètre et permet de définir sa finesse N , rapport de l'interordre I qui est la période des enregistrements à la largeur totale à mi-hauteur de cette raie.

La largeur de la fonction d'appareil est la résultante des largeurs dues à plusieurs facteurs, qu'on peut caractériser par la finesse maximum théorique associée à chacun d'eux.

- Le coefficient de réflexion R des lames n'est pas strictement égal à 1. La finesse limite correspondante est la finesse réflectrice :

$$N_R = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R}$$

Une finesse réflectrice de 100 est obtenue pour $R = 0,97$

Une finesse réflectrice de 300 est obtenue pour $R = 0,99$

La fonction d'appareil d'un Fabry-Perot pour lequel la finesse est uniquement déterminée par la valeur de R est une fonction d'Airy de largeur I/N_R à mi-hauteur.

- Le diaphragme placé au foyer de la lentille n'est pas infiniment petit, donc infiniment sélectif. La finesse limite due au diaphragme est (55) :

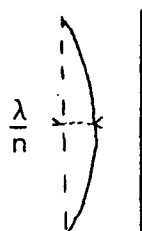
$$N_F = \frac{2}{i_0^2} \frac{I}{\omega_0}$$

I est l'interordre du Fabry-Perot (ici en fréquences) et ω_0 la fréquence étudiée. i_0 est le rayon angulaire sous lequel est vu le diaphragme. Avec les notations de la figure 10 :

$$i_0 \# \frac{d}{2f}$$

La fonction d'appareil associée est une fonction rectangulaire de largeur I/N_F .

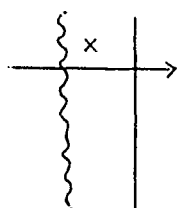
- Enfin, les lames ne sont ni parfaitement planes, ni parfaitement parallèles. Il s'agit de défauts de surface ou de réglage : (55)



- Si les lames présentent une courbure de flèche λ/n , la finesse associée à ce défaut est :

$$N_{D_1} = \frac{n}{2}$$

où λ est la longueur d'onde incidente. La fonction d'appareil associée est rectangulaire de largeur I/N_{D_1}



- Si elles présentent un défaut de micropoli gaussien caractérisé par son écart quadratique moyen $\sqrt{x^2} = \lambda/n$, la finesse limite est :

$$N_{D_2} = \frac{n}{4,7} \quad \text{et la fonction d'appareil est une}$$

gaussienne de largeur $\frac{I}{N_{D_2}}$ à mi-hauteur

- Enfin, en présence d'un défaut de parallélisme d'amplitude totale λ/n , la finesse limite est

$$N_{D_3} \sim 0,58 n \quad \text{la fonction d'appareil a pour}$$

largeur $\frac{I}{N_{D_3}} = \Gamma$ et varie comme $\sqrt{1 - 3 \left(\frac{\omega}{\Gamma}\right)^2}$. Sa forme

est donc intermédiaire entre la gaussienne et la fonction rectangulaire.



- Dans le cas général, ces trois défauts existent simultanément. La fonction d'appareil associée à l'ensemble est donnée par le produit de convolution des trois fonctions partielles.

- De même, la fonction d'appareil complète de l'interféromètre est le produit de convolution des fonctions associées à la finesse réflectrice, à la taille du diaphragme et aux défauts de surface. La luminosité d'un F.P.P. est évidemment proportionnelle à la surface utilisée des lames. Or, on constate

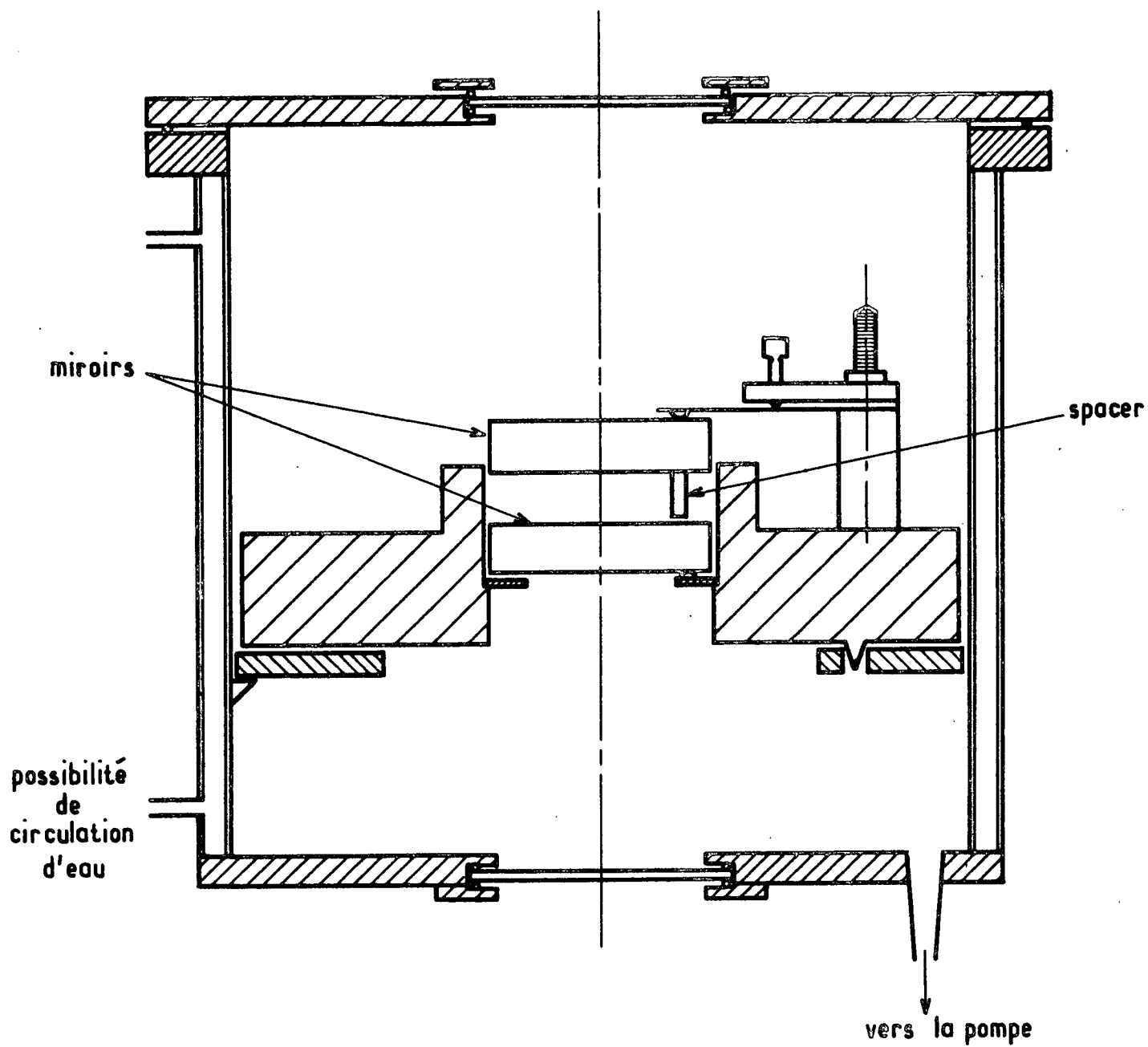
que dans l'expression de la finesse N_D , ce sont des écarts absolus à la planéité ou au parallélisme qui interviennent. La réalisation et le réglage de lames de grande surface sont donc difficiles.

C'est effectivement ce type de problème que nous avons rencontré sur les deux F.P.P. utilisés. Non traitées, les lames sont excellentes ($\frac{\lambda}{200}$), mais cette qualité ne persiste pas après le traitement semiréfléchissant. L'étude détaillée des lames traitées nous a montré essentiellement l'apparition de courbure concave. (On ne constate pas de défaut de micropoli sensible). Ceci impose de diaphragmer fortement l'interféromètre; il en résulte évidemment une perte de luminosité.

Lorsque la finesse dépasse 40, ce qui est le cas du F.P.P. Burleigh, les problèmes de stabilité du réglage deviennent cruciaux. Ils sont actuellement à l'étude. (☆) On conçoit que dans ces conditions la modification de l'épaisseur optique ne, qui doit s'effectuer sans chute de finesse, est délicate. Un balayage en pression, avec variation de n et non pas de e , est aisé à réaliser et sa linéarité est souvent bonne. C'est ainsi que nous avons procédé pour le premier F.P.P. utilisé (figure 11) dont la finesse ne dépassait guère 25.

Le F.P.P. Burleigh actuellement à l'étude est balayé électriquement. Le support d'un des miroirs est monté sur trois cales piézoélectriques auxquelles on applique une tension en dent de scie. Le réglage fin de l'interféromètre se fait également par l'intermédiaire de tensions réglables appliquées à ces cales.

(☆) Note ultérieure : Nous avons placé l'interféromètre dans l'enceinte réalisée par Jobin-Yvon et l'avons thermostatée (environ au 1/10^e de degré). Dans ces conditions, une finesse de 60 est stable sur plusieurs heures. En l'absence de régulation de température l'interféromètre, même placé dans une enceinte fermée, se dérègle en moins de quinze minutes. L'étude a montré que les dilatations thermiques observées au niveau des cales piézoélectriques sont en cause. Elles sont importantes et surtout non identiques d'une cale à l'autre (le rapport des dilatations relatives d'une cale à l'autre peut atteindre 2).



Enceinte de pression
et Fabry Perot plan

Fig. III-11

Echelle 1/2

Les finesses atteintes en diaphragmant les lames sont de l'ordre de 60 pour un diamètre utile de 10 mm environ. Malgré la faible surface utilisée, un balayage en pression ne donne pas de bons résultats, probablement par suite des variations de température qui en résultent au niveau de l'interféromètre. Nous avons signalé en effet que la température de la pièce varie fortement en cours de manipulation. Aussi, le Fabry-Perot, placé dans une enceinte fermée, n'est-il pas en équilibre thermique avec l'air pénétrant dans celle-ci lors du balayage en pression (l'enceinte est vidée, puis on la laisse se remplir lentement en ouvrant une microfuite).

4. Les Fabry-Perot sphériques

La théorie du Fabry-Perot sphérique confocal (FPS) est due à CONNES (⁵⁶). Nous avons rappelé figure 12 le schéma de l'interféromètre. Pour réaliser une analyse en fréquence, celui-ci doit être diaphragmé (afin d'éliminer le second terme dans δ) puis son épaisseur optique modulée.

Comme dans le cas du FPP, on peut caractériser les divers facteurs limitant la finesse de l'interféromètre par des finesses maximales associées à chacun d'eux. Ainsi, la finesse réflectrice :

$$N_R = \frac{\pi \sqrt{R}}{2(1 - R)}$$

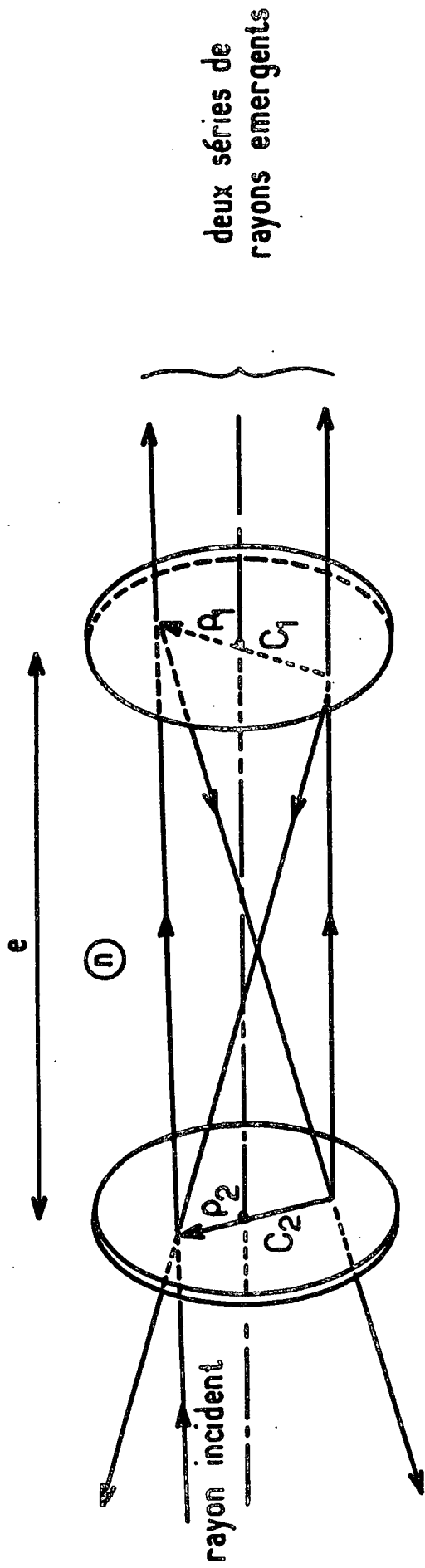
elle est moitié de celle d'un FPP dont les lames ont la même réflectivité, car l'interféromètre est parcouru 4 fois (2 aller - retour). Ceci apparaît d'ailleurs dans l'expression de l'interordre :

$$I_{FPS} = \frac{c}{4ne}$$

$$I_{FPP} = \frac{c}{2ne}$$

La finesse due aux diaphragmes s'écrit :

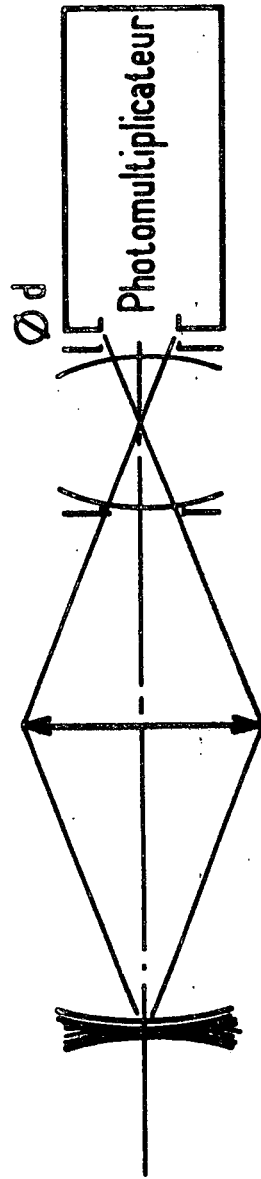
$$N_F = \frac{32 \lambda e^3}{d^4}$$



$\theta = (\vec{P}_1, \vec{P}_2)$ n indice du milieu

différence de marche entre deux rayons successifs d'une même série

$$\delta = 4ne - \frac{P_1^2 P_2^2 \cos 2\theta}{e^3}$$



Fabry Pérot sphérique

Du fait de la symétrie de l'appareil, il n'y a pas d'équivalent à un défaut de parallélisme des lames. En revanche, les défauts de micropoli sont gênants. Il peut également se faire que les miroirs, qui au 4e ordre près sont toujours sphériques en un point donné, n'aient pas exactement le même rayon de courbure (défaut homologue de la concavité des lames pour le FPP).

On constate alors que la valeur d du diamètre du diaphragme permettant d'obtenir une finesse donnée est très inférieure à la valeur donnée par l'expression précédente de N_F . Ceci est, bien sûr, surtout sensible pour de fortes valeurs de la finesse, comme nous l'avons constaté en utilisant l'interféromètre Tropel : les diaphragmes de 0.5 mm qui nous ont permis d'atteindre une finesse de 110 sur le faisceau diffusé conduisaient en effet à une valeur théorique de $N_F \sim 30.000$ ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$, $e = 5 \text{ cm}$). On conçoit que l'interféromètre n'est alors pas très lumineux. De plus, sa grande finesse réfléchissante (300) impose une valeur de R proche de l'unité ($R = 0,995$) et a pour conséquence une transmission très faible (quelques pour cent. Voir plus haut).

Le réglage de la distance entre les miroirs, qui est aisé dans un FPS de finesse moyenne (~ 30), est plus délicat lorsque celle-ci atteint des valeurs élevées.

La finesse limite obtenue en cas d'écart ϵ à la distance correcte est donnée par :

$$N_E = \frac{\lambda e}{32 \epsilon^2}$$

ce qui correspond, dans le cas du FPS Tropel, dont la finesse atteint 300 sur un faisceau laser, à :

$$\epsilon = 1,6 \mu \text{ pour } e = 5 \text{ cm} \qquad \epsilon = 0,7 \mu \text{ pour } e = 1 \text{ cm}$$

Cette valeur très faible explique les difficultés rencontrées lors du réglage en longueur de ce type d'interféromètres.

La longueur du FPS de 5 cm a dû être retouchée pour permettre à l'interféromètre d'atteindre les finesses précédemment mentionnées.

On constate que le balayage en épaisseur de l'interféromètre doit être réalisé sur un petit nombre d'interordres (c'est-à-dire de $\lambda/4$, soit 0.12μ) faute de quoi il y a chute de la finesse. La condition n'est cependant pas critique.

Un des miroirs de l'interféromètre est monté sur une cale piézo-électrique, le balayage s'effectue donc en appliquant sur cette dernière une tension en dents de scie. Les problèmes de stabilité mécanique et thermique sont, du fait de la petite taille de l'interféromètre et de sa symétrie, peu critiques, aussi le balayage ne pose-t-il pas de problème particulier.

L'ajustement de la longueur de l'interféromètre, une fois réalisé, n'évolue pas. Le seul réglage à effectuer est celui de l'orientation de l'interféromètre qui doit être aligné et correctement centré sur le faisceau incident. Ce réglage, assez fin, est réalisé sur le faisceau laser direct. Il est relativement aisé lorsque le FPS est réellement confocal car les figures d'interférence en divers points des faisceaux de sortie sont de bons guides. Nous avons également utilisé un Fabry-Perot sphérique de grande longueur (50 cm) construit au laboratoire. Sa monture est constituée d'invar. La mauvaise finesse de celui-ci ($F \sim 20$) s'explique par la relativement grande surface de miroirs utilisée ($D \sim 2 \text{ mm}$) car elle n'est pas améliorée lorsqu'on accroît la réflectivité des miroirs et est beaucoup plus faible que N_F ($\sim 10^5$ pour $e = 50 \text{ cm}$).

L'interféromètre Tropel a un interordre de 1500 MHz et une finesse de l'ordre de 100 sur le faisceau diffusé, ce qui conduit à une fonction d'appareil de 15 MHz de large.

Le FPS de grande longueur a un interordre de 150 MHz et une fonction d'appareil de 8 MHz de large. Il devrait être possible d'améliorer cette valeur en achetant des miroirs de meilleure qualité optique (le problème de la stabilisation du laser sera alors à reconsidérer). Il a l'avantage d'être très

lumineux, et sa grande résolution en fait un bon instrument d'étude dans le domaine du mégahertz (⁵⁷). (Pour des enregistrements longs, il serait nécessaire de le thermostatier car il est, du fait de sa taille, très sensible aux variations de température.).

Nous avons, dans ce qui précède, supposé le balayage de l'épaisseur optique du Fabry-Perot parfaitement linéaire au cours du temps, et le défilement de l'enregistreur régulier. Les enregistrements sont alors périodiques avec l'interordre pour période.

Nous n'avons pas observé d'irrégularité dans le défilement de l'enregistreur. Cependant, on constate que les spectres enregistrés ne sont pas périodiques, car l'interordre, distance entre raies homologues de deux ordres successifs, n'est pas constant au cours d'un enregistrement. Cette variation traduit la non linéarité du balayage. Elle est faible lorsque l'interféromètre est balayé en pression (moins de 1% sur un interordre), mais devient souvent gênante lorsqu'on utilise un balayage piézoélectrique. Elle est alors due à une double cause, non linéarité de la dent de scie appliquée, non linéarité et hystérésis de la cale piézoélectrique.

Le choix de cette dernière est en fait un compromis entre les qualités de linéarité et de stabilité en température qui semblent incompatibles. Aussi est-il restreint. Le seul élément susceptible d'être modifié est la qualité de la dent de scie elle-même. On peut, soit réaliser un générateur de dents de scie parfaitement linéaires, soit tenter de compenser la non linéarité de la cale piézoélectrique par une non linéarité provoquée de la dent de scie. Cette dernière méthode exige, pour donner de bons résultats, un montage électronique complexe et s'impose surtout dans les expériences utilisant des dispositifs d'accumulation (⁵⁸).

Nous lui avons préféré l'emploi d'une dent de scie parfaitement linéaire, car, en l'absence d'accumulation, il est aisé d'évaluer sur les enregistrements les non linéarités de balayage et de les corriger avec précision par le calcul.

Cette dent de scie de qualité est fournie par un générateur construit au laboratoire.

Une rampe basse tension (de 0 à 10 volts) dont la linéarité est meilleure que 10^{-4} est obtenue à l'aide d'un dispositif logique suivi d'un convertisseur digital-analogique. On peut en choisir les tensions extrêmes (qui peuvent être égales) de façon quasi continue et la vitesse d'incrémenta-tion dans un rapport 2^{12} par le jeu des divers compteurs et diviseurs.

Cette tension a été substituée à la tension de référence d'une alimentation Fluke (0 - 2000 volts). A la sortie de celle-ci, on obtient une rampe de haute tension, le rapport de conversion étant réglable (avec au maximum 2000 volts pour 10 volts d'entrée). De par la construction même de l'alimentation, la linéarité de la rampe n'est pas altérée.

Cette rampe est ensuite appliquée à trois potentiomètres montés en parallèle et les tensions prélevées envoyées sur les bornes de sortie de l'appareil. Pour une position donnée des potentiomètres, les trois rampes obtenues sont linéaires à 10^{-4} près. La linéarité des potentiomètres, conti-nûment réglables, n'est pas nécessaire. En revanche, leur stabilité en tempé-rature doit être bonne, ce que nous avons vérifié.

Ceci permet le pilotage précis d'un Fabry-Perot plan ou sphérique.

Trois potentiomètres identiques, alimentés par une source de tension supplémentaire, permettent le réglage fin d'un Fabry-Perot plan (l'ajustement des tensions continues s'effectue sur une armature des cales, le balayage sur l'autre).

Lors de l'emploi du FPS Tropel, nous avons utilisé les rampes décroissantes du générateur qui fournissent un balayage assez linéaire (3% de non linéarité et une bonne reproductivité. Du fait de l'hystérésis de la cale, la non linéarité atteint 10% sur les rampes montantes). Le balayage du FPP Burleigh est équivalent mais l'hystérésis moins prononcée.

Après cette étude des lasers et interféromètres, nous allons présenter l'ensemble du montage.

5. Schéma général du montage

La figure 13 donne le schéma du montage optique pour une expérience réalisée à un angle de diffusion de 90° ; l'interféromètre est le FPS Tropel.

L'ensemble de ce montage repose sur une dalle de granit (260 x 130 x 15 en cm), isolée de la table de bois supportant le tout par des amortisseurs "Vibrachoc" qui filtrent les vibrations mécaniques du bâtiment. L'élimination de la lumière parasite venant de la pièce est assurée par un calfeutrage de rideaux noirs soutenus par des panneaux rigides.

L'utilité de l'enceinte d'Altuglas placée devant le laser est double : assurer un environnement propre à l'avant du laser, et réaliser l'isolement thermique du FPS de référence, placé dans son "four" à l'intérieur de l'enceinte. Il n'est alors pas nécessaire de thermostatier celui-ci ce qui simplifie l'organisation du montage : pour thermostatier correctement le four, il faudrait en effet lui imposer une température sensiblement différente de l'ambiante, ce qui reviendrait à créer dans la pièce un point chaud que les petites dimensions de celle-ci ne permettraient pas d'isoler facilement.

L'optique est placée sur des rails de duralumin rectangulaires. Une disposition à deux étages a été adoptée lors de l'usage de Fabry-Perot plans. La structure générale, très lourde, est peu sensible aux vibrations. Elle a été conçue spécialement pour ce montage afin de faciliter les réglages et d'assurer leur reproductibilité.

Le gaz à étudier est placé dans une cellule métallique dont les caractéristiques sont déterminées par l'angle de diffusion choisi et la pression maximum utilisée.

Les cellules utilisées pour les angles de diffusion de 30° , 45° et 90° sont en laiton noirci et ont des caractères assez voisins.

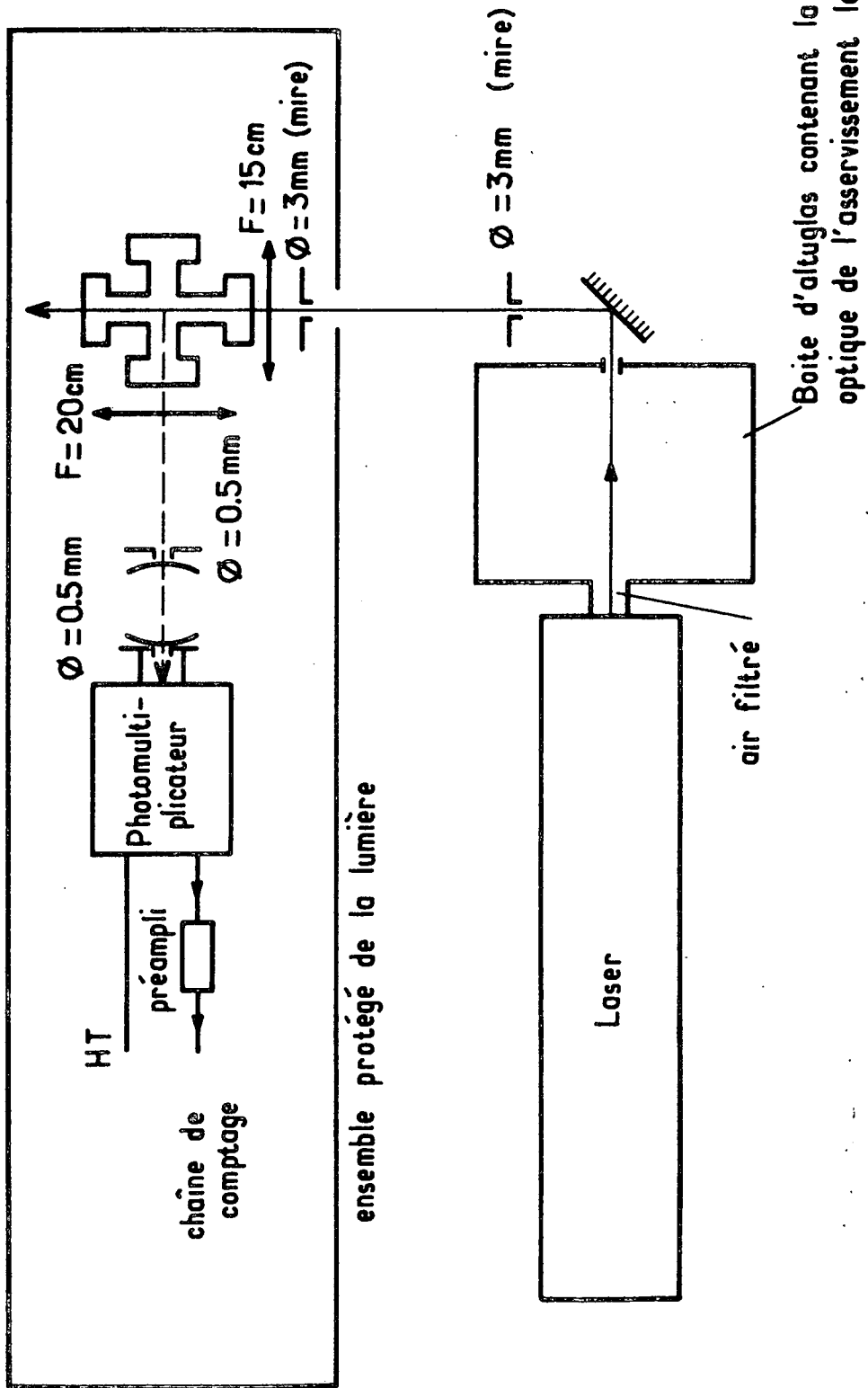


Fig. III-13 Schéma général du montage

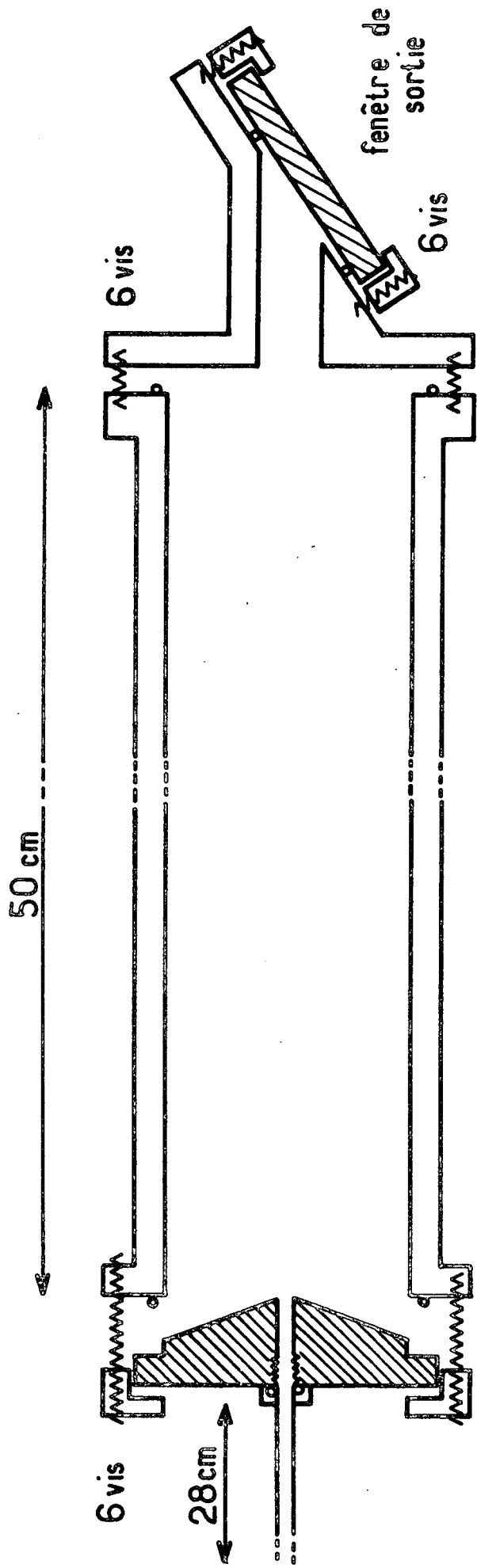
La lumière parasite due aux réflexions sur les vitres ou les parois est peu gênante pour ces angles. Aussi est-ce la tenue en pression qui détermine la constitution de ces cellules qui sont de taille assez faible et supportent une centaine d'atmosphères.

La cellule de diffusion vers l'arrière est très différente des précédentes (figure 14) car le problème de la lumière parasite est alors prépondérant. La diffusion a lieu à 170° du fait de la fenêtre n° 2 constituée d'une lentille conique. Le tuyau métallique permet d'isoler la fenêtre d'entrée et d'éliminer la lumière parasite à son niveau. Enfin, la lumière parasite due à la fenêtre de sortie, placée à l'incidence de Brewster, est hors du champ de la lentille conique.

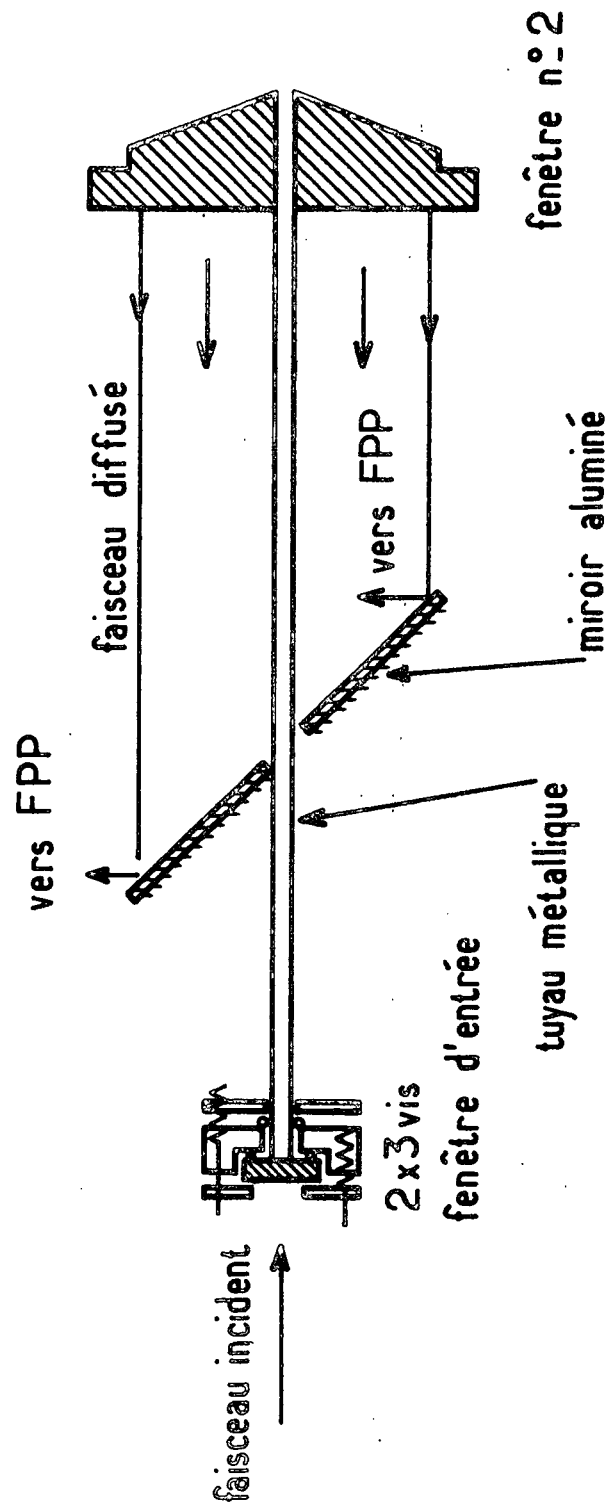
Ces précautions imposent une cellule de grande taille, que nous avons réalisée en duralumin, plus léger que le laiton (l'intérieur en a été noirci à la peinture mate). La fenêtre arrière est très grande et constitue vis-à-vis de la pression le point faible de la cellule. On ne peut dépasser sans risque une pression de 7 atmosphères.

Bien que très supérieure aux cellules antérieurement utilisées (51) pour la diffusion vers l'arrière, du fait essentiellement de l'isolement de la fenêtre d'entrée, cette cellule donne encore un peu de lumière parasite sur la raie centrale. Elle nous a été utile lors des expériences utilisant le laser He-Ne, pour lesquelles l'intensité diffusée est très faible. On cherche alors à se placer au plus grand angle de diffusion possible, afin de pouvoir utiliser une ouverture notable sans que l'incertitude relative qui en résulte sur le vecteur d'onde diffusé devienne gênante (elle se traduit essentiellement par un élargissement apparent des raies Brillouin du fait de la dispersion sur leur position).

Ceci n'était pas à négliger avec une source de faible puissance. Mais nous avons abandonné cet angle de diffusion lorsque nous avons travaillé dans le vert.



Cellule de diffusion vers l'arrière échelle 1/2



Le dernier point du montage dont nous n'avons pas encore parlé est le détecteur. Il s'agit d'un photomultiplicateur sensible, dont on diminue le bruit de fond en refroidissant sa photocathode par une circulation d'azote gazeux.

Il est suivi d'une chaîne de comptage munie d'un discriminateur. Dans le rouge, on a utilisé un ITT FW 130 choisi pour son très faible bruit. Le taux de comptage a varié de 10^3 à 10^5 coups/minute environ; le bruit du PM est d'origine statistique.

Dans le vert, on a utilisé un EMI 9635 QB, peu bruyant pour une très grande sensibilité. Le signal varie de 10^4 coups/mn à la pleine échelle du compteur (10^6 /mn, éventuellement avec atténuateur). Là encore, le bruit est réduit à sa contribution statistique. On a éventuellement eu recours à la constante de temps du compteur, qui peut varier de 0.5 à 50 s. Nous n'avons jamais utilisé de constantes de temps supérieures à 10 s, et très rarement les valeurs 5 s et 10 s. Les instabilités de toute sorte -électrique ou mécanique- qui peuvent affecter le montage sont en effet lissées et peuvent passer inaperçues, tout en ayant déformé le spectre enregistré.

Nous concluons cette présentation du montage expérimental par les figures 15 et 16 qui illustrent le type d'enregistrements obtenus, et passerons ensuite à l'exploitation de ces résultats.

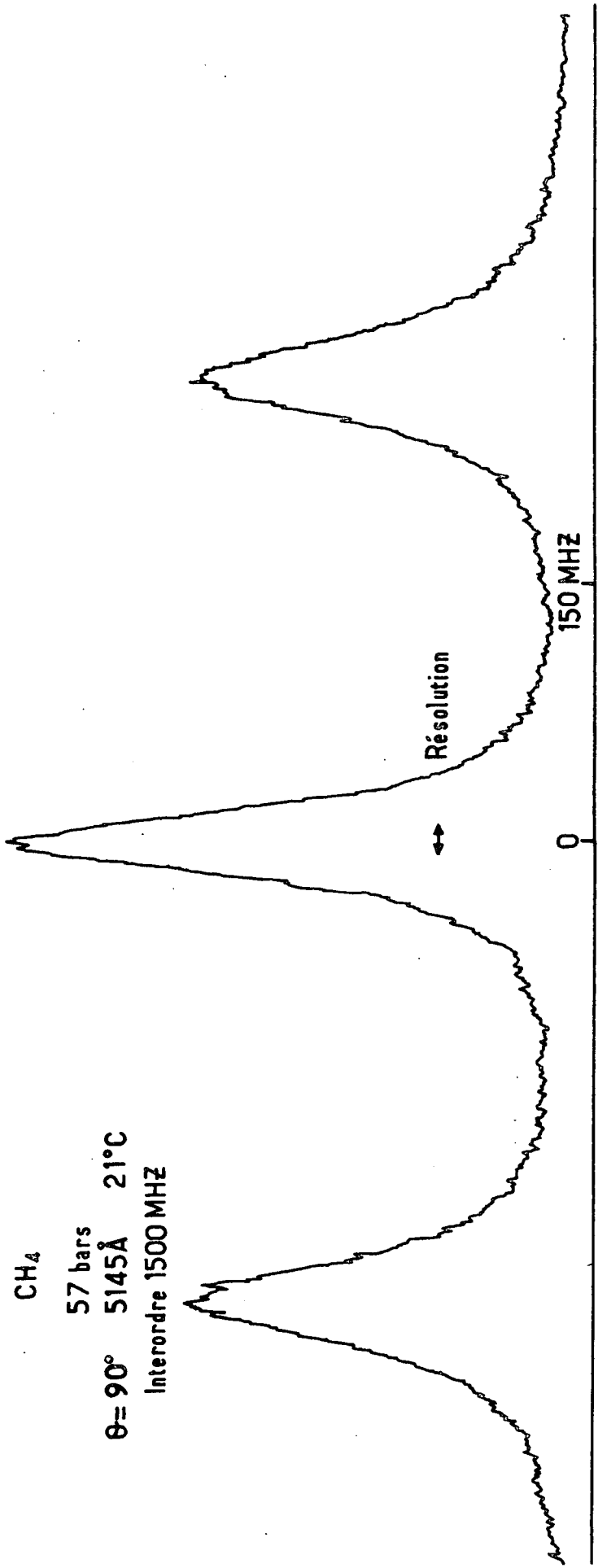


Fig. III-15-

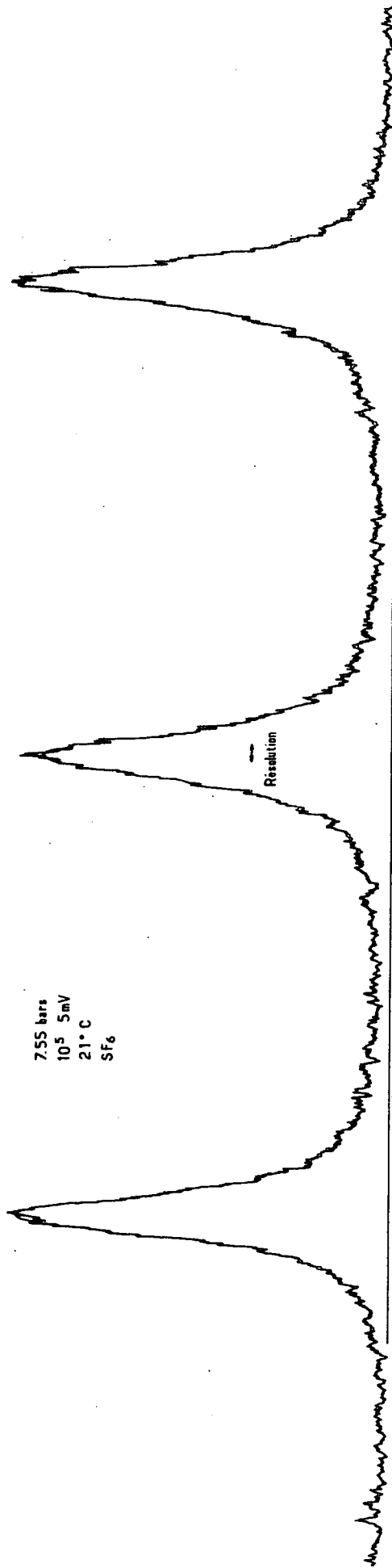


Fig. III-16

CHAPITRE IV

- ETUDE EXPERIMENTALE ET RESULTATS -

I. INTRODUCTION

Le but de notre travail expérimental était initialement (1970) la détermination des nombres Z caractérisant la relaxation de rotation d'un ensemble de gaz à l'aide de la théorie M_p , et la confrontation des résultats obtenus avec les mesures acoustiques.

L'amélioration des techniques expérimentales a suscité de nouveaux travaux théoriques, tels la théorie TH dans le domaine hydrodynamique et la théorie des modèles dans le domaine cinétique, et notre travail s'est orienté vers l'emploi de ces nouvelles descriptions, l'approche initiale constituant ainsi une étude préliminaire.

Parmi les équipes travaillant dans ce domaine, la plus ancienne est celle du M.I.T. dont les travaux sur les gaz monoatomiques ⁽²⁾⁽³⁾ peuvent être considérés comme définitifs et qui est actuellement orientée vers d'autres secteurs de recherches.

L'hydrogène et ses isotopes sont étudiés de façon très complète par l'équipe du Professeur May, de Toronto ⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾.

La théorie des modèles est testée avec une grande précision dans son domaine de validité (gaz parfait) jusque dans le régime cinétique. La difficulté de cette étude est due aux très faibles valeurs de l'intensité diffusée par ces gaz légers, de polarisabilité faible. En contrepartie, les corrections de non idéalité y sont longtemps négligeables, et les fortes valeurs de la vitesse du son (donc du déplacement Brillouin) permettent une résolution moyenne.

Nous avons eu avec ce groupe de nombreux contacts sur le plan théorique et expérimental et sommes heureux de le remercier ici.

Notre travail, auquel collabore depuis Octobre 1974, Jean Larour, s'est développé dans une voie un peu différente : si l'on examine les conditions de stricte validité des descriptions théoriques, il apparaît que, l'hydrogène et ses isotopes mis à part, aucun gaz usuel ne les satisfait.

- La théorie des modèles décrit la relaxation d'un gaz parfait lorsqu'on peut la caractériser par un temps unique
- La théorie TH peut être appliquée aux gaz réels mais ne traite qu'un processus à temps de relaxation unique et long devant τ_c .

Nous devons déterminer parmi ces hypothèses celles qui imposent des restrictions absolues et celles dont il est possible de s'affranchir.

- Rien n'empêche a priori de généraliser les théories à un processus décrit par plusieurs temps de relaxation voisins, si ceux-ci et les chaleurs spécifiques associées sont connus entièrement. On devrait alors tenir compte du fait que l'évolution des divers niveaux d'énergie s'effectue par couplage avec la translation, mais aussi par couplage mutuel. En pratique, une analyse complète est inutile dans la théorie de la diffusion, car les spectres obtenus ne fournissent qu'une information moyenne, peu sensible aux détails des processus. On peut donc se contenter dans ce cas d'une théorie à un seul temps de relaxation qui apparaîtra comme une moyenne sur les différents niveaux d'énergie. Cette première restriction n'est donc pas fondamentale.
- Si plusieurs processus de relaxation interviennent, ce qui est le cas des gaz possédant à l'ambiante une contribution vibrationnelle notable à la chaleur spécifique, chacun d'eux sera affecté d'un temps de relaxation unique et devra être pris en compte séparément lorsque ces temps ne sont pas proches. Nous avons ainsi généralisé la théorie TH à deux processus en parallèle de temps caractéristiques très différents.
- L'hypothèse de l'état parfait est en revanche nécessaire à la validité de la théorie des modèles dans laquelle on ne peut introduire facilement de corrections de non idéalité du gaz.

- La condition $Z \gg 1$ dans la théorie TH intervient dans l'expression de la conductivité thermique en limite haute fréquence (λ^*) donc sur le détail de la raie centrale dans cette limite. Comme nous l'avons signalé plus haut, cette limite se trouve dans le domaine cinétique pour $Z \gtrsim 1$, ce qui laisse prévoir un bon comportement de la théorie TH dans son domaine de validité (hydrodynamique) même pour $Z \sim 1$ ^(*).

On peut donc espérer décrire pratiquement de nombreux gaz par un emploi judicieux des calculs actuellement disponibles, sous le contrôle de l'expérience.

C'est vers le test des théories dans ces situations limites que nous avons orienté notre travail.

Sa difficulté particulière est d'éviter toute ambiguïté : on doit s'assurer qu'une défaillance de la théorie n'a pas été masquée par un choix erroné de Z ou des corrections de non idéalité du gaz.

Ceci nous a conduit à des études couvrant un domaine étendu de pressions donc à l'élaboration d'un montage de résolution élevée, qui a permis d'analyser la structure de la raie centrale dans SF_6 . Ceci constitue aujourd'hui la preuve la plus précise de la validité de la théorie TH ⁽⁶¹⁾.

Avant de présenter le détail de nos expériences, nous allons indiquer quels procédés sont utilisés habituellement dans les montages de diffusion de la lumière par les gaz, ce qui nous permettra de situer les ordres de grandeur du problème.

(*)

Il peut paraître très discutable d'utiliser la théorie TH même pour $Z \sim 1$ sous prétexte que ses insuffisances ne seront de toute façon pas observées. Pourquoi ne pas utiliser alors les théories M_p ou M_E ? La raison en est que, même si l'expression de λ^ est approchée, sa valeur numérique est en général assez bonne car les quantités qui y apparaissent sont toujours proches. D'autre part, l'évolution des largeurs de raies en fonction de la pression est respectée du fait de la présence des termes en Dq^2 . Ceci permet de prévoir que seules des variations mineures apparaîtront.*

II. PROCEDES EXPERIMENTAUX

Nous avons vu que le paramètre caractérisant le comportement translationnel d'un gaz est le produit $q\Lambda$ du vecteur d'onde q par le libre parcours moyen Λ . De même, la valeur du paramètre $Zq\Lambda$ caractérise l'état du gaz par rapport au processus de relaxation de temps $Z\tau_c$, où τ_c est le temps entre collisions.

Pour observer l'ensemble des comportements translationnels d'un gaz, ou l'ensemble d'un phénomène de relaxation, il faut faire varier le paramètre correspondant entre les valeurs

$$\left\{ \begin{array}{ll} q\Lambda \ll 1 & \text{domaine hydrodynamique} \\ Zq\Lambda \ll 1 & \text{limite basse fréquence} \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{ll} q\Lambda \gg 1 & \text{domaine cinétique} \\ Zq\Lambda \gg 1 & \text{limite haute fréquence} \end{array} \right.$$

Ceci peut être réalisé par variation de l'angle

$$q \propto \sin \frac{\theta}{2}$$

mais également, ce qui est spécifique des gaz, par modification de la densité ρ_0

$$\Lambda \propto \frac{1}{\rho_0}$$

Dans le cas du gaz parfait, les résultats de ces deux procédés sont identiques. Dans le cas des gaz réels, les observations ne sont pas absolument équivalentes du fait de la non idéalité, mais $q\Lambda$ (ou $Zq\Lambda$) reste un bon paramètre du comportement du gaz.

Tableau 1

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad \Lambda \# 1,8 \tau_c \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad \lambda_0 = 5145 \text{ \AA} \quad T = 293 \text{ K}$$

$\Delta B =$ déplacement Brillouin en limite $\left\{ \begin{array}{l} \text{BF rotation} \\ \text{HF vibration} \end{array} \right\}$ MHz
 $2Ry = \frac{2\lambda q^2}{\rho C_p}$ largeur Rayleigh totale à mi-hauteur

qΛ = 0,02					hydrodynamique							
Gaz	θ degrés	P atm	ΔB MHz	2Ry MHz	θ	P	ΔB	2Ry	θ	P	ΔB	2Ry
N ₂	10	8	120	4	45	35	526	18	90	65	969	33
O ₂	10	8,5	110	4	45	37	483	18	90	68	890	33
CH ₄	10	6,5	153	5	30	19	453	15	90	52	1230	35
CO ₂	10	5	94	1,8	45	22	394	8	90	40	680	15
SF ₆	10	3	51	1	90	22	345	8	180	/	/	/

liquéfaction à 22 bars

qΛ = 0,2 limite de N.S. donc de TH (précision meilleure que 2%)
pour N.S.

Gaz	θ	P	ΔB	2Ry	θ	P	ΔB	2Ry	θ	P	ΔB	2Ry
N ₂	10	0,8	120	40	45	3,5	526	180	90	6,5	969	330
O ₂	10	0,85	110	40	45	3,7	483	180	90	6,8	890	330
CH ₄	10	0,65	153	50	30	1,9	453	150	90	5,2	1230	400
CO ₂	10	0,5	94	18	45	2,2	413	80	90	4	760	150
SF ₆	10	0,3	51	10	90	2,4	412	80	180	3,4	585	110

qΛ = 1 domaine cinétique

Gaz	θ	P	ΔB	2Ry	θ	P	ΔB	2Ry	θ	P	ΔB	2Ry
N ₂	10	0,16	120	/	45	0,70	526	/	90	1,3	969	/
O ₂	10	0,17	110	/	45	0,74	483	/	90	1,4	890	/
CH ₄	10	0,13	153	/	30	0,38	453	/	90	1	1230	/
CO ₂	10	0,10	94	/	45	0,44	413	/	90	0,8	760	/
SF ₆	10	0,06	51	/	90	0,48	412	/	180	0,7	585	/

Les valeurs soulignées sont mesurées. Les autres sont calculées en supposant les gaz parfaits.

La méthode consistant à faire varier la pression du gaz à angle donné est en général choisie. Elle a l'intérêt de permettre une exploration expérimentale continue des phénomènes, et de ne pas nécessiter de modification du montage optique, ce qui permet d'être plus sûr de la stabilité des conditions expérimentales au cours de l'étude (notamment au sujet de l'ouverture angulaire tolérée ou de la sensibilité du montage à la lumière parasite). Selon l'angle choisi, le domaine de pressions à analyser sera différent. Le **tableau 1** indique la correspondance approchée entre angles d'observation et pressions pour des valeurs caractéristiques du paramètre $q\Lambda$.

Les ordres de grandeur de la largeur Rayleigh et du déplacement Brillouin permettent de déterminer les caractères de l'analyse interférométrique adaptée dans chaque cas. On a pris pour longueur d'onde incidente celle du laser à argon

$$\lambda_0 = 5145 \text{ \AA} \quad \text{raie verte}$$

Le temps entre collisions τ_c est calculé selon la convention usuelle (62)

$$\eta_S = 1,27 p \tau_c$$

η_S en poises
 p en baryes
 τ_c en secondes

(formule obtenue pour η_S par la méthode de Chapman Enskog dans le cas d'un potentiel de sphères dures, pour lesquelles la définition de τ_c ne présente pas de difficulté).

Cette convention permet également de définir sans ambiguïté le nombre Z , qui est le rapport du temps de relaxation τ de l'énergie interne au temps τ_c entre collisions :

$$Z = \frac{\tau}{\tau_c} \quad \left(\tau_\eta = \tau \frac{C_V^*}{C_V} \right)$$

Le domaine où $Zq\Lambda \sim 1$ est celui où l'on observe la dispersion de la vitesse du son. La demi-largeur à mi-hauteur de la raie Mountain de relaxation est alors

Tableau 2

$\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ $t = 20^\circ\text{C}$

Domaines de couplage

Rotation

	Z [☆]		B - M [☆]	R - M [☆]	I_M/I_R [☆] (intégrées)
SF ₆	2,5	$\theta = 90^\circ$	1 à 2 bars	< 0,2 bars	5×10^{-3} à 1 bar
CO ₂	3	$\theta = 45^\circ$	2 à 3 bars	< 0,1 bar	10^{-3} à 2 bars
CH ₄	9	$\theta = 90^\circ$	3 à 4 bars	même ordre de grandeur	

☆ nos déterminations

Vibration

	Z		B - M	R - M [☆]	I_M/I_R [☆]
SF ₆	$6,1 \times 10^3$	$\theta = 90^\circ$	/	~ 20 bars	~ 1
CO ₂	$5,4 \times 10^4$	$\theta = 90^\circ$	/	~ 55 bars ^{☆☆}	~ 10^{-2}
CH ₄	10^4	$\theta = 90^\circ$	/	~ 50 bars	4×10^{-2}

☆☆ début du couplage. On ne peut pousser plus loin l'observation car le gaz se liquéfie.

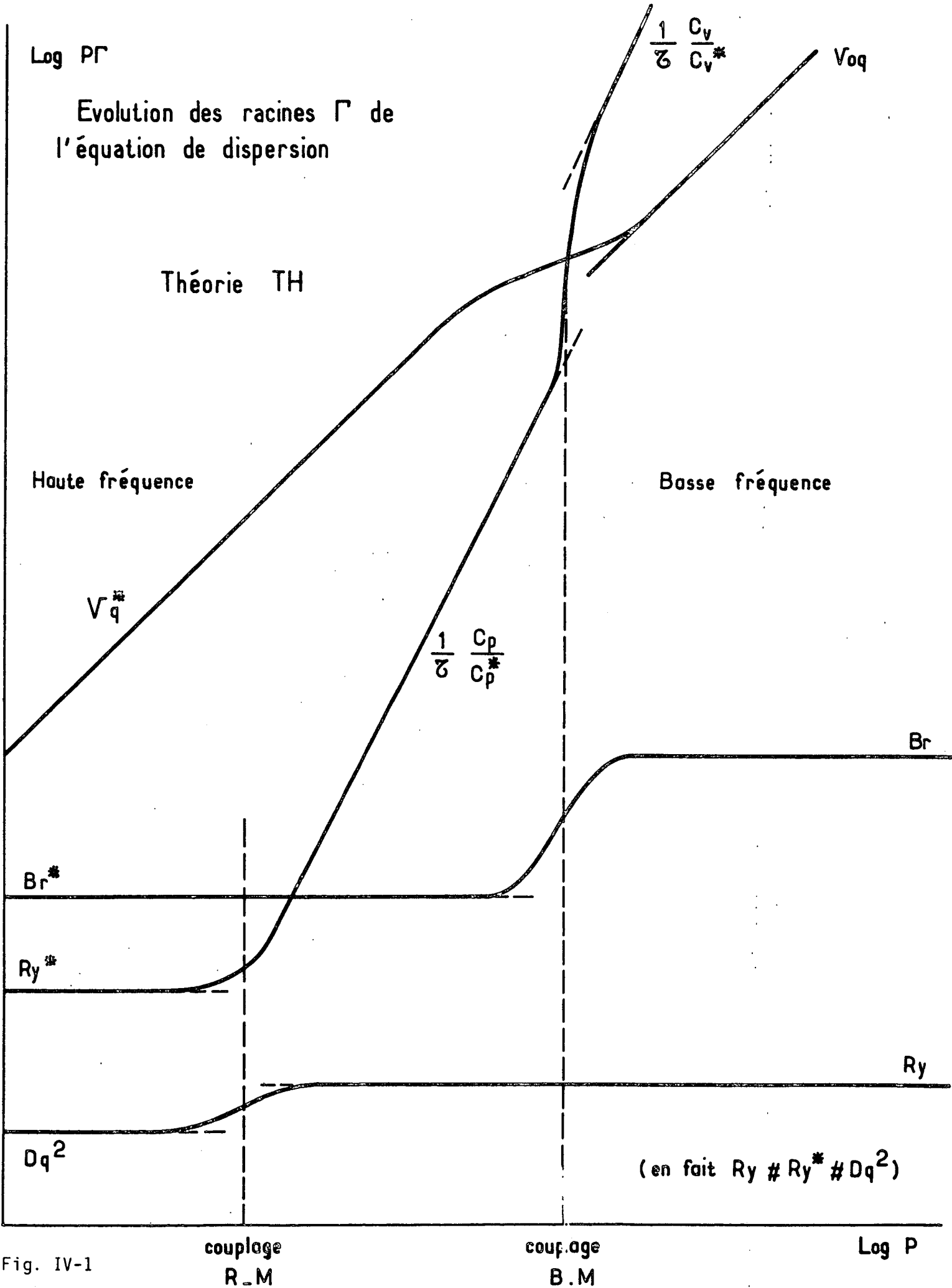


Fig. IV-1

de l'ordre du déplacement Brillouin. Ceci a pour conséquence une interaction entre les racines correspondantes de l'équation de dispersion qui sont modifiées. Aussi parlerons-nous de "couplage Brillouin-Mountain". De même, lorsque les largeurs Rayleigh et Mountain deviennent du même ordre, on observe entre elles une interaction que nous nommerons "couplage Rayleigh-Mountain". Nous avons vu que cette zone est très sensible au type de théorie employée (57), bien qu'elle n'ait pas été étudiée en détail jusqu'à présent (les expériences de diffusion étant influencées par les expériences acoustiques plus anciennes qui ne permettent pas d'étudier cet effet). Le tableau 2 situe numériquement ces domaines pour différentes valeurs de Z . La figure 1 indique l'évolution des racines de l'équation de dispersion lorsque $Zq\Lambda$ varie et met en évidence les couplages successifs entre elles.

Selon la valeur de $Zq\Lambda$, l'effet de la relaxation sera sensible soit sur la raie centrale (couplage R - M), soit sur le doublet Brillouin (couplage B - M).

Nous avons réalisé l'ensemble de nos expériences à des angles de diffusion supérieurs à 30° , ce qui correspond à des pressions assez fortes. Le montage est alors peu sensible à la lumière parasite (sauf vers l'arrière) et la résolution nécessaire n'est pas critique (on aurait aux petits angles des problèmes de stabilisation de laser par exemple). De plus, l'intensité diffusée varie comme la densité du gaz donc est notable. En contrepartie, les corrections de non idéalité deviennent importantes et leur traitement constitue une part croissante du travail de dépouillement.

On doit en effet disposer de l'évolution en fonction de la pression des chaleurs spécifiques C_p et C_v , du coefficient de compressibilité $W = \frac{PV}{RT}$ et des coefficients de transport λ , η_S et D .

La variation des trois premières quantités est calculable à l'aide des coefficients du viriel, tabulés dans l'ouvrage de Hirschfelder, Curtiss et Bird (62) pour un potentiel de Lennard-Jones. Le procédé de calcul est indiqué dans l'appendice VI. Il n'est utilisable que pour des variations faibles, aussi peut-on considérer comme constants dans cette approximation les coefficients de transport λ et η_S , D étant pris proportionnel à $1/\rho_0$.

Tableau 3

20°C

gaz	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	SF ₆
masse molaire (g)	32	28	16	44	146
τ_c 20°C $\times 10^{10} s$ 1 atm	1,6	1,4	1 *	1,17	1,20
$C_{I \text{ vib}}$ molaire unités de R	3×10^{-2}	2×10^{-3}	0,25	0,92	7,62
Z_{vib}	2×10^7 *	10^8 *	8500 *	$5,4 \times 10^4$ *	6100 *
$C_{I \text{ rot}}$ molaire unités de R	1	1	1,5	1	1,5
Z_{rot}	$4 \pm 0,5$ *	$5 \pm 0,5$ *	$8,7$ *	$\sim 2,5$	$\sim 2,5$ *
vitesse du son BF rotation HF vibration m/s	327	349	451	278	149
	(valeur limite pour le gaz parfait associé)				
α intensité diffusée 1 atm	0,9	1	2,4	2,6	6
point critique	-119°C 50 atm	-147°C 33 atm	-82°C 46 atm	+31°C 74 atm	+46°C 38 atm
	gas proches de l'état parfait à 20°C			gas éloignés de l'état parfait	

* valeurs obtenues par les méthodes acoustiques

* valeur usuelle ⁽⁴⁰⁾₍₄₁₎ mais différente de $\frac{\eta_s}{1,27p}$ qui donnerait 0,85

Aux pressions plus élevées, l'emploi de valeurs mesurées disponibles dans la littérature devient nécessaire. Les problèmes rencontrés à cette occasion seront exposés pour chaque gaz dans la suite.

Nous allons aborder à présent le détail de notre travail expérimental. Bien que les résultats obtenus présentent une progression chronologique, nous les présenterons, par souci de simplicité, gaz par gaz, par ordre de complexité croissante :

- l'azote et l'oxygène N_2 , O_2
- puis le méthane CH_4
- le gaz carbonique CO_2
- enfin l'hexafluorure de soufre SF_6

On trouvera dans le **tableau 3** quelques caractéristiques de ces gaz.

III. L'OXYGENE ET L'AZOTE

Comme on le voit sur le **tableau 3**, l'oxygène et l'azote se comportent en diffusion de la lumière de façon très analogue. La contribution vibrationnelle dans ces gaz est faible (⁴⁰) et la relaxation associée très lente, aussi n'a-t-on à tenir compte que de la relaxation de rotation dont le temps caractéristique, déterminé par mesures d'absorption ultrasonore, est de l'ordre de 4 à 5 τ_c (³⁶)(⁴¹).

- Les expériences préliminaires à faible résolution (⁶³) ont confirmé ces ordres de grandeur, conduisant à $Z \sim 4$ pour ces deux gaz (**tableau 4**).

On utilisait un montage de diffusion vers l'arrière avec pour source lumineuse le laser He-Ne et pour interféromètre un Fabry-Perot plan de finesse 25 environ. Le choix de l'angle d'observation et la bonne luminosité du Fabry-Perot permettent d'atteindre, malgré la faible intensité de la source, des taux de comptage de quelques 10^4 par minute. Cependant, bien que l'on ait utilisé une cellule évoluée, on observe sur la raie centrale 10 à 20% de lumière parasite au pic selon la pression, qui a varié de 5 à 8 atmosphères.

Tableau 4

N₂ et O₂

Expérience préliminaire

laser He-Ne $\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$ $\theta = 180^\circ$ finesse 25 FPP

Gaz	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	Zq Λ	pressions
N ₂	1120	3750	150	1 pour 6,5 bars	5 à 8 bars
O ₂	1050	3750	150	1 pour 6,5 bars	5 à 8 bars

Etudes : laser Ar $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$. Pas de lumière parasite

$\theta = 45^\circ$ finesse 55 FPS

Gaz	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	Zq Λ	pressions
O ₂	483	1500	27	0,56 à 0,11	5 à 25 bars

$\theta = 90^\circ$ finesse 55 FPS

Gaz	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	Zq Λ	pressions
O ₂	890	1500	27	0,36 à 0,16	15 à 35 bars
N ₂	969	1500	27	0,36 à 0,16	15 à 35 bars

Gaz	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	Zq Λ	pressions
N ₂	890	1500	19	0,22 à 0,04	25 à 135 bars

Pour la détermination de Z , le domaine sensible est celui où $Zq\Lambda \sim 1$ qui correspond au couplage Brillouin - Mountain. Le rapport Landau-Placzek $\frac{I_C}{2I_B}$ des intensités intégrées de la raie centrale et du doublet Brillouin varie dans ce domaine entre les valeurs (⁶⁴) :

$$\begin{aligned} \gamma - 1 & \quad \text{basse fréquence} \\ \gamma^* - 1 & \quad \text{haute fréquence} \end{aligned}$$

et constitue le paramètre le plus sensible pour la détermination de Z . Il est proportionnel au rapport B/R des hauteurs au pic de ces raies qui est le paramètre directement accessible à l'expérience

$$I_C \propto R \times \Delta_C$$

\uparrow → largeur mesurée de la raie centrale, fonction d'appareil comprise
 \uparrow → hauteur au pic de la raie centrale

$$\boxed{\frac{I_C}{2I_B} = \frac{1}{2} \frac{B \times \Delta_C}{R \times \Delta_B}}$$

Du fait de la présence de lumière parasite, ce paramètre n'a pu être utilisé. Le dépouillement des spectres expérimentaux a été effectué de la façon suivante :

Le spectre théorique calculé à l'aide de la théorie M_p a été convolué avec la fonction d'appareil expérimentale pour différentes valeurs de Z . La détermination de Z a été effectuée par comparaison numérique avec les spectres expérimentaux à l'ordinateur en utilisant une méthode de moindres carrés excluant le pic de la raie centrale.

Il est apparu que l'introduction dans les éléments de la matrice M_p des corrections translationnelles de Burnett conduisait à un accord meilleur sur la position du pic Brillouin. Ceci est aujourd'hui expliqué puisque, comme nous l'avons dit plus haut, le développement de Burnett est fortuitement correct pour les molécules de Maxwell. Ce procédé, bien que peu clair alors, nous a permis d'obtenir un accord excellent entre les spectres théoriques et expérimentaux, et de déterminer pour Z des valeurs tout à fait correctes.

Tableau 5 (rappel)

Matrice d'évolution de l'hydrodynamique translationnelle

$$M(q) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iq & 0 \\ 0 & \frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V} & -iq \frac{\gamma - 1}{\rho_0 \alpha} & -q^2 \Lambda_1 \\ -iq C_0^2 & -iq \alpha \rho_0 C_0^2 & \left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V^* \right) \frac{q^2}{\rho_0} & \frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^*} \\ 0 & q^2 \Lambda_2 & \frac{iq C_I}{\alpha} (\gamma - 1) & \frac{1}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*} + q^2 \Lambda^* \end{pmatrix}$$

$$\Lambda_1 = \frac{1}{\rho_0 C_V} \left[\frac{\lambda^*}{\rho C_V^*} - D \right]$$

$$\Lambda^* = \frac{1}{\rho_0 C_V} \left[D C_V^* \rho_0 + \frac{\lambda^* C_I}{C_V^*} \right]$$

$$\Lambda_2 = \rho_0 C_I \left[D - \frac{\lambda}{\rho_0 C_V} \right]$$

Cas de N₂ et O₂ : Relaxation de rotation $\eta_V^* = 0$

t = 20°C P = .1 atm	η_S μ poise	λ erg/cm sK	D cm ² /s	λ^* erg/cm sK
N ₂	175	2555	0,205	1825
O ₂	201	2600	0,21	1960

↓
paramètre non critique

La sensibilité à Z de l'expérience reste cependant médiocre du fait de la faible résolution et de l'importance de la lumière parasite. La précision et la fiabilité des expériences ont été considérablement accrues lorsque nous avons pu utiliser comme source le laser à Argon. Sa puissance a permis l'emploi du FPS Tropel de forte résolution (mais peu lumineux) et le choix d'angles d'observation plus propices à l'élimination de la lumière parasite. On trouvera dans le **tableau 4** les caractéristiques des expériences réalisées ainsi.

La lumière parasite y a été totalement éliminée, ce qui est vérifié en faisant en cours d'expérience des enregistrements cellule vidée (P # 0) sur lesquels n'apparaît que le bruit d'obscurité du photomultiplicateur (en général négligeable devant le signal), qui constitue le niveau zéro.

La théorie utilisée lors des dépouillements est à présent la théorie TH dont la matrice d'évolution est rappelée dans le **tableau 5**. La valeur de λ^* qui y figure est donnée par la relation :

$$\lambda^* = \lambda - \rho_0 C_I \Delta_{\text{rot}}$$

dans laquelle la valeur de Δ_{rot} est mal connue. En pratique, nous avons utilisé pour Δ_{rot} la valeur du coefficient de diffusion D et vérifié à l'ordinateur que des variations importantes de λ^* (10 à 20%) avaient sur les résultats du calcul des effets indécélables, ce qui est conforme à nos prévisions.

Nous avons préféré à la comparaison directe des spectres théoriques et expérimentaux l'étude de paramètres bien choisis caractérisant le spectre

- . Le paramètre R/B, qui est le plus sensible à Z.
- . Le déplacement Brillouin ΔB apparent, mesuré au pic. ou plutôt les
- . Les largeurs Br et Ry des raies Brillouin et Rayleigh (Margeurs totales à mi-hauteur 2Br et 2Ry, fonction d'appareil non comprise) ou parfois le rapport RB/B du minimum RB entre les raies Rayleigh et Brillouin au pic Brillouin B.

$\frac{R}{B}$ theorie TH

Cas de l'azote à $\theta = 45^\circ$

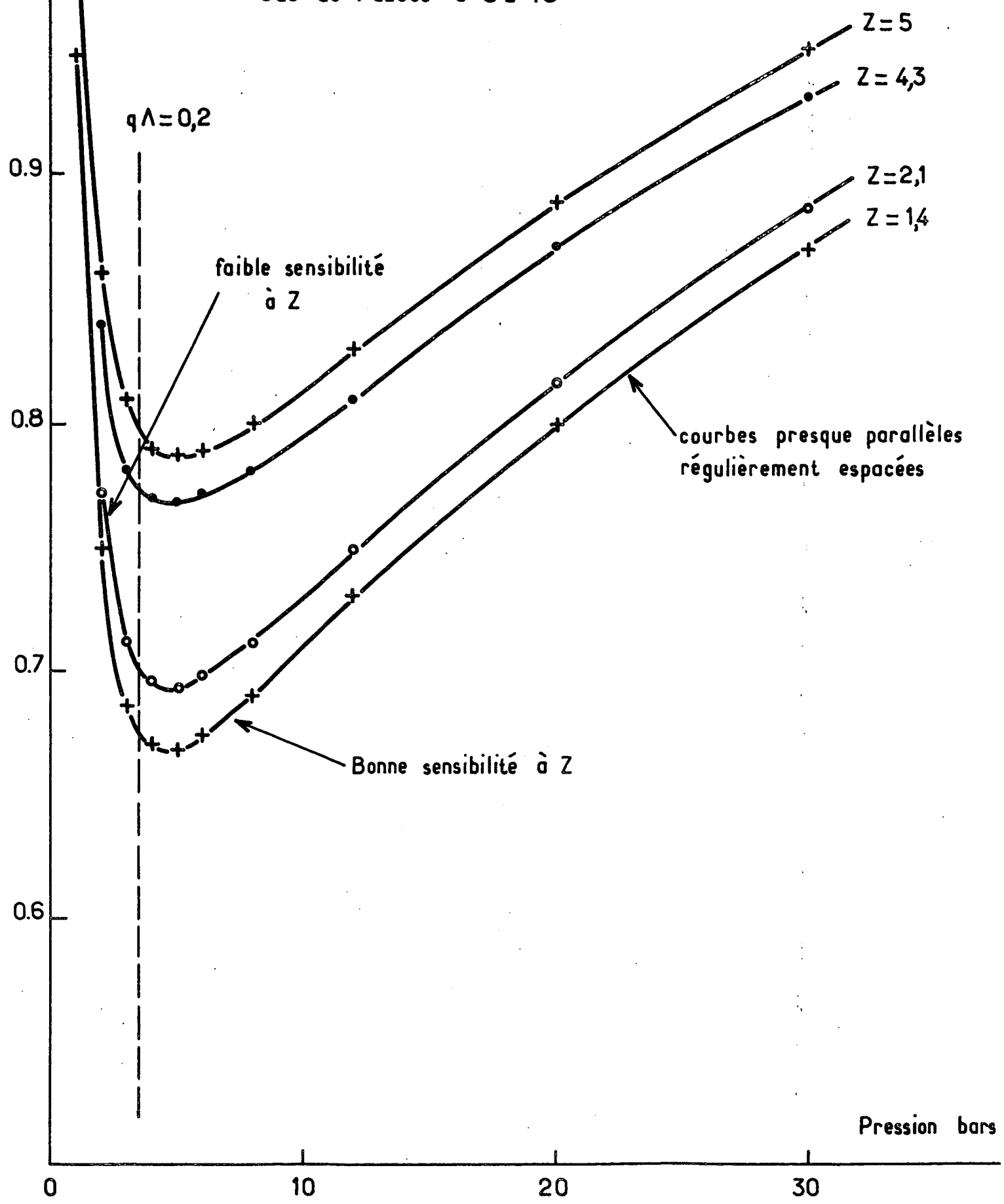


Fig. IV-2

Pression bars

L'évolution de ces paramètres en fonction de la pression a été déterminée et comparée aux prévisions théoriques (après convolution avec la fonction d'appareil expérimentale). L'intérêt de procéder ainsi est multiple : D'une part, il est aisé d'effectuer des moyennes sur un ensemble d'enregistrements pris dans les mêmes conditions d'angle et de pression, même si l'intensité laser ou l'interordre apparent ont évolué. Nous bénéficions ainsi des avantages des méthodes d'accumulation de données, sans en subir les inconvénients (nécessité d'une électronique évoluée pour corriger les dérives avec une précision suffisante pour ne pas réduire la résolution du système d'une façon souvent difficile à contrôler). De plus, on connaît la dispersion des résultats. D'autre part, il est précieux de disposer de paramètres individuels objectifs, plutôt que d'estimer la coïncidence de deux spectres, soit par superposition -ce qui est facilement subjectif-, soit même à l'ordinateur par méthode de moindres carrés, nécessairement globale, et qui d'ailleurs peut être discutée, les poids statistiques accordés aux différentes régions du spectre n'étant pas nécessairement égaux.

Lorsque, de plus, l'expérience est réalisée dans un domaine étendu de pressions, la comparaison entre théorie et expérience à l'aide des réseaux de tous ces paramètres devient très sûre.

Comment se présentent-ils pratiquement ?

En première approximation (gaz parfait), les largeurs de raie varient en $1/P$ et leur recouvrement (RB/B) en $1/P^2$. La largeur Rayleigh R_y dépend peu de Z dans la zone $Zq\Lambda \lesssim 1$, en revanche la largeur Brillouin Br (et par suite le paramètre RB/B) en dépendent par l'intermédiaire de η_v . Le paramètre R/B croît avec Z à pression donnée. Son comportement caractéristique apparaît sur la **figure 2**. Si le gaz était parfait, R/B serait pratiquement constant ^(☆) hors de la zone de relaxation. La croissance observée ici est due à la non idéalité du gaz.

(☆) *De façon rigoureuse, c'est le rapport R/B avant convolution par la fonction d'appareil qui est constant dans ce cas. Comme les largeurs de raie varient en $1/\rho_0$ et qu'elles sont différentes en général, le rapport R/B après convolution varie avec la pression. Dans notre cas, l'effet est faible.*

Pour introduire dans les calculs les corrections correspondantes, il nous faut tenir compte de la dépendance en pression des éléments de la matrice d'évolution (tableau 5). Dans le développement, le coefficient α s'élimine. En revanche, on doit déterminer :

$$C_0^2 = \frac{1}{\rho_0 \chi_T}$$

dont l'expression en fonction de la compressibilité $W = \frac{PV}{RT}$ est :

$$C_0^2 = \frac{RT_0}{M} \frac{W}{1 - \frac{P_0}{W} \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T} \quad (1)$$

On connaît en général le réseau de la compressibilité en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température, ce qui permet en principe de calculer cette expression. Le plus souvent, nous en utiliserons l'approximation (qui modifie faiblement le terme d'ordre 2 en pression) :

$$C_0^2 \approx \frac{RT_0}{M} W^2 \quad (2)$$

L'emploi de la formule exacte (1) qui comporte une dérivation demande des précautions particulières, comme nous le verrons plus loin.

Dans l'oxygène et l'azote, la formule approchée (2) est tout à fait suffisante dans le domaine de pressions envisagé. Voyons à présent le résultat de nos expériences :

a) Oxygène

L'accord entre la théorie et l'expérience a été testé d'abord pour un angle de diffusion de 90° entre 15 et 35 bars (au-dessous de 15 bars, il y a recouvrement des raies Brillouin d'ordres successifs). La valeur de τ

obtenue est 7×10^{-10} s soit $Z \sim 4.4$ et l'accord est bon sur l'ensemble des paramètres testés qui sont le rapport R/B et le déplacement Brillouin ΔB .

L'expérience a été reprise à un angle de 45° afin d'explorer le domaine des basses pressions jusqu'à 5 bars, valeur au-dessous de laquelle les spectres deviennent médiocres. Là encore, l'accord est bon sur les paramètres testés (**figure 3**) et la valeur obtenue pour Z est bien 4.4 environ (4.4 ± 0.5). Nous disposons pour le dépouillement des spectres expérimentaux des valeurs numériques suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} W \\ C_p, C_v \end{array} \right\} \text{ en fonction de la pression et de la température } (65)$$

$$\eta_s, \lambda (65) \text{ et } D (62) \text{ à une atmosphère en fonction de la température.}$$

La théorie TH est testée ici dans le domaine où $q\Lambda < 0.15$ et $Zq\Lambda < 0.6$ où l'on peut en attendre de bons résultats. Effectivement, l'accord avec l'expérience est très bon.

b) L'azote a été étudié à un angle de diffusion de 90° entre 15 et 135 bars en deux expériences successives. La première entre 15 et 40 bars avec une finesse de 55, la seconde avec une finesse de 80. Les résultats de ces deux expériences ont été groupés sur la **figure 4** qui représente le rapport B/R (strictement parlant, il est incorrect de comparer les rapports B/R donnés par des expériences effectuées avec des finesses différentes puisque la fonction d'appareil qui intervient dans B/R y est différente. Ici, le calcul montre que la correction correspondante est négligeable, ce qui nous autorise à utiliser cette présentation globale).

On voit que l'accord est excellent, tant pour la valeur de Z obtenue :

$$Z = 4.7 \pm 0.5 \qquad \tau \sim 6,5 \times 10^{-10} \text{ s}$$

que pour l'évolution en pression. Une telle précision a été possible car nous disposons d'un ensemble de données étendu :

$$\left. \begin{array}{l} W, C_p, C_v, \eta_s \\ \lambda (65)(67) \end{array} \right\} \begin{array}{l} (65)(66) \\ \text{en fonction de la température et de la pression} \end{array}$$

$$D (62) \quad \text{à une atmosphère en fonction de la température.}$$

L'accord est également obtenu pour la valeur et l'évolution en pression du dé-

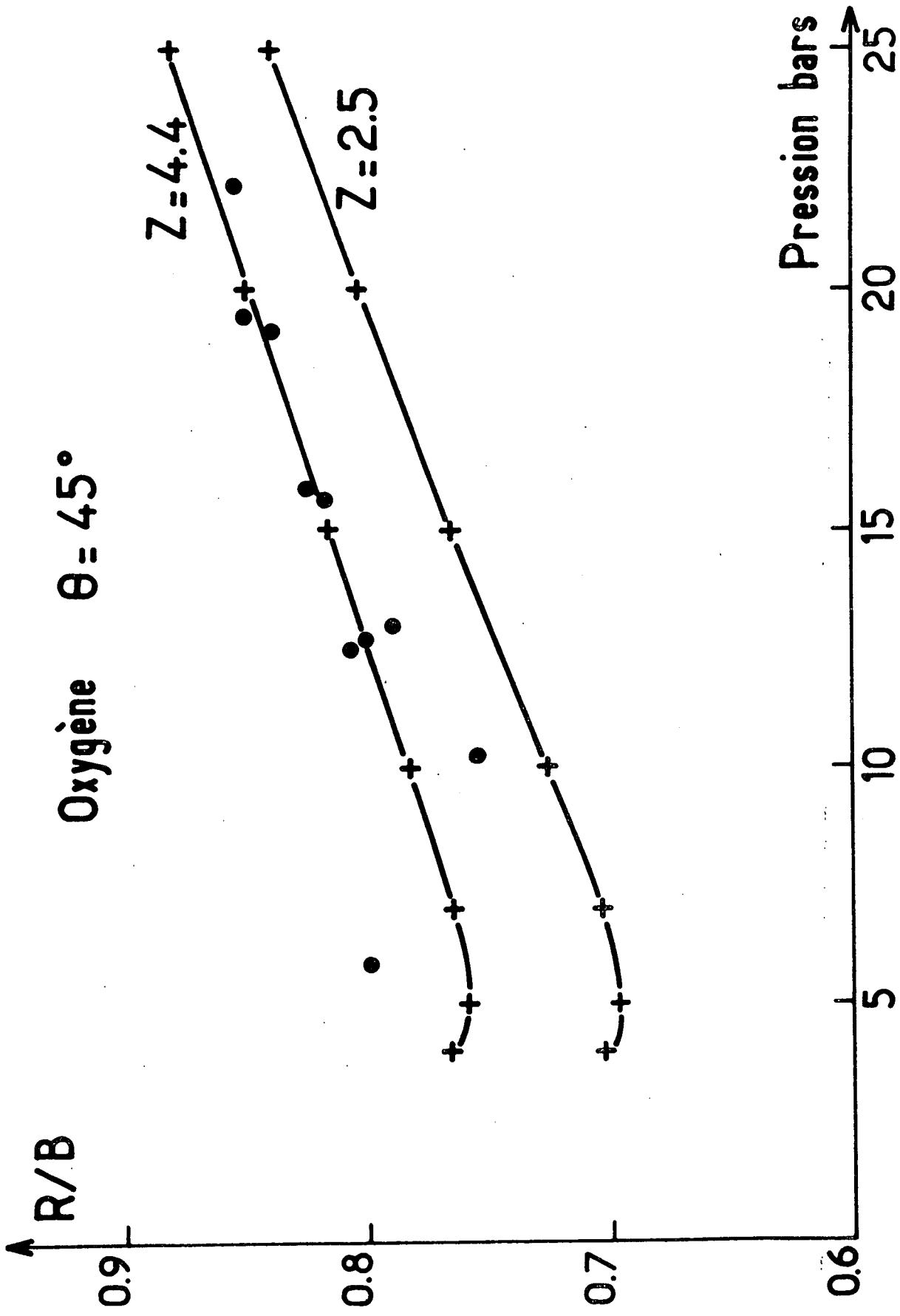


Fig. IV-3 Oxygène : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

• expérience
 —+— théorie TH

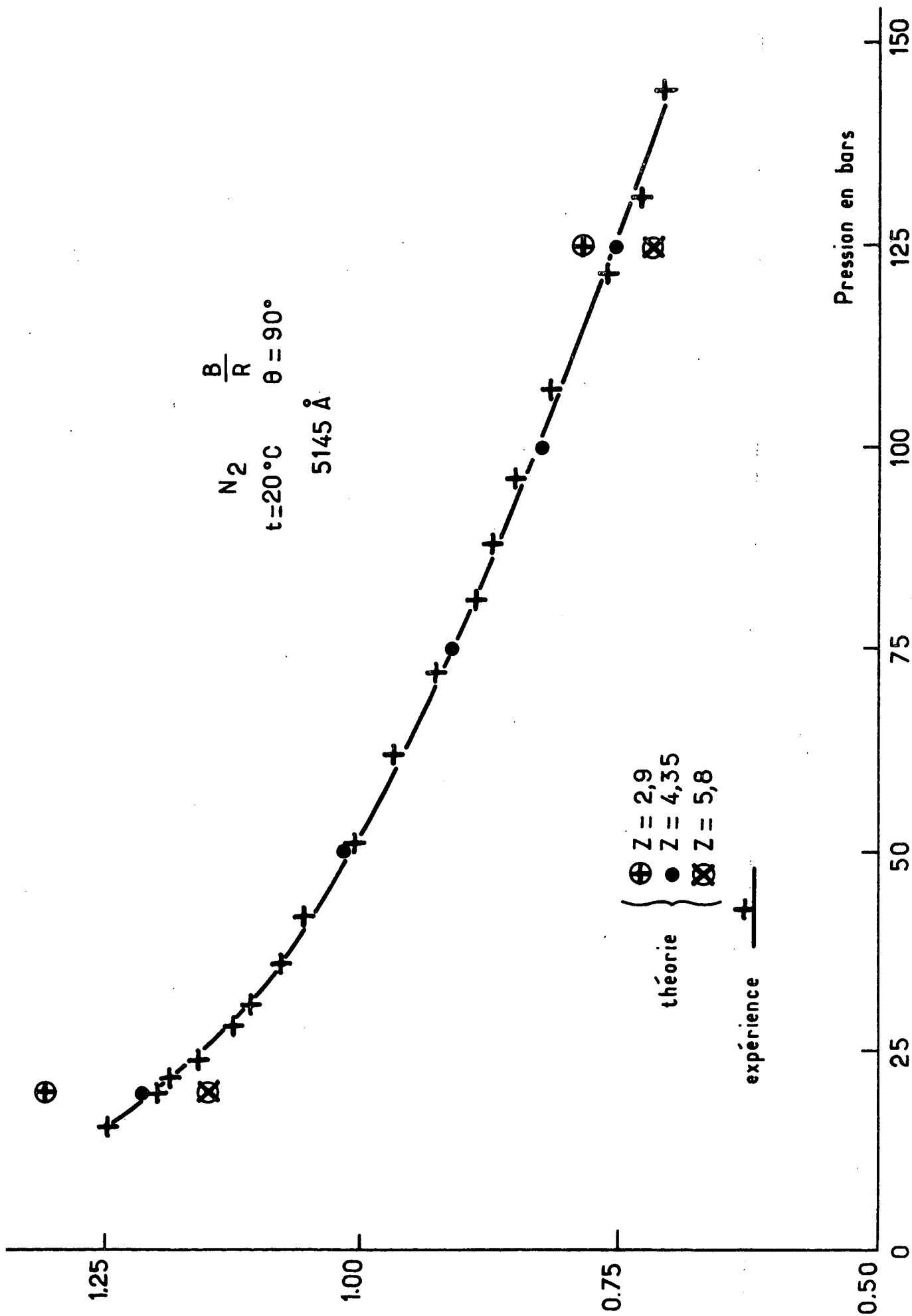


Fig. IV-4 Azote : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

placement Brillouin. Les largeurs de raies sont compatibles avec les valeurs théoriques. Nous ne les avons pas étudiées en détail dans ces expériences lors desquelles la stabilisation du laser n'était pas encore réalisée. Les fluctuations de la fonction d'appareil, dont la largeur moyenne est de l'ordre des largeurs à mesurer ou plus forte, ne permettent pas une détermination précise.

Outre l'accord prévisible avec la théorie TH, cette étude nous a permis de vérifier la bonne précision de nos résultats dans un cas où l'évolution en pression du gaz étudié est connue avec certitude. Nous avons pu ainsi nous assurer de la bonne qualité de nos spectres et de l'exactitude de notre programme de dépouillement, dont la mise au point a été progressive.

L'exposé de notre travail sur le méthane va maintenant nous permettre d'explorer un domaine plus large de conditions expérimentales, ce qui nous conduira à des problèmes théoriques nouveaux (tableau 6).

IV. LE METHANE

(a) Les expériences préliminaires réalisées dans le méthane avec un montage de diffusion vers l'arrière (⁶³) nous ont conduit à une valeur de Z de l'ordre de 8 à 9, en bon accord avec les déterminations acoustiques (⁴¹).

(b) Nous avons ensuite entrepris (⁶⁸) une étude plus précise à un angle de diffusion de 30° , dans un domaine de pressions couvrant la relaxation de rotation ainsi que le début du domaine cinétique ($q\lambda > 1$).

Sur le plan expérimental, nous avons rencontré pour des pressions inférieures à 2 bars des difficultés dues à la faiblesse du signal. Il a été nécessaire d'effectuer des enregistrements longs (environ 20 minutes par inter-ordre) et d'utiliser une constante de temps supérieure à 0,5 s, qui est la valeur minimale disponible sur la chaîne de comptage. De 2 à 1 bar, on a utilisé une constante de temps de 1 s, puis 5 s à 1 bar, et enfin 10 s pour les expériences faites à 0,2 et 0,5 bar (figure 5). Afin de limiter au maximum les parasites électriques, difficilement identifiables lorsque le signal est filtré, et qui déforment le spectre, ces expériences à bas niveau ont été réalisées après 20 heures. La symétrie et la reproductibilité des enregistrements ont été vérifiées systématiquement.

Tableau 6

Le méthane

Expérience préliminaire

	laser He-Ne	$\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$	$\theta = 180^\circ$	finesse 25	FPP	
	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
CH ₄	1430	4500	180	0,2	2 pour 6,5 bars	5 à 8 bars

Etudes laser Ar $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$. Pas de lumière parasite

				$\theta = 30^\circ$	finesse 55	FPS
	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
CH ₄	453	1500	27	2 à 0,03	20 à 0,3	0,2 bars à 25 bars

$\theta = 90^\circ$ finesse 100 FPS

	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
CH ₄	1230	1500	15	0,03 à 0,01	0,3 à 0,1	35 bars à 100 bars

Double relaxation

t = 20°C
P = 1 atm

	η_S μpoise	λ erg/cm sK	D cm ² /s	vibration bloquée λ^* erg/cm sK	vibration et rotation bloquée λ^{**} erg/cm sK
CH ₄	109	3400	0,23	3200 (exact)	1970 paramètre non sensible (approché)

Methane { 0.5 bars 5 x 10⁴ 25 mm / mn
 { 24 °C 25 mv
 $\tau = 10$ s

Courbe théorique 6. moments

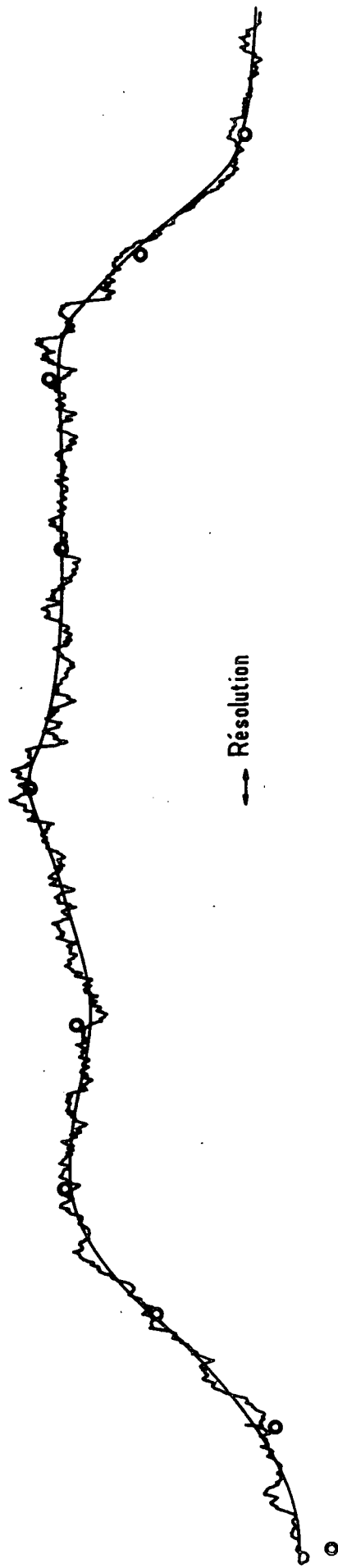


Fig. IV-5 Méthane : angle d'observation 29,3°

Nous avons étudié les paramètres R/B et ΔB en fonction de la pression. La valeur expérimentale de ΔB est le déplacement Brillouin mesuré au pic qui n'est pas strictement Vq aux basses pressions. Nous avons jugé préférable en effet d'utiliser des quantités directement accessibles à l'expérience plutôt que des grandeurs plus fondamentales (ici Vq) dont la détermination exige un calcul supplémentaire lors duquel on doit supposer connues les largeurs de raies. Lors de la comparaison avec la théorie, on inclura simplement dans le programme de calcul la détermination de la position du maximum Brillouin qui sera comparée à ΔB expérimental.

Les théories utilisées pour le dépouillement ont été la théorie TH et celle des modèles. Le domaine étudié se trouve en limite haute fréquence vis-à-vis de la vibration ($Z_{\text{vib}} q\lambda > 300$). Aussi peut-on utiliser des théories décrivant seulement la relaxation de rotation à condition d'y utiliser en limite basse fréquence

$$\left\{ \begin{array}{l} C_V^* = C_V - C_{I\text{vib}} \\ C_P^* = C_P - C_{I\text{vib}} \\ \lambda^* = \lambda - \rho C_{I\text{vib}} D \end{array} \right. \quad (\text{formule rigoureuse } Z_{\text{vib}} \sim 10^4 \text{ (69)})$$

La première difficulté que nous avons rencontrée lors du dépouillement a été la détermination de l'angle exact de diffusion. Le déplacement Brillouin varie en effet très vite avec l'angle lorsque celui-ci devient faible :

$$q \propto \sin \frac{\theta}{2}$$

et en constitue la mesure la plus précise.

Les enregistrements ayant été effectués avec le même montage expérimental, nous avons pu déterminer l'angle d'observation d'après les déplacements mesurés entre 4 et 20 bars, domaine où la vitesse du son reste constante et égale à celle du gaz parfait associé, et présente une dépendance très faible en Z . Nous avons obtenu :

$$\theta = 29,3^\circ$$

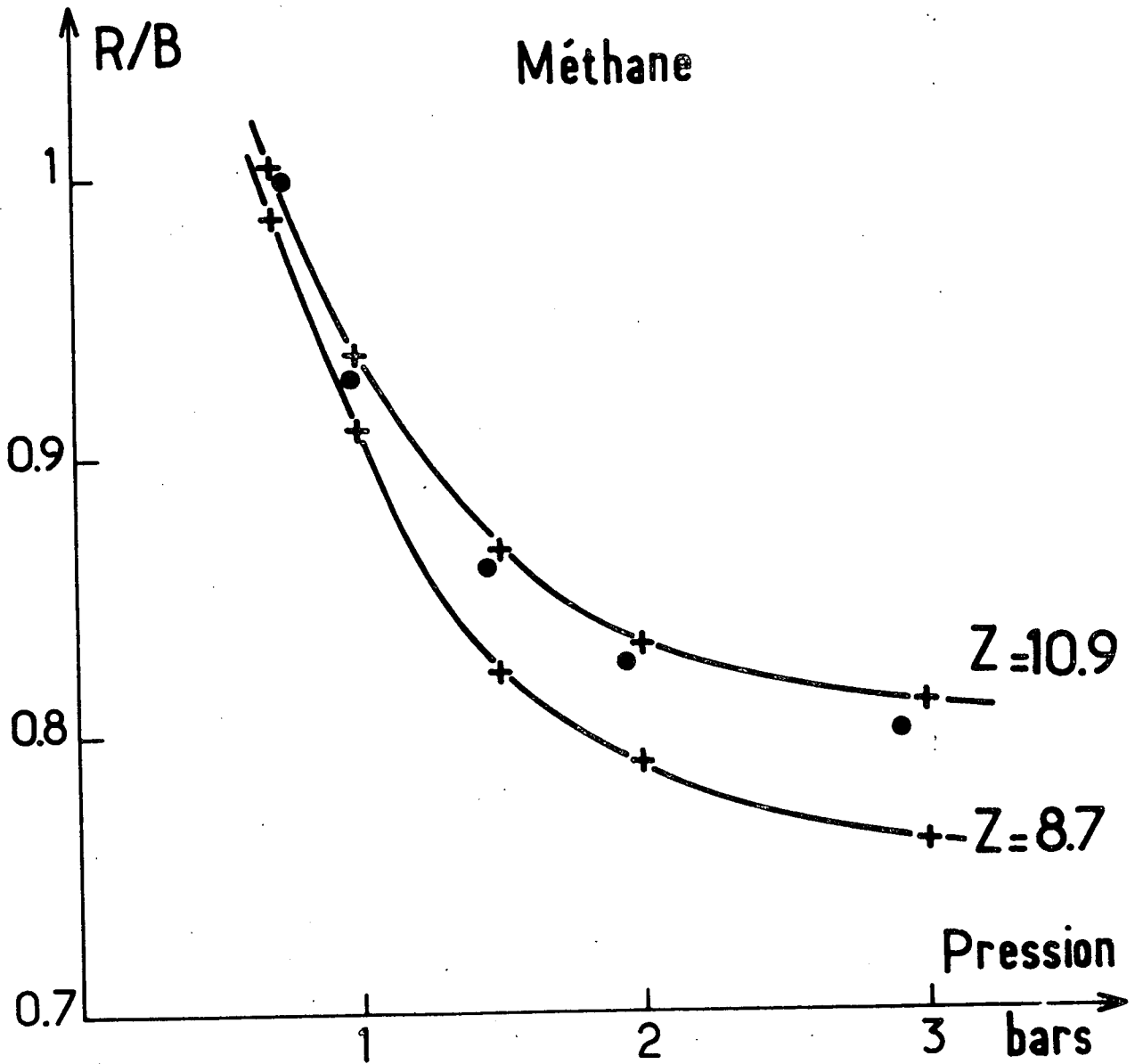


Fig. IV-6

Rapport R/B mesuré dans le méthane à un angle de $29,3^\circ$

• expérience
 — + — théorie des modèles à 6 moments

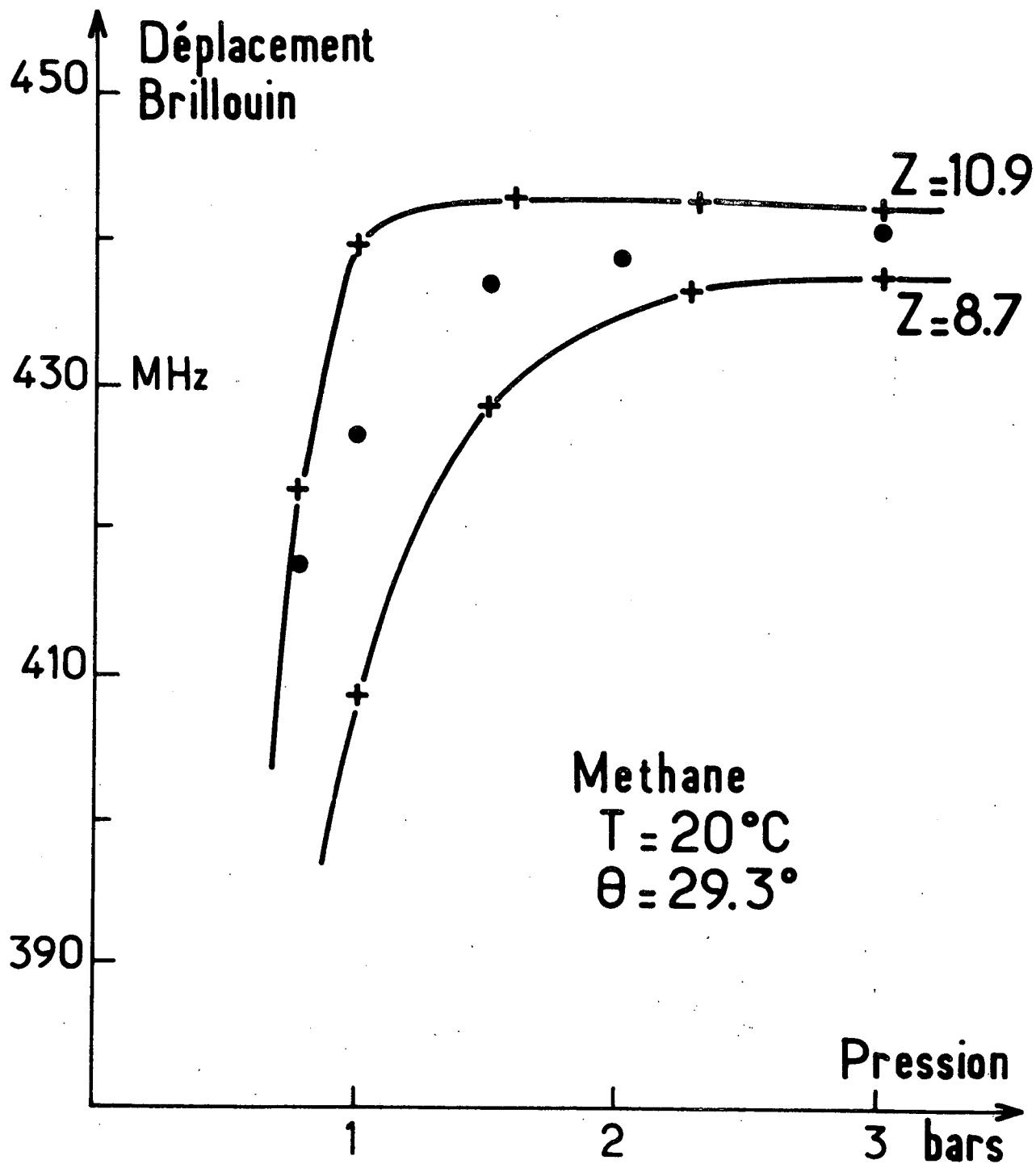


Fig. IV-7

• expérience
 —+— théorie des modèles à 6 moments

soit un écart de $0,7^\circ$ à la valeur prévue, ce qui se traduit par un décalage de 3% des déplacements Brillouin que nous mesurons à mieux que 1% près.

La théorie des modèles à 6 moments a été utilisée jusqu'à 3 bars, pression au-dessus de laquelle la théorie TH est valable ($q\Lambda < 0.13$). Au-delà de 4 bars, les corrections de non idéalité deviennent en effet sensibles. On observe une remontée de la courbe expérimentale R/B qui n'apparaît pas dans le réseau calculé par la théorie des modèles. Les figures 6 et 7 présentent la comparaison entre cette théorie et l'expérience pour les paramètres R/B et ΔB . On constate un bon accord pour une valeur de Z comprise entre 9 et 10.5 environ. La courbe expérimentale RB/B, non représentée ici, est également en bon accord avec la théorie.

Nous avons vu sur la figure 5, et cela est également illustré sur la figure 8, que celle-ci fournit une description excellente des spectres obtenus. Cependant, on constate sur la figure 6 que la sensibilité à Z devient faible aux basses pressions, où l'on ne voit plus progressivement que le comportement individuel des molécules. Dans ce domaine, le gaz est peu différent d'un gaz monoatomique et c'est essentiellement la modification de son comportement translationnel qui est observée. Ce point a déjà été souligné plus haut.

Au-dessus de 3 bars, la théorie TH a été utilisée et un nouveau problème s'est présenté : les corrections de non idéalité calculées à partir des coefficients du viriel, ce qui semblait légitime dans ce gaz aux pressions employées, sont apparues tout à fait incorrectes. La pente de la courbe R/B au-dessus de 5 bars était à peu près exacte mais les calculs prévoyaient une décroissance de ΔB non confirmée par l'expérience. On pouvait donc penser que les corrections calculées étaient inexactes aussi bien pour C_p que pour W. La valeur de Z à utiliser pouvant être obtenue sans ambiguïté entre 3 et 10 bars :

$$Z \sim 9 \text{ à } 10$$

en bon accord avec la détermination précédente, ce qui montre l'excellent raccordement des théories, nous avons calculé quelle variation de W et C_p en fonction de la pression rendait compte des courbes expérimentales (le résultat obtenu est unique). Nous avons ensuite entrepris de vérifier ceci par des expériences à pression plus élevée avec une résolution supérieure. La figure 9 montre la comparaison entre la théorie TH et l'expérience pour ces valeurs calculées de C_p et W.

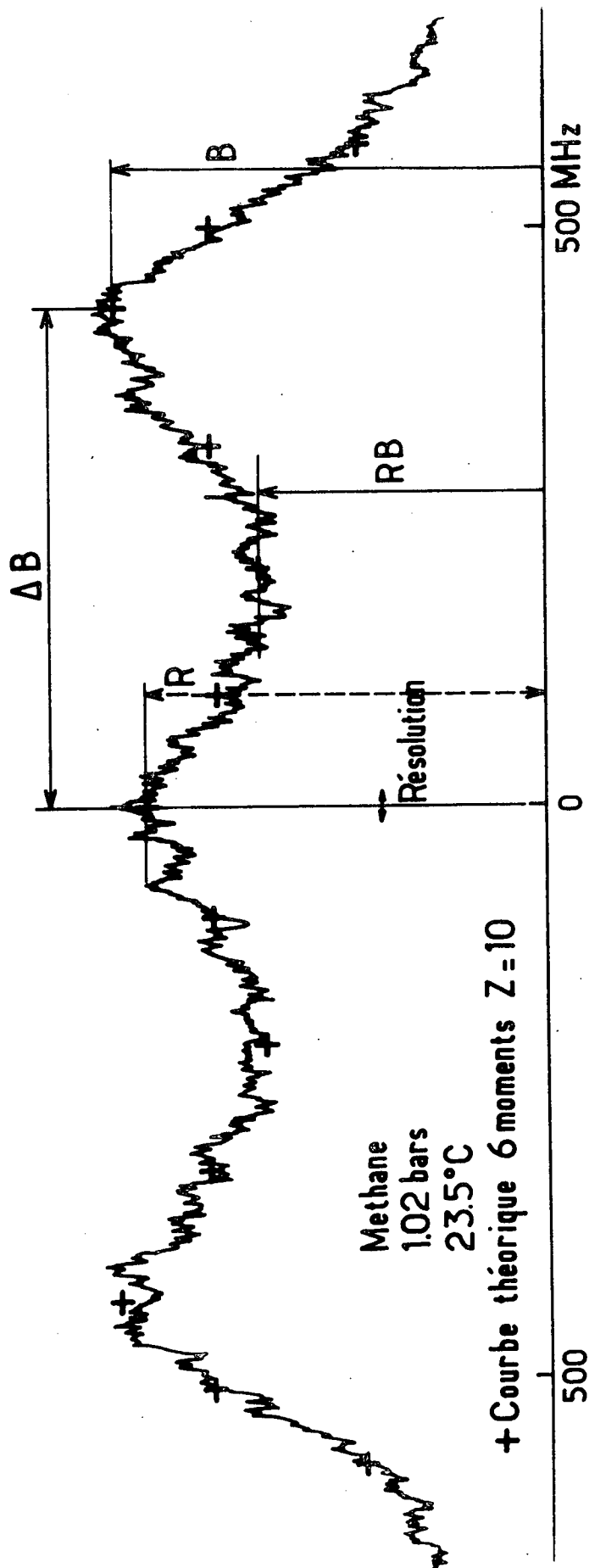


Fig. IV-8 Méthane : angle d'observation 29,3°

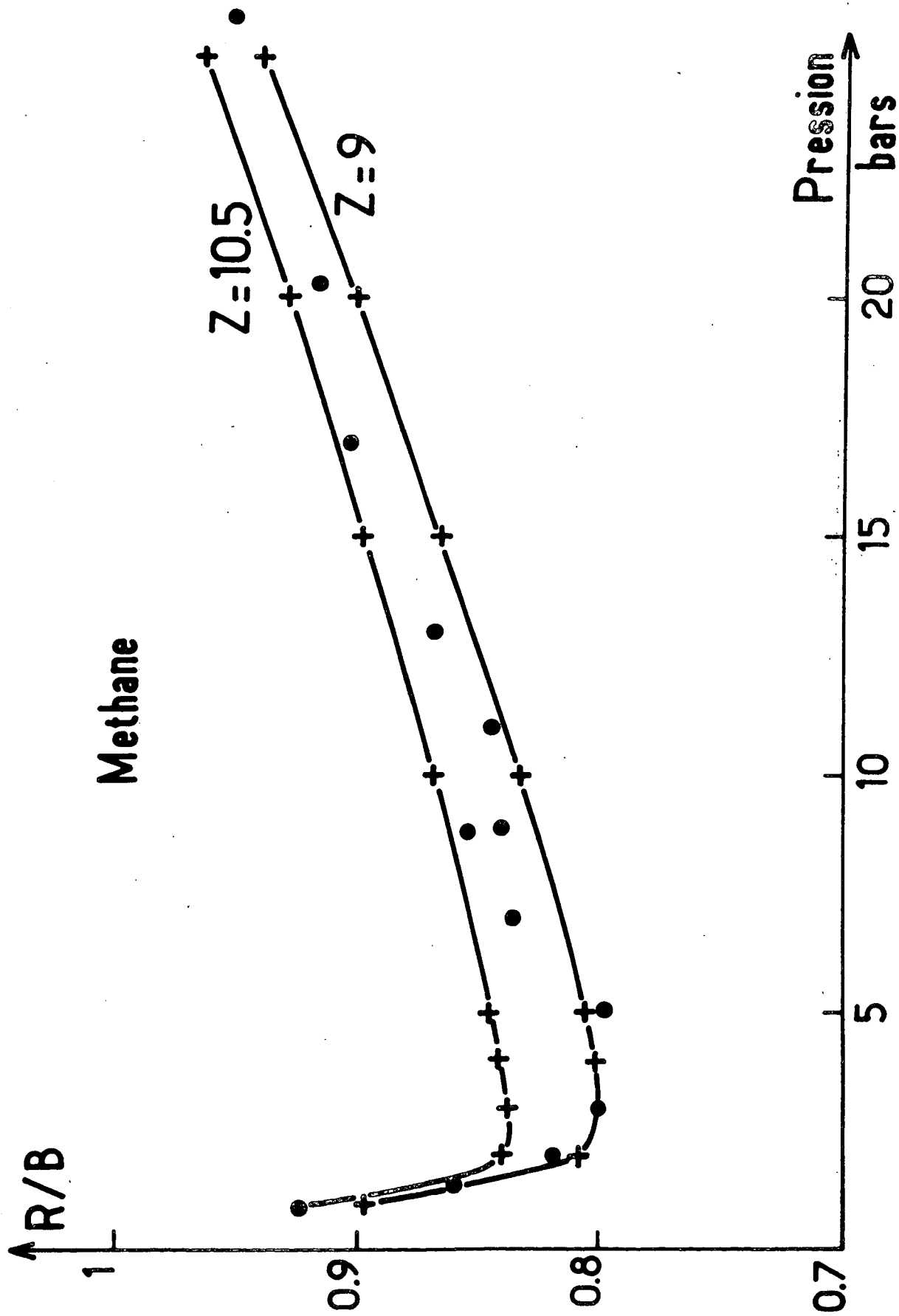


Fig. IV-9 Méthane : angle d'observation 29,3°C
 confrontation de l'expérience et de la théorie TH
 • —+ — expérience
 —+ — théorie

(c) L'expérience suivante a été réalisée à un angle de diffusion de 90° , entre 35 et 100 bars. La stabilisation du laser a été mise au point, ce qui permet d'atteindre une résolution excellente (15 MHz). Le déplacement Brillouin, peu différent de l'interordre (figure 10) peut être déterminé avec une très bonne précision.

Nous avons étudié les paramètres ΔB , B/R et la largeur R_y de la raie centrale, qui est celle de la raie Rayleigh, la contribution des raies de relaxation étant négligeable à toutes les pressions considérées.

Le désaccord déjà constaté entre l'expérience et les calculs utilisant les corrections de non idéalité déduites des coefficients du viriel s'est accentué, la variation calculée du déplacement Brillouin étant de signe contraire à la variation expérimentale.

La reconstitution d'un ensemble de valeurs numériques correctes a été extrêmement longue, ce qui constitue une bonne évidence de la sensibilité de nos déterminations expérimentales et la meilleure preuve de leur sécurité : il est impossible de rendre compte de l'évolution de ΔB , B/R , R_y si chacune des quantités qui y figurent n'est pas connue précisément.

Les isothermes du méthane ont été déterminés par Michels et al. (70) ce qui nous a fourni W et C_v , le premier en bon accord avec l'estimation précédente. La détermination de C_p a été plus difficile. La méthode précédemment employée, consistant à obtenir C_p d'après le déplacement Brillouin, a conduit à des variations très importantes, incompatibles avec les valeurs mesurées de R/B et R_y et l'évolution en fonction de la pression des coefficients de transport λ et η_s disponibles dans la littérature (71)(72)(73).

Nous avons alors déterminé expérimentalement C_p en mesurant au planimètre les intensités intégrées des raies Rayleigh et Brillouin, dont le rapport est :

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma^* - 1$$

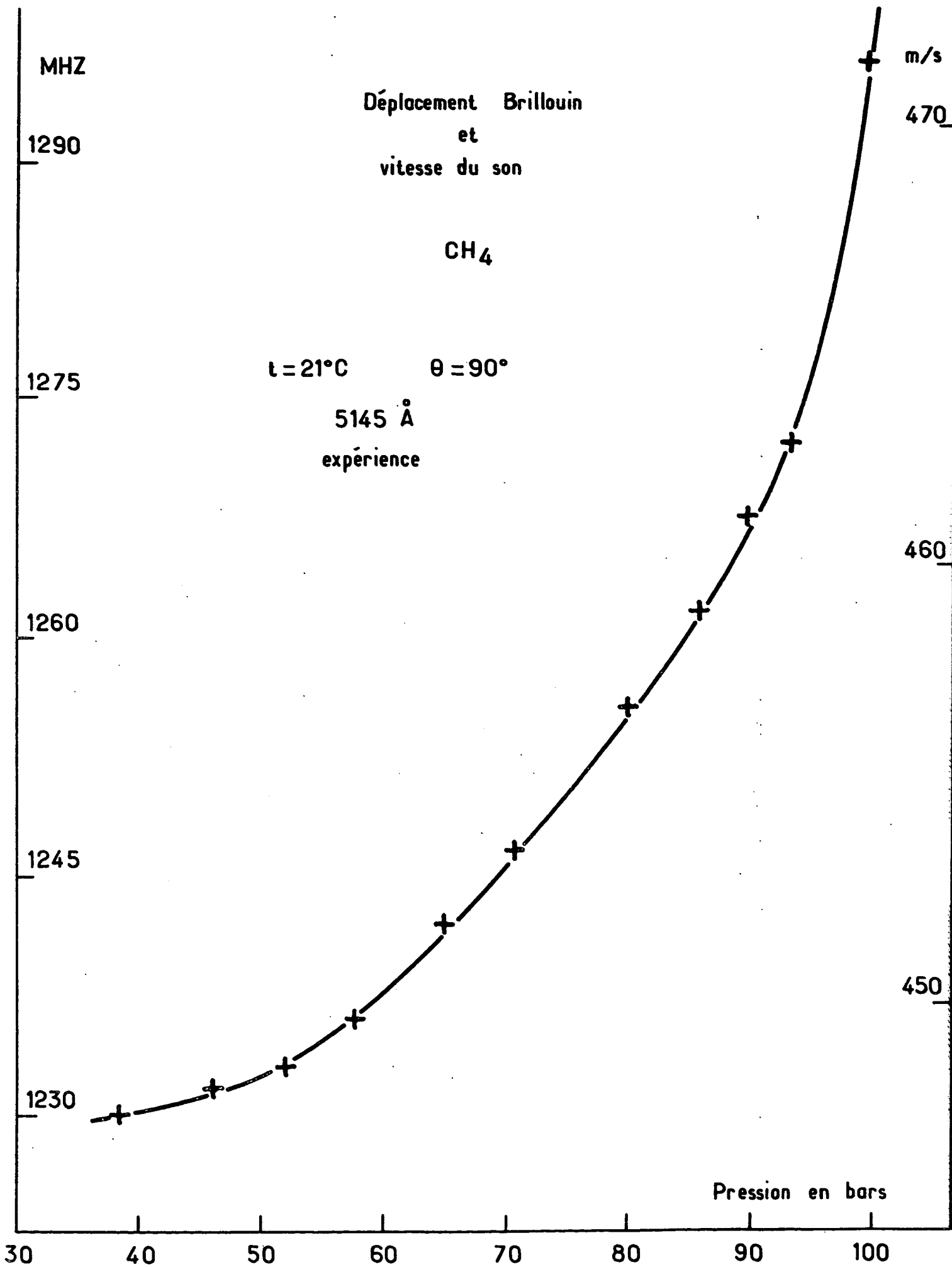


Fig. IV-10

La variation obtenue est plus modérée et bien confondue aux pressions faibles (< 30 bars) avec le calcul empirique de l'expérience précédente. L'examen des courbes R/B et Ry montre alors un bon accord avec l'expérience, surtout si l'on utilise la valeur de la conductivité thermique donnée par Tufeu et al. (72) (★). En revanche, le déplacement Brillouin pour le calcul duquel nous avons utilisé l'expression approchée :

$$C_0^2 \approx \frac{RT_0}{M} W^2 \quad (2)$$

présente, même aux pressions les plus faibles, une variation de signe opposé à celle que fournit l'expérience (fig. 10).

Une recherche bibliographique systématique nous a permis de confirmer (74) la variation déterminée pour C_p (à l'aide des mesures au planimètre) qui s'est révélée très bonne. On voit l'excellent accord obtenu entre la théorie et l'expérience pour les paramètres B/R (fig. 11) et Ry (fig. 12 : on a porté sur la courbe la largeur réelle de la raie, fonction d'appareil non comprise).

Ceci confirme également les déterminations empiriques de l'expérience précédente, tant pour C_p que pour W, ce qui est satisfaisant. Il nous faut à présent rendre compte du déplacement Brillouin. C_p et C_v étant corrects, on doit en conclure que l'expression (2) est insuffisante et revenir à l'expression exacte :

$$C_0^2 = \frac{RT_0}{M} \frac{W}{1 - \frac{P}{W} \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T}$$

La détermination de la dérivée $\left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T$ d'une courbe expérimentale est une entreprise aléatoire dont la précision est difficile à estimer. Il apparaît cependant, et cela explique bien l'échec des calculs utilisant les coefficients du viriel, que dans l'expression de W :

(★) Les valeurs de Misic et Thodos (73) sont plus faibles que les précédentes. l'écart atteint 3/100 à 100 bars.

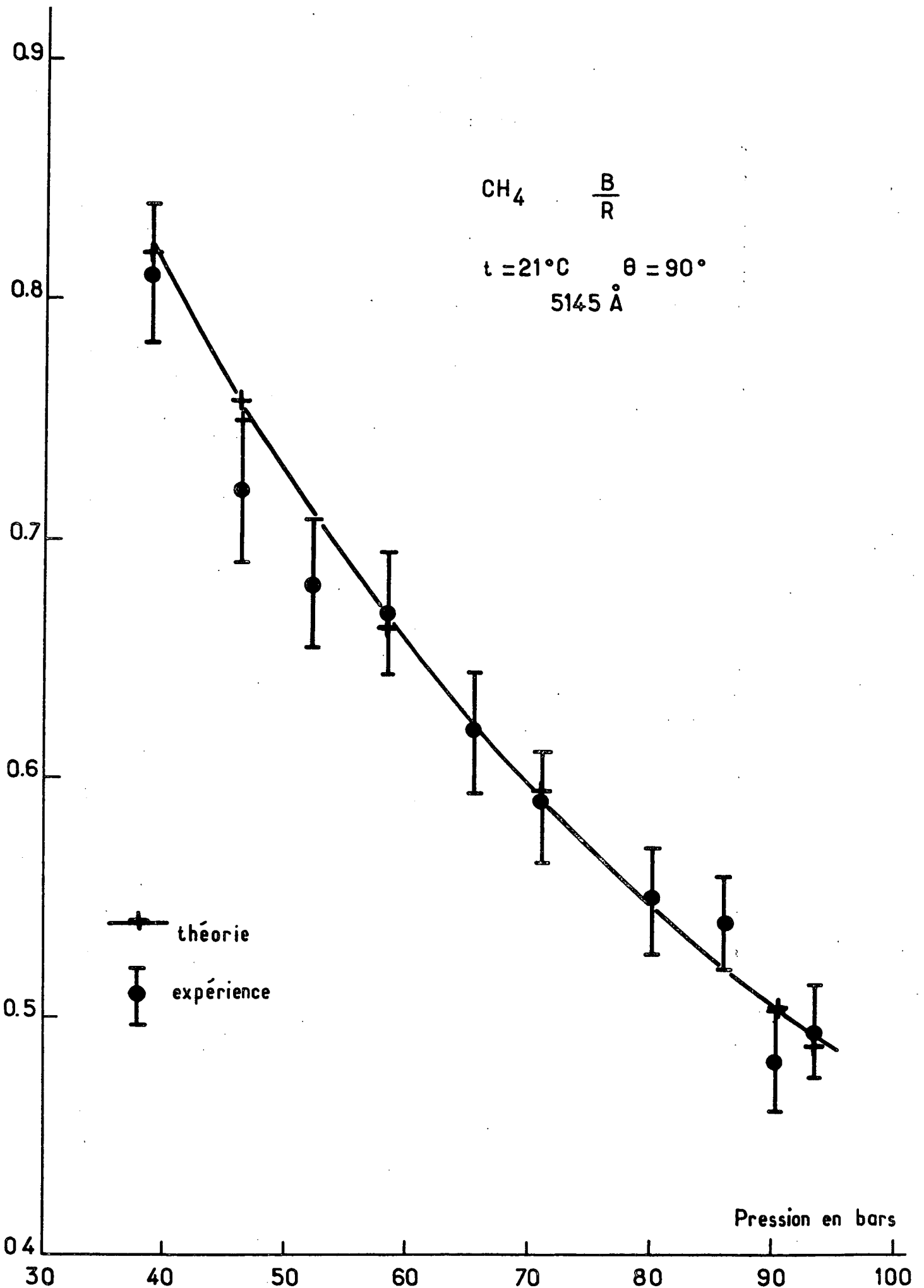


Fig. IV-11

Méthane : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

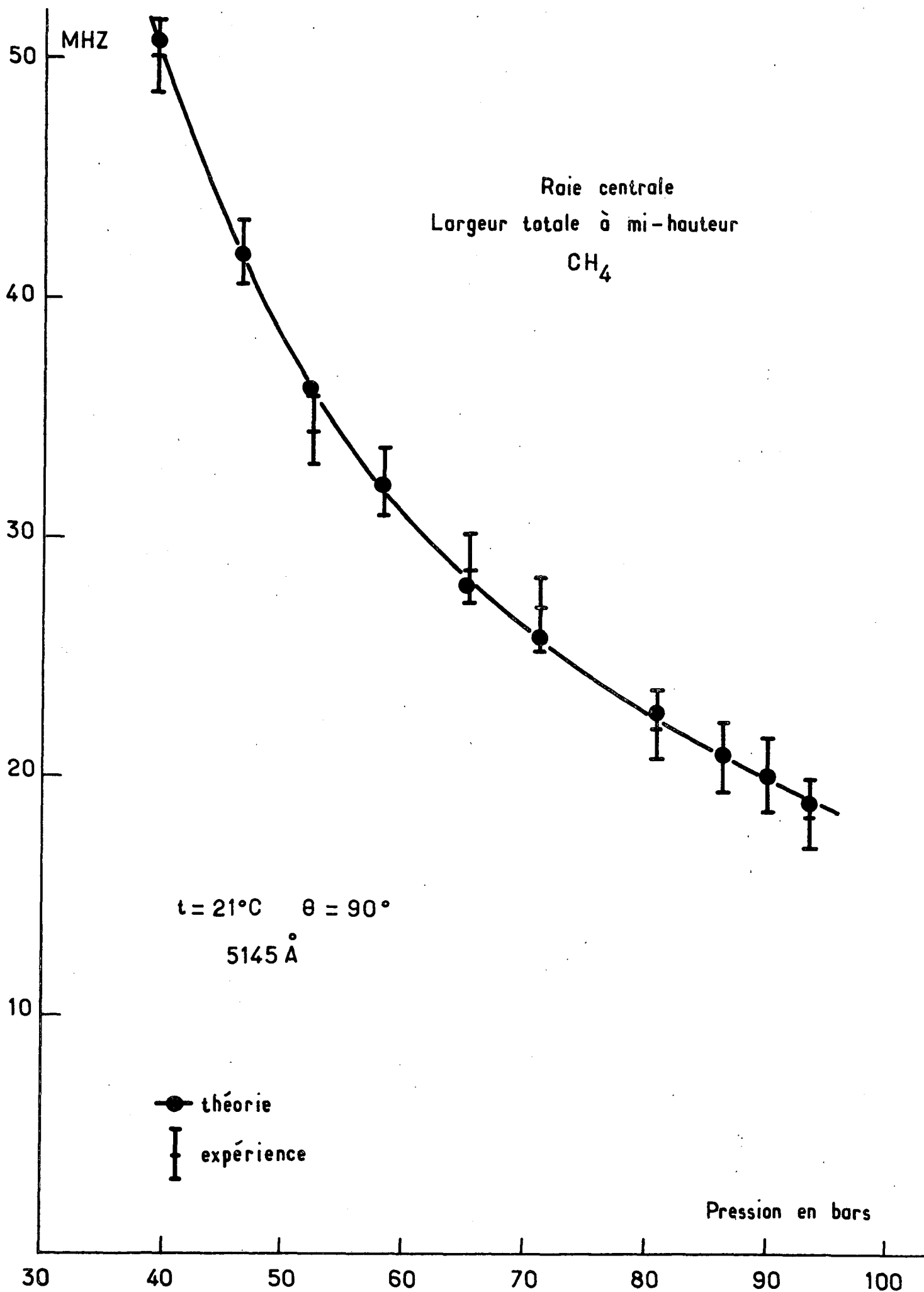


Fig. IV-12

Méthane : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

$$W = 1 + aP + bP^2 \dots$$

le terme quadratique est très faible, et qu'un développement polynomial de W contient dès 50 bars des termes de degré élevé en P qui, dans la dérivation, ont un poids accru.

Il n'est pas possible d'effectuer ici une détermination assez précise pour tester réellement ΔB dont la variation relative est faible (fig. 10). On peut minorer l'effet dans C_0^2 des termes d'ordre élevé en P présents dans W en approchant la courbe par le développement

$$W = 1 + aP + cP^3$$

on constate alors que l'écart entre les déterminations théorique et expérimentale qui atteignait 4/100 à 93 bars et 7/100 à 110 bars est réduit à 2/100 à 93 bars et 3/100 à 110 bars, le sens de variation étant cette fois correct. On en conclut que l'accord obtenu avec la valeur exacte de $\left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T$ sera meilleur sans qu'il soit possible de le chiffrer plus précisément. On peut cependant considérer que le problème est résolu. Cette étude exhaustive à pression élevée nous permet à nouveau de vérifier notre précision expérimentale, et de conclure à la validité des corrections empiriques de non idéalité utilisées précédemment.

Le méthane est donc correctement décrit dans tout le domaine exploré, par la théorie TH pour $q\Lambda < 0.15$, par la théorie des modèles pour les valeurs supérieures. Les valeurs de Z obtenues par chacune de ces méthodes sont compatibles

$Z \sim 9 \text{ à } 10,5$

entre elles et avec les déterminations acoustiques (⁴¹).

La théorie TH utilisée pour l'interprétation des expériences effectuées à un angle de diffusion de 30° est, nous l'avons dit, une théorie à un seul temps de relaxation, le système étant supposé en limite haute fréquence pour la vibration.

Dans les expériences effectuées à haute pression, la valeur minimale atteinte pour $Z_{\text{vib}} q\Lambda$ est 100 et un rapide calcul montre que l'on traverse le domaine de couplage entre la raie Rayleigh et la raie Mountain de vibration (situé vers 50 bars). Aussi est-il prudent de décrire plus précisément la vibration en généralisant la théorie TH à deux processus de relaxation, selon la méthode que nous allons maintenant exposer.

V. GENERALISATION DE LA THEORIE TH

Pour prendre en compte dans la théorie deux processus de relaxation, il nous faut savoir s'ils sont couplés entre eux, ou si chacun d'eux est séparément couplé à la translation.

Nous avons supposé que nous nous trouvions dans le second cas, dont le traitement est plus simple. Cette hypothèse simplificatrice ne correspond pas à la réalité physique des processus, car on sait que dans de nombreux gaz les choses sont moins simples : vibration et rotation sont couplées séparément à la translation, mais également couplées entre elles (⁴⁰). Ce couplage a pour conséquence que les temps de relaxation apparents (mesurables expérimentalement) sont différents de ceux des processus élémentaires impliqués, leur évaluation supposant connu le détail des événements. Il en est de même pour les chaleurs spécifiques.

Lorsque Z_{rot} est de l'ordre de quelques unités et $Z_{\text{vib}} \gg Z_{\text{rot}}$, la modification de ces quantités du fait d'un éventuel couplage est faible et inaccessible à notre étude. C'est ce qui nous autorise à supposer que les relaxations ne sont pas couplées.

Les domaines de relaxation de la rotation et de la vibration sont entièrement disjoints. Dans ces conditions, la généralisation de la théorie TH ne présente pas de difficulté. Nous avons vu en effet qu'elle décrit un processus de relaxation unique par les équations d'un mélange binaire de gaz en réaction. De façon rigoureuse, la prise en compte de deux processus de relaxation (caractérisé chacun par un temps unique) devrait donc faire intervenir les équations d'un mélange à 3 composants en réaction mutuelle. Le fait que les domaines de relaxation soient disjoints permet de ramener ce problème à deux problèmes indépendants consistant chacun à traiter un mélange à deux composants.

Tableau 7

Hydrodynamique translationnelle. 2 relaxations non couplées

Variables	ρ	T	J	u	u^*																									
$M(q) =$	<table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">$-iq$</td> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V}$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$-iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha}$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$-q^2 \Lambda_1$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$-q^2 \Lambda_1^*$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px 10px;">$-iq C_0^2$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$-iq \alpha \rho_0 C_0^2$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{4}{3} \eta_S \frac{q^2}{\rho_0}$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^*}$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^{**}}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">$q^2 \Lambda_2$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{iq C_I}{\alpha} (\gamma-1)$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{1}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*} + q^2 \Lambda^*$</td> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">$q^2 \Lambda_2^*$</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{iq C_I^*}{\alpha} (\gamma^*-1)$</td> <td style="padding: 5px 10px;">0</td> <td style="padding: 5px 10px;">$\frac{1}{\tau^*} \frac{C_V^*}{C_V^{**}} + q^2 \Lambda^{**}$</td> </tr> </table>					0	0	$-iq$	0	0	0	$\frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V}$	$-iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha}$	$-q^2 \Lambda_1$	$-q^2 \Lambda_1^*$	$-iq C_0^2$	$-iq \alpha \rho_0 C_0^2$	$\frac{4}{3} \eta_S \frac{q^2}{\rho_0}$	$\frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^*}$	$\frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^{**}}$	0	$q^2 \Lambda_2$	$\frac{iq C_I}{\alpha} (\gamma-1)$	$\frac{1}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*} + q^2 \Lambda^*$	0	0	$q^2 \Lambda_2^*$	$\frac{iq C_I^*}{\alpha} (\gamma^*-1)$	0	$\frac{1}{\tau^*} \frac{C_V^*}{C_V^{**}} + q^2 \Lambda^{**}$
0	0	$-iq$	0	0																										
0	$\frac{\lambda q^2}{\rho_0 C_V}$	$-iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha}$	$-q^2 \Lambda_1$	$-q^2 \Lambda_1^*$																										
$-iq C_0^2$	$-iq \alpha \rho_0 C_0^2$	$\frac{4}{3} \eta_S \frac{q^2}{\rho_0}$	$\frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^*}$	$\frac{iq \alpha C_0^2}{C_V^{**}}$																										
0	$q^2 \Lambda_2$	$\frac{iq C_I}{\alpha} (\gamma-1)$	$\frac{1}{\tau} \frac{C_V}{C_V^*} + q^2 \Lambda^*$	0																										
0	$q^2 \Lambda_2^*$	$\frac{iq C_I^*}{\alpha} (\gamma^*-1)$	0	$\frac{1}{\tau^*} \frac{C_V^*}{C_V^{**}} + q^2 \Lambda^{**}$																										

τ temps de relaxation de l'énergie de vibration

τ^* temps de relaxation de l'énergie de rotation

$\Lambda_1^* = \frac{1}{\rho_0 C_V^*} \left[\frac{\lambda^{**}}{\rho_0 C_V^{**}} - \Delta_{rot} \right]$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{quantités approchées du fait de } \Delta_{rot}$
$\Lambda_2^* = \rho_0 C_I^* \left[\Delta_{rot} - \frac{\lambda^*}{\rho_0 C_V^*} \right]$	
$\Lambda^{**} = \frac{1}{\rho_0 C_V^*} \left[\Delta_{rot} C_V^{**} \rho_0 + \frac{\lambda^{**} C_I^*}{C_V^{**}} \right]$	

A partir des basses fréquences, on rencontre d'abord la relaxation de vibration

$$\begin{aligned} C_V &\longrightarrow C_V^* = C_V - C_{I \text{ vib}} && C_{I \text{ vib}} \text{ noté } C_I \\ C_P &\longrightarrow C_P^* = C_P - C_{I \text{ vib}} \\ \lambda &\longrightarrow \lambda^* = \lambda - \rho_0 C_{I \text{ vib}}^D && \text{(exact)} \end{aligned}$$

puis aux fréquences élevées la relaxation de rotation

$$\begin{aligned} C_V^* &\longrightarrow C_V^{**} = C_V^* - C_{I \text{ rot}} && C_{I \text{ rot}} \text{ noté } C_I^* \\ C_P^* &\longrightarrow C_P^{**} = C_P^* - C_{I \text{ rot}} \\ \lambda^* &\longrightarrow \lambda^{**} = \lambda^* - \rho C_{I \text{ rot}} \Delta_{\text{rot}} && \text{(approché)} \end{aligned}$$

On voit sur le tableau 7 la matrice d'évolution 5 x 5 correspondante. En limite haute fréquence pour la vibration, on retrouve bien la matrice 4 x 4 précédente (avec $\eta_V^{**} = 0$ puisque toutes les relaxations sont traitées).

C'est cette théorie généralisée que nous avons utilisée pour interpréter les expériences à forte résolution dans le méthane. On constate que dans la zone de pressions étudiées, elle est équivalente à la théorie à un seul temps de relaxation (de rotation) : le couplage Rayleigh-Mountain de vibration n'a donc pas d'effet décelable dans ce domaine. L'étude du dioxyde de carbone CO_2 et de l'hexafluorure de soufre va nous permettre de tester plus complètement cette théorie généralisée.

VI. LE DIOXYDE DE CARBONE CO_2

Les expériences préliminaires réalisées sur ce gaz indiquent une valeur de Z_{rot} assez faible ($Z_{\text{rot}} \sim 2$ à 4). Cependant, nous n'avons pu à l'époque obtenir un accord satisfaisant avec la théorie, contrairement aux cas précédents. Ceci s'explique à la lumière de nos résultats actuels par la sous-estimation des corrections de non idéalité qui sont notables dès que la pression dépasse 2 ou 3 atmosphères.

Tableau 8

Le dioxyde de carbone

Expérience préliminaire

	laser He-Ne	$\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$	$\theta = 180^\circ$	finesse 20	FPP	
	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
CO ₂	884	3750	180	0,16 pour 6 bars	0,5	4 à 8 bars

Etudes laser Ar $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ Pas de lumière parasite

$\theta = 45^\circ$ finesse 50 FPS

	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
CO ₂	413	1500	30	0,44 à 0,04	1,3 à 0,13	1 bar à 10 bars

$\theta = 90^\circ$ finesse 100 FPS

	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
CO ₂	760	1500	15	0,05 à 0,02	0,15 à 0,05	16 bars à 53 bars

Double relaxation

t=21°C P=1 atm	η_S μpoise	λ erg/cm sK	D cm ² /s	vibration bloquée	vibration et rotation bloquées
				λ^* erg/cm sK	λ^{**} erg/cm sK
CO ₂	1 468	1650	0,114	1288 (exact)	937 (approché) paramètre non sensible
à 24°C	1 48	1634	ρD identique	1255 (exact)	

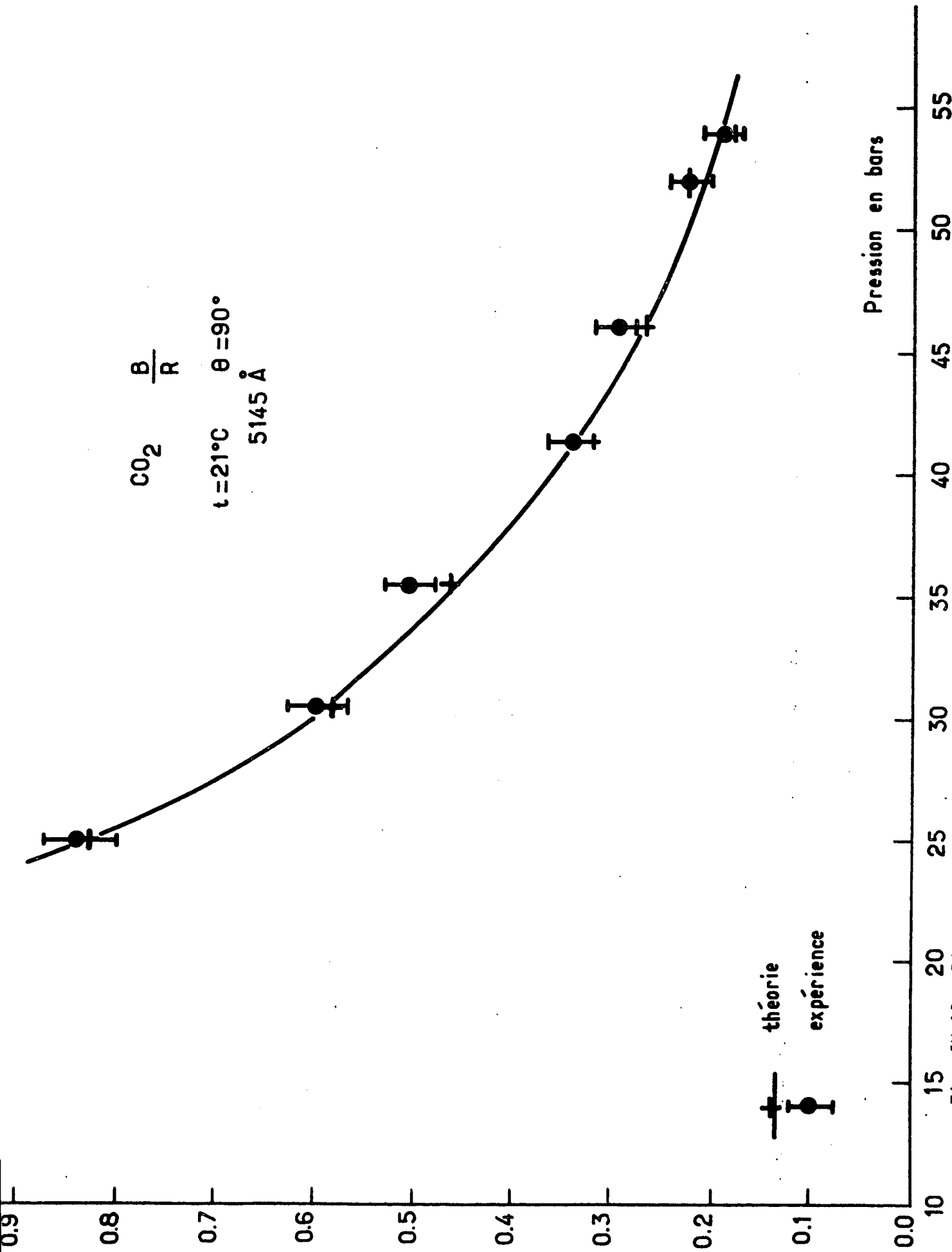


Fig. IV-13 Dioxyde de carbone : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

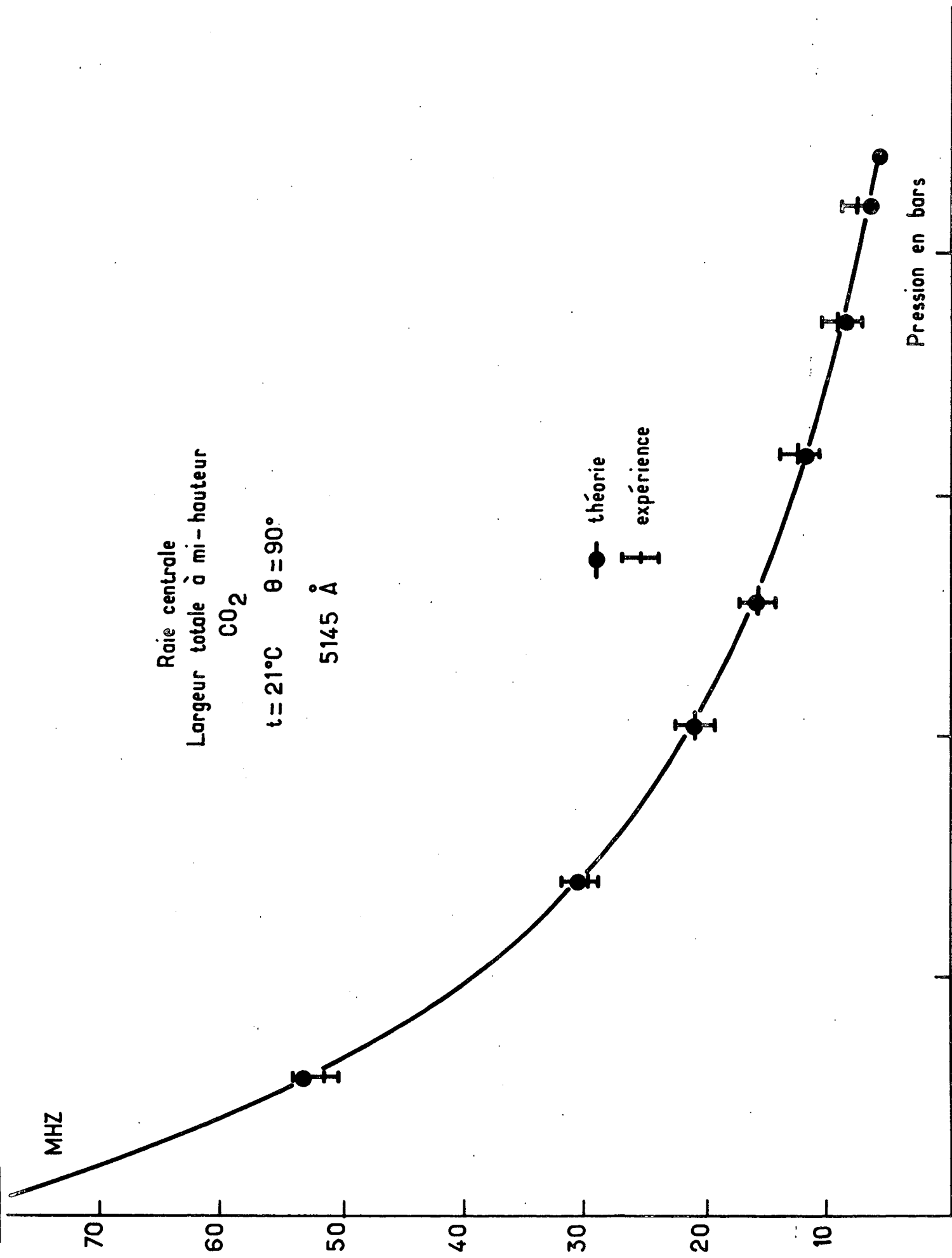


Fig. IV-14 Dioxyde de carbone : confrontation de l'expérience et de la théorie. TU

Le cheminement expérimental et théorique suivi dans l'étude de ce gaz est très analogue à ce qui s'est passé dans le méthane : une étude réalisée à 45° avec une résolution moyenne a donné des résultats prometteurs mais son interprétation a exigé un travail à résolution supérieure et pression élevée afin de s'assurer des corrections de non idéalité à employer. Une recherche bibliographique détaillée a été nécessaire. Nous avons ainsi trouvé dans la littérature :

$$\left. \begin{array}{l} W, C_p, C_v \quad (75) \\ \eta_S \quad (75)(76), \lambda \quad (77) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{en fonction de la pression à diverses températures} \\ \text{et à 1 atm. en fonction de la température.} \end{array}$$

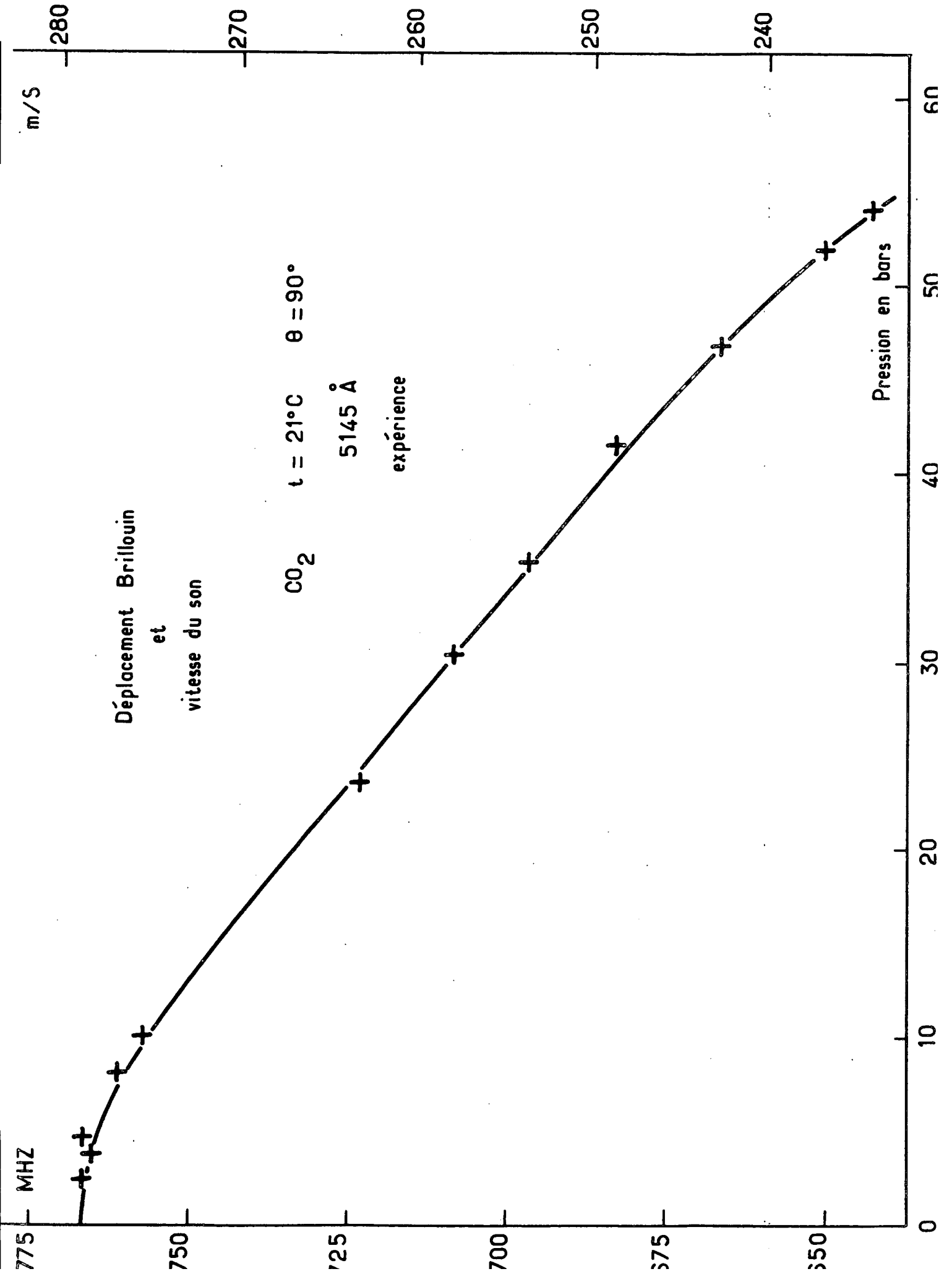
⁽⁶²⁾ D est connu à une atmosphère en fonction de la température. Le détail de l'utilisation de ces données figure dans l'appendice VI.

On a porté sur les figures 13 et 14 le paramètre B/R et la largeur de la raie centrale (fonction d'appareil non comprise) pratiquement égale à la largeur Rayleigh R_y . Les calculs théoriques ont été effectués pour $Z_{\text{rot}} = 3$ (78) et $Z_{\text{vib}} = 54000$ (79) à l'aide de la théorie TH généralisée. On constate que l'accord est bon dans tout le domaine exploré ce qui prouve que les corrections de non idéalité du gaz sont valables. Le calcul du déplacement Brillouin est compatible avec les valeurs expérimentales de la figure 15, bien que sa précision soit faible, comme précédemment, du fait de l'estimation de la dérivée $\left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T$ dans la formule :

$$C_0^2 = \frac{RT_0}{M} \frac{W}{1 - \frac{P_0}{W} \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T}$$

Les points expérimentaux correspondant à des pressions faibles sont déduits des expériences à 45°.

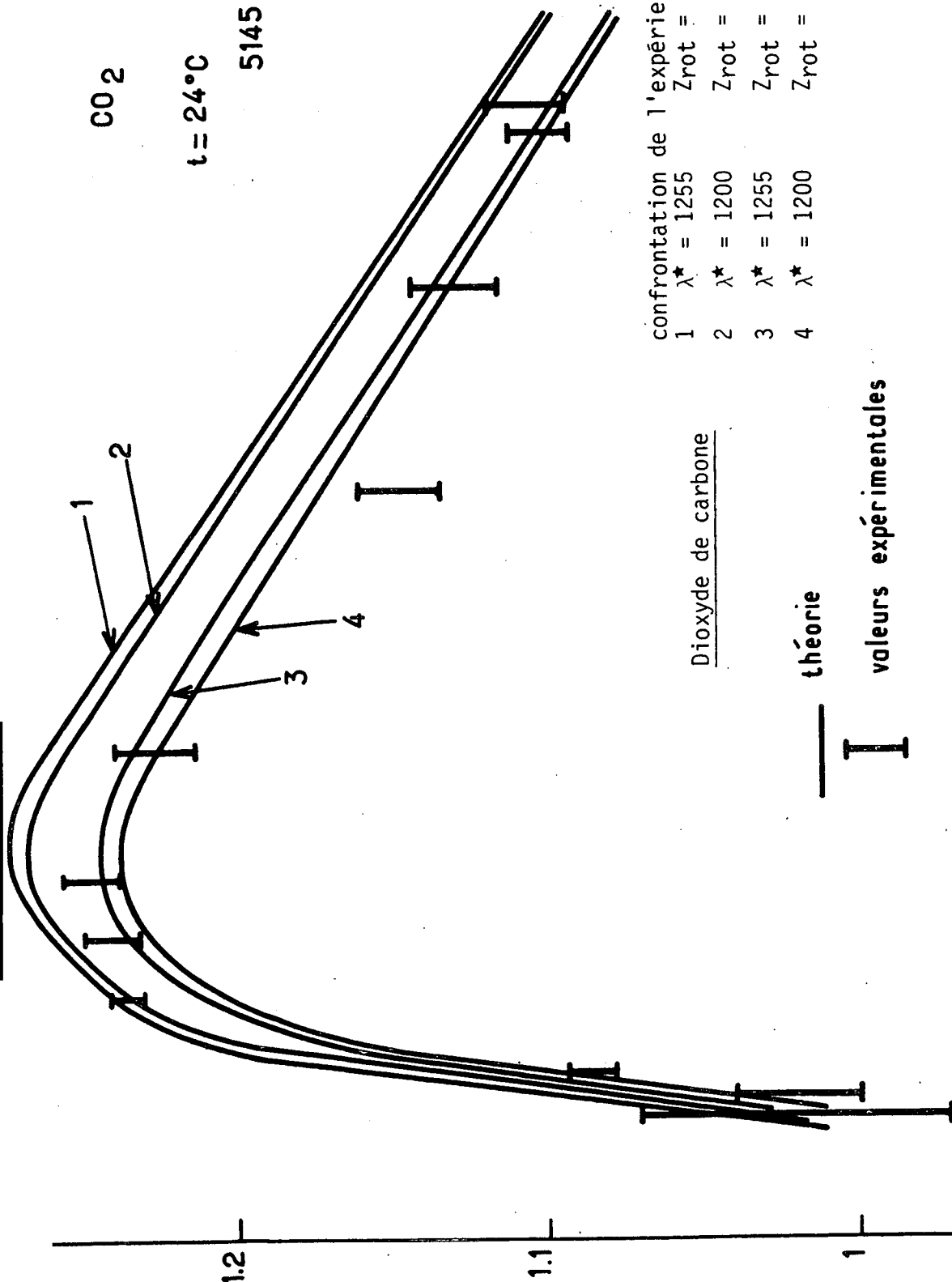
La connaissance des corrections de non idéalité du gaz nous permet une analyse précise des données obtenues dans l'expérience de diffusion à 45°. Nous constatons sur la figure 16 le bon accord avec la théorie pour $Z_{\text{rot}} \sim 3$. On voit qu'une variation de 5/100 sur λ^* a pour effet une variation de 10% environ sur la valeur déterminée pour Z. La connaissance précise de λ^*



CO₂ $\frac{B}{R}$

t = 24°C $\theta = 45^\circ$

5145 Å



confrontation de l'expérience et de la théorie TH

	λ^*	Z_{rot}
1	1255	2,6
2	1200	2,4
3	1255	3,0
4	1200	2,8

Dioxyde de carbone

— théorie

I valeurs expérimentales

Pression en bars

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

est donc nécessaire, car l'expérience permet seulement d'associer à toute valeur de λ^* une valeur donnée de Z, sans que le choix entre les couples ainsi déterminés soit possible, du moins dans certaines limites. La formule donnant λ^* étant rigoureuse, il ne subsiste pas d'ambigüité si les coefficients de transport du gaz sont bien connus.

Cette remarque va nous permettre d'expliquer les difficultés de tous ordres rencontrées dans l'étude de l'hexafluorure de soufre, dans lequel les corrections de non idéalité sont importantes et très mal connues.

VII. L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE SF₆

On trouvera sur le **tableau 9** les caractères des expériences réalisées sur SF₆.

Lors des premières manipulations effectuées sur ce gaz, nous ne disposions que de rares valeurs numériques, tirées de l'article théorique de Weinberg, Kapál et Desai (³⁹), qui sont indiquées ci-dessous

t = 23°C	$\tau_{\text{vib}} = 7,3 \times 10^{-7} \text{ s}$
1 atmosphère	$D = 3,47 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
	$\eta = 156 \mu \text{ poises}$
	$\eta_{\text{v}}^* = 203 \mu \text{ poises}$ correspondant à la rotation
	$\lambda = 1430 \text{ erg/cm sK}$
	$\lambda^* = 523 \text{ erg/cm sK}$
	$C_{\text{v}} = 10,6 \text{ R par mole}$
	$C_{\text{v}}^* = 3 \text{ R par mole}$

L'hexafluorure de soufre, qui est utilisé à haute température pour ses propriétés isolantes est en effet peu étudié dans les conditions (20°C environ. 1 à 20 bars) dans lesquelles nous avons opéré.

Tableau 9

L'hexafluorure de soufre

<u>Etudes</u>	laser Ar	$\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$		Pas de lumière parasite		
		$\theta = 180^\circ$	finesse 55	FPS		
	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
SF ₆	585	1500	27	0,34 à 0,09	0,85 à 0,21	2 bars à 8 bars
			$\theta = 90^\circ$	finesse 55	FPS	
	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
SF ₆	412	1500	27	0,5 à 0,02	1,2 à 0,06	1 bar à 20 bars
			$\theta = 90^\circ$	finesse 100	FPS	
	ΔB MHz	interordre MHz	résolution MHz	$q\Lambda$	$Zq\Lambda$	pressions
SF ₆	412	1500	15	0,5 à 0,02	1,2 à 0,06	1 bar à 20 bars
					$Z_{vib}q\Lambda$	pressions
					2900 150	1 bar à 20 bars

La valeur η_V^* est liée au temps de relaxation τ^* de la rotation par la relation

$$\eta_V^* = \tau^* \frac{R C_I^{**}}{C_V^{*2}}$$

ce qui conduit ici à :

$\tau^* = 1,2 \times 10^{-9}$ s soit $Z_{\text{rot}} \sim 10$, valeur qui semble très élevée. Dans ce gaz lourd et polarisable, on attendrait plutôt des valeurs de Z de l'ordre de 2 à 3, donc une viscosité de volume beaucoup plus faible ⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾.

En pratique, quelle que soit la valeur de Z utilisée dans les calculs, les résultats obtenus sont apparus en désaccord avec l'expérience pour les deux angles de diffusion utilisés (90° et 180°) : le couple de valeurs $\lambda^* = 523$, $\tau^* \sim 10^{-9}$ s conduit pour R/B à des valeurs correctes, mais on constate que la valeur prévue pour RB/B aux pressions inférieures à 6 bars excède l'expérience de plus de 30%, ce qui montre bien que la largeur des raies a été surestimée. Si l'on désire un accord acceptable sur les deux paramètres R/B et RB/B , on est conduit à choisir le couple :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda^* \sim 425 \\ \tau^* \sim 4 \times 10^{-10} \text{ s} \end{array} \right. \quad (\text{la valeur de } \lambda^{**} \text{ est sans importance)}$$

soit une valeur de η_V^* de l'ordre de 70μ poises. L'accord est alors observé pour les 2 valeurs de l'angle de diffusion.

(Dans ce premier calcul, les corrections de non idéalité ont été calculées à l'aide des coefficients du viriel, aussi la comparaison avec l'expérience n'a-t-elle pas été poussée au-dessus de 6 bars).

Cette constatation nous a posé un problème théorique sérieux, car nous savons que λ^* est obtenu à partir de la valeur mesurée de λ par une formule exacte, ce qui ne nous autorise pas à en disposer aussi largement.

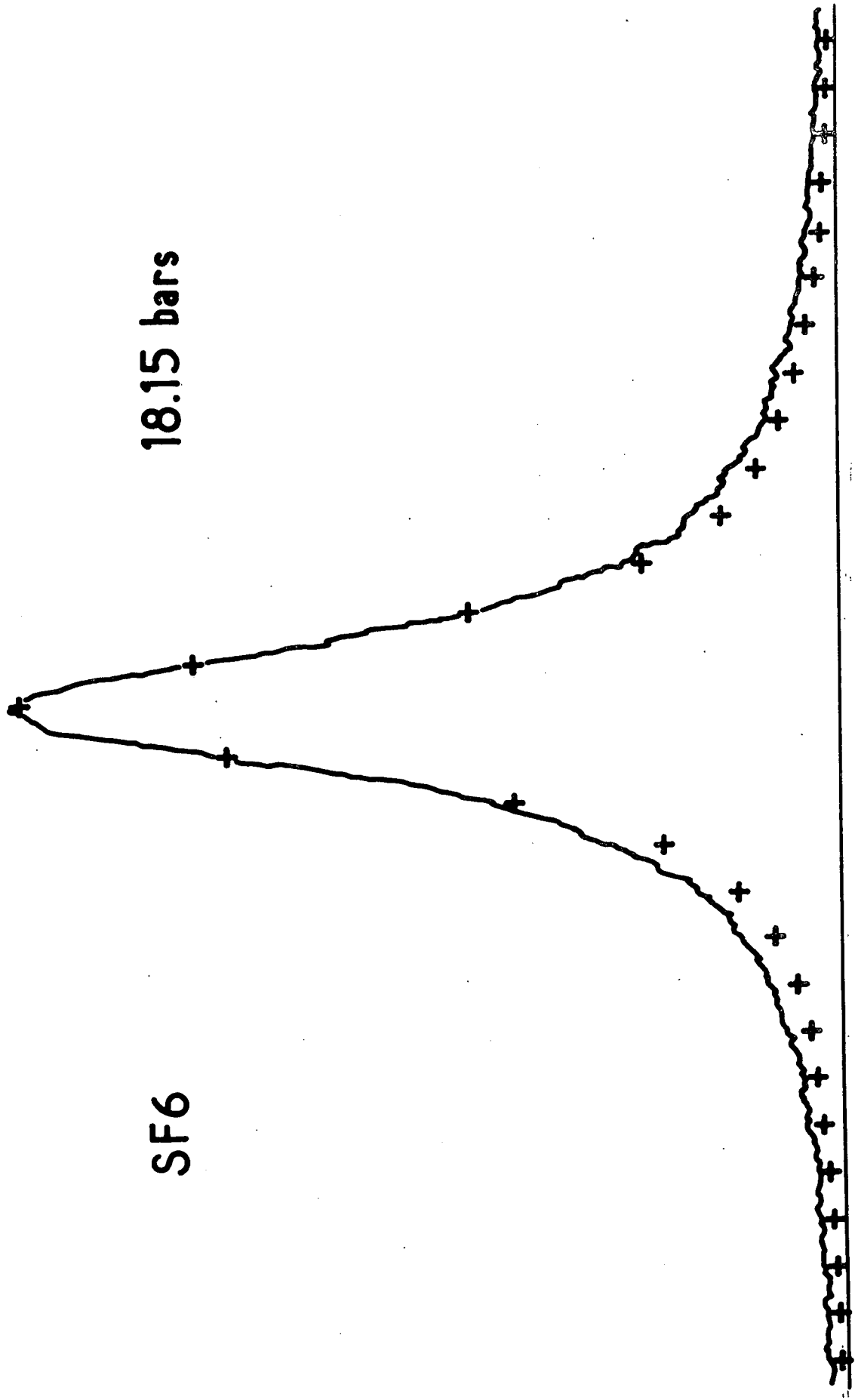


Fig. IV-17 Raie centrale dans SF₆
 ++ Lorentzienne de même largeur à mi-hauteur
 — expérience

Une série d'expériences à haute résolution a donc été entreprise, afin de mieux préciser les problèmes. D'autre part, on pouvait espérer aux pressions les plus élevées voir l'effet du couplage Rayleigh-Mountain de vibration ($Z_{\text{vib}} = 6100$ (8^2)) qui, dans le méthane, n'est pas observable du fait de la faible valeur de $C_{\text{I vib}}$. (L'intensité de la raie Mountain y est négligeable). Le cas de SF_6 est, à ce point de vue, très favorable.

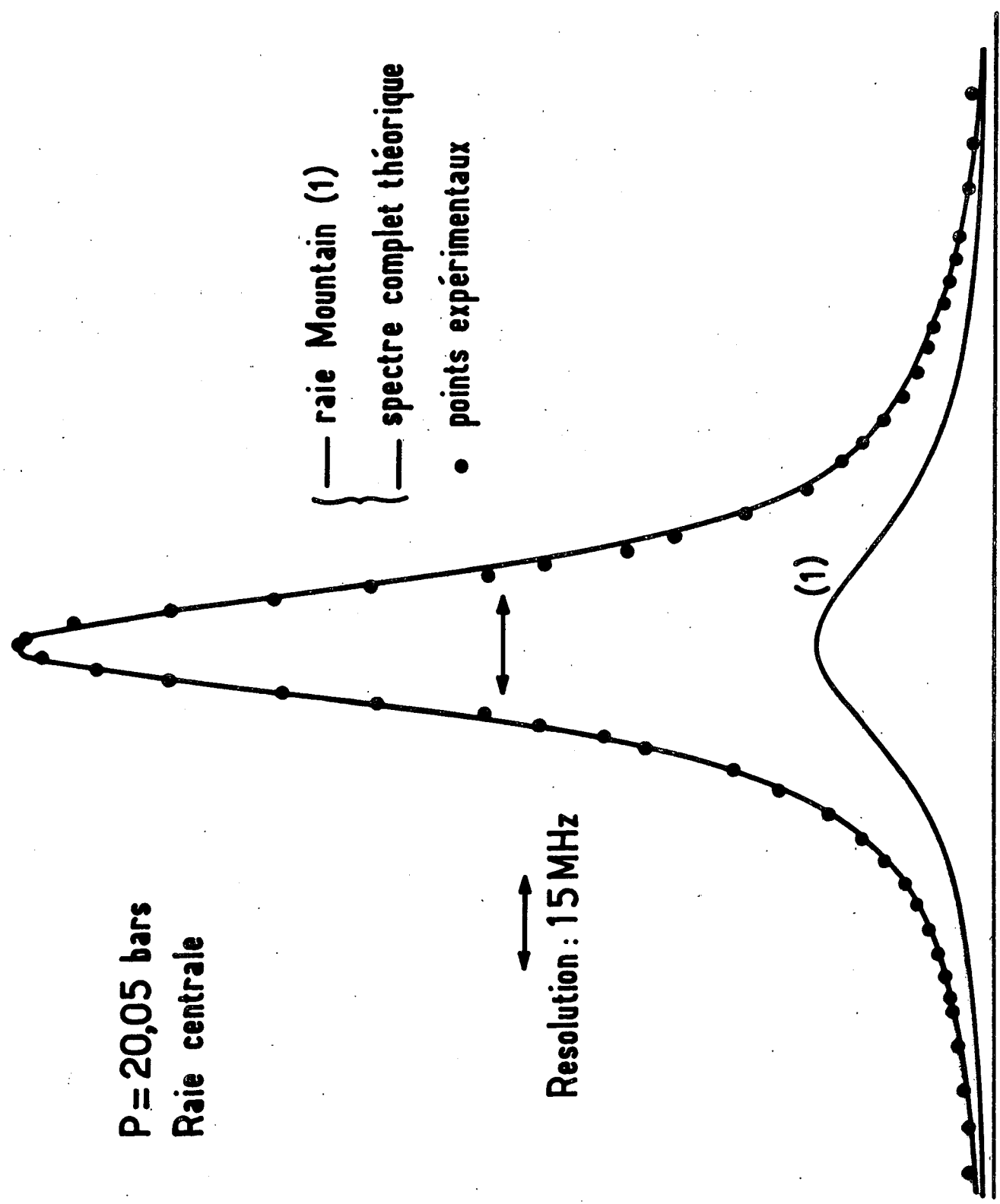
De fait, nous avons remarqué aux environs de 20 bars que les pieds de la raie centrale semblaient un peu larges. Le calcul, puis le calcul machine ont confirmé que la raie centrale n'est pas constituée d'une lorentzienne unique (fig. 17).

Ceci représente la première mise en évidence expérimentale de la raie Mountain dans un gaz. Du fait de sa forte contribution vibrationnelle, l'hexafluorure de soufre était, nous l'avons dit, un bon candidat pour cette expérience. Cependant, la conclusion n'a été possible que parce que la stabilité du montage était excellente, et la reproductibilité de la fonction d'appareil acquise. De plus, ce qui nous a été favorable, celle-ci a des pieds très réduits.

La théorie TH est en excellent accord avec la forme obtenue pour la raie centrale, et indique une contribution à l'intensité intégrée comparable pour les deux composantes (fig. 18). Plus récemment, J. Larour, l'aide d'un montage de résolution supérieure, a pu analyser directement la structure de cette raie et confirmer cet accord dans le détail en déterminant la largeur et l'intensité intégrée de chacune des composantes.

Les théories M_p et M_ξ de Mountain prévoient dans ce domaine que la raie centrale est constituée d'une composante de largeur proche de celle de la raie Rayleigh, et d'une composante plus étroite. On voit l'importance que prend ici le processus de diffusion introduit dans la théorie TH, qui permet seul de rendre compte de la raie de relaxation large observée. L'évolution des largeurs de ces deux composantes est indiquée sur la figure 19 ainsi que celle de la largeur apparente de la raie complexe qui, on le voit, est proche de la largeur Rayleigh.

P = 20,05 bars
Raie centrale



— raie Mountain (1)
- - - spectre complet théorique
• points expérimentaux

Resolution : 15 MHz

Fig. IV-18

Raie centrale dans SF₆
théorie TH

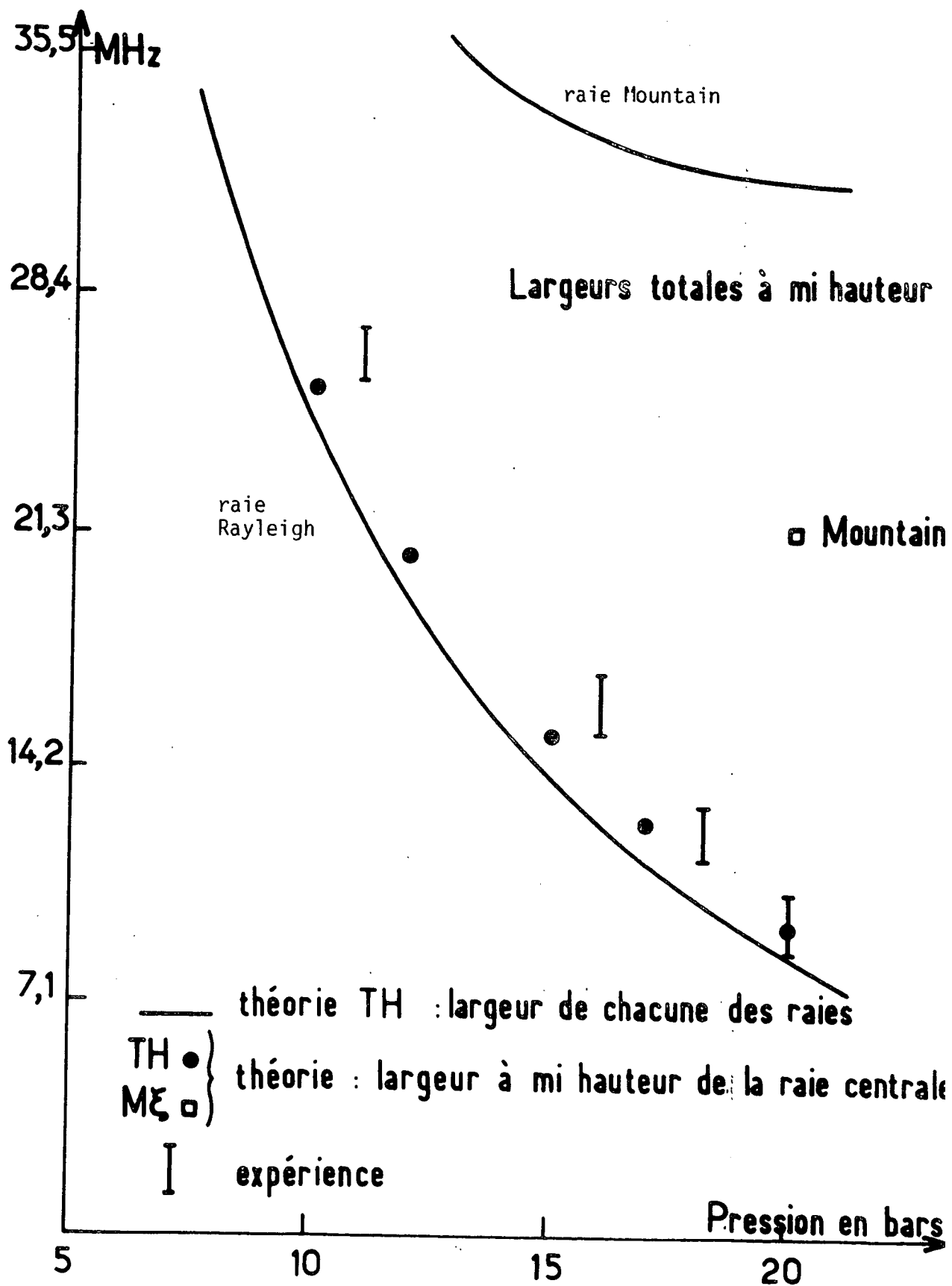


Fig. IV-19

Après ce succès, il nous restait à résoudre le problème de la relaxation de rotation, et tout d'abord celui des corrections de non idéalité du gaz (la valeur de C_p utilisée pour le calcul de $\frac{\lambda q^2}{\rho C_p}$ reporté figure 19 ayant été choisie pour rendre compte de l'évolution de R/B en fonction de la pression, C_v étant approché par le calcul à l'aide des coefficients du viriel). Une recherche bibliographique a été entreprise, que la dispersion des rares données expérimentales a considérablement compliquée.

Nous avons obtenu sans problème la variation de la viscosité η_s à une atmosphère ⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾ et de la chaleur spécifique interne $C_{I \text{ vib}}$ en fonction de la température ⁽⁸⁵⁾.

La valeur de la conductivité thermique $\lambda = 1430 \text{ erg/cm sK}$ indiquée par Weinberg, Kapál et Desai est celle qu'ont déterminée Choy et Raw ⁽⁸⁶⁾. Leurs résultats ont été essentiellement obtenus dans le domaine de température 200 à 450°C, avec un seul point à une température plus basse qui est 50°C. Aussi peut-on mettre en doute la valeur obtenue à 20°C par extrapolation. Il semble préférable d'utiliser les données obtenues par Venart d'une part ⁽⁸⁷⁾, Lis et Kellard d'autre part ⁽⁸⁸⁾, qui ont exploré les températures voisines de 20°C et ont obtenu des résultats compatibles

$$\lambda = \underline{\underline{1320 \text{ erg/cm sK}}} \quad \begin{array}{l} 21^\circ\text{C} \\ 1 \text{ atm.} \end{array}$$

La valeur de λ^* correspondante est en excellent accord avec notre précédente détermination, ce qui résout le problème de la relaxation de rotation et montre à nouveau la sécurité de nos résultats.

Les valeurs numériques nécessaires sont donc connues à 1 atm. en fonction de la température. Leur évolution en fonction de la pression a été plus difficile à obtenir.

Il existe dans la littérature plusieurs déterminations expérimentales ⁽⁸⁹⁾ des isothermes de SF₆ donc de W et une mesure de C_p en fonction de la pression ⁽⁹⁰⁾. Elles ont servi de base à des calculs théoriques conduisant

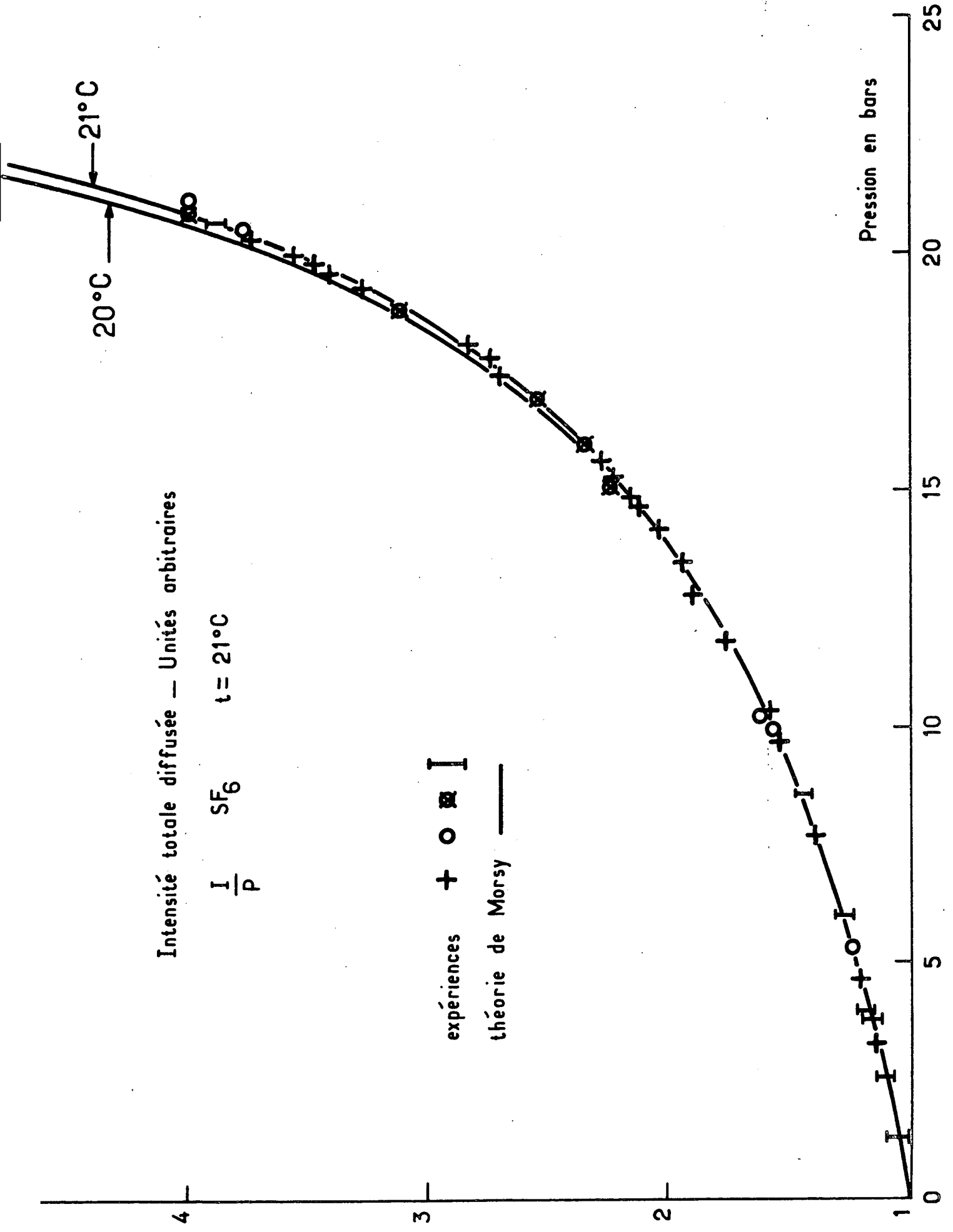


Fig. IV-20

à des équations d'état plus ou moins compliquées ⁽⁹¹⁾⁽⁹²⁾⁽⁹³⁾. On en déduit immédiatement la dérivée $\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T$ apparaissant dans le coefficient de compressibilité isotherme χ_T ou encore dans :

$$C_0^2 = \frac{RT_0}{M} \frac{W}{P_0 \chi_T} = \frac{RT_0}{M} \frac{W}{1 - \frac{P_0}{W} \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T}$$

L'évolution des chaleurs spécifiques C_p et C_v est alors obtenue en utilisant les formules :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2$$

Les résultats de ces calculs présentent une certaine dispersion du fait des dérivations qui y figurent et le choix entre eux est difficile. Ceci nous a conduit à des expériences complémentaires dans le but de déterminer directement W et $\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T$. Nous avons vu en effet que l'intensité totale diffusée à un angle donné est proportionnelle à $\rho_0^2 \chi_T$. Aussi avons-nous enregistré en fonction de la pression l'intensité diffusée à un angle de 90° dans le montage habituel, en enlevant l'interféromètre. L'accord avec les calculs de Morsy ⁽⁹³⁾ est excellent (fig. 20), ce qui indique que la variation qu'il obtient pour $\frac{\chi_T}{W^2}$ est correcte.

Il est possible de tester séparément la variation obtenue pour W en mesurant l'intensité totale des raies Raman de vibration (qui est proportionnelle à ρ_0) au spectromètre. Les résultats obtenus par Jean Larour sur un montage de diffusion Raman sont également en bon accord avec la variation de W prévue par Morsy. On peut en conclure que chacune des quantités W et χ_T est bien décrite.

Malgré cette première vérification, la confiance qu'il convient d'accorder aux variations obtenues pour C_p et C_v n'est pas totale car la méthode de calcul de ces quantités est très détournée. W et χ_T étant connus, la comparaison du déplacement Brillouin mesuré à celui que prévoit notre programme de calcul dans lequel on a pris pour C_p et C_v les valeurs déterminées par Morsy permet de tester celles-ci. (En pratique, la vitesse du son est $V^* = \sqrt{\gamma^*} C_0$ sur un grand domaine de pressions, mais il est plus prudent d'employer la détermination générale.).

Les résultats sont bons jusque vers 5 bars, après quoi l'écart croît entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées, pour atteindre 10% sur le déplacement Brillouin à 20 bars.

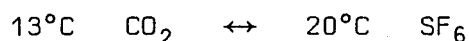
Les calculs de Morsy rendent compte de la mesure antérieure de C_p en fonction de la pression due à Plank (⁹⁰) sur laquelle nous ne possédons pas de détails expérimentaux. Compte tenu de la valeur calculée pour $C_p - C_v$, ceci conduit à une décroissance de C_v lorsque la pression dépasse 5 bars, ce qui n'est pas conforme au calcul utilisant les coefficients du viriel (et ici, le développement polynomial de W ne montre pas d'anomalie, contrairement au cas du méthane, donc on peut en espérer d'assez bons résultats à ces pressions).

Si l'on procède par itération, c'est-à-dire si l'on se donne la variation de C_v et que l'on détermine à l'aide du programme complet l'évolution de C_p conduisant au déplacement Brillouin mesuré, on trouve qu'il faut associer aux valeurs de C_p de Morsy une valeur constante de C_v . Ceci indique que les valeurs calculées pour $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ et $C_p - C_v$ sont douteuses et qu'il est nécessaire d'utiliser d'autres sources au-dessus de 5 bars. Cependant, le domaine des basses pressions est correct et les résultats de Morsy pourront être utilisés pour l'étude précise de la relaxation de rotation.

Outre la détermination de C_p et C_v au-dessus de 5 bars, il nous manque aussi celle de λ et η_S en fonction de la pression pour laquelle nous disposons des données suivantes :

- λ en fonction de la pression à 39°C (88)
- l'article de Borisoglevskii et al. (94) indiquant que le couple de gaz $\text{CO}_2 - \text{SF}_6$ suit la loi des états correspondants pour la viscosité dans le domaine de températures envisagé.

Il se trouve que l'on dispose de l'évolution de la conductivité thermique de CO_2 (75) en fonction de la pression à 25°C, température associée à 39°C pour SF_6 par les états correspondants. Nous avons pu vérifier qu'à cette température la loi s'applique également à la conductivité thermique, et avons admis que ceci était valable pour le couple qui nous intéresse



Le problème n'était pas résolu, car on ne dispose pas de valeurs numériques pour CO_2 à 13°C mais, comme nous l'avons déjà dit, à 25°C.

Le Neindre et al. (67) ont étudié dans plusieurs gaz, à une température T donnée, l'accroissement de la conductivité thermique mesurée à la pression P par rapport à sa valeur à pression nulle et trouvé qu'elle ne dépend que de la densité réduite (rapport de la densité à sa valeur critique)

$$\lambda(P, T) - \lambda(0, T) = f(\rho^*)$$

Ils ont vérifié que la fonction f était la même pour un certain nombre de gaz, dont CO_2 , et l'ont tabulée. La connaissance de ρ , donc de W , permet alors de déterminer λ à la température désirée en fonction de la pression.

On en déduit la conductivité thermique de SF_6 en fonction de la pression à 20°C par l'intermédiaire de celle de CO_2 . Les détails du calcul sont donnés dans l'appendice VI.

Nous avons admis qu'il était possible de déterminer de la même façon les quantités :

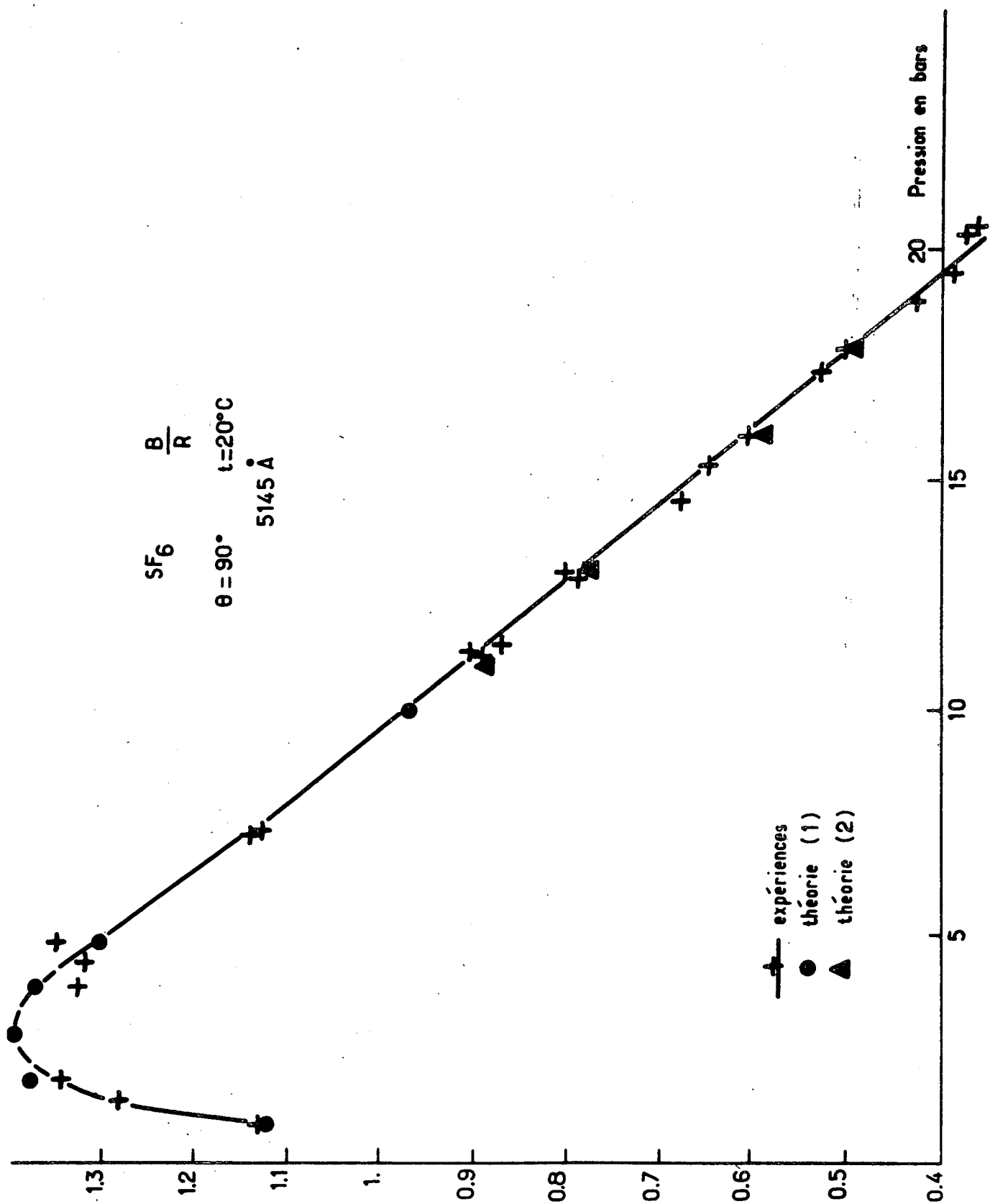
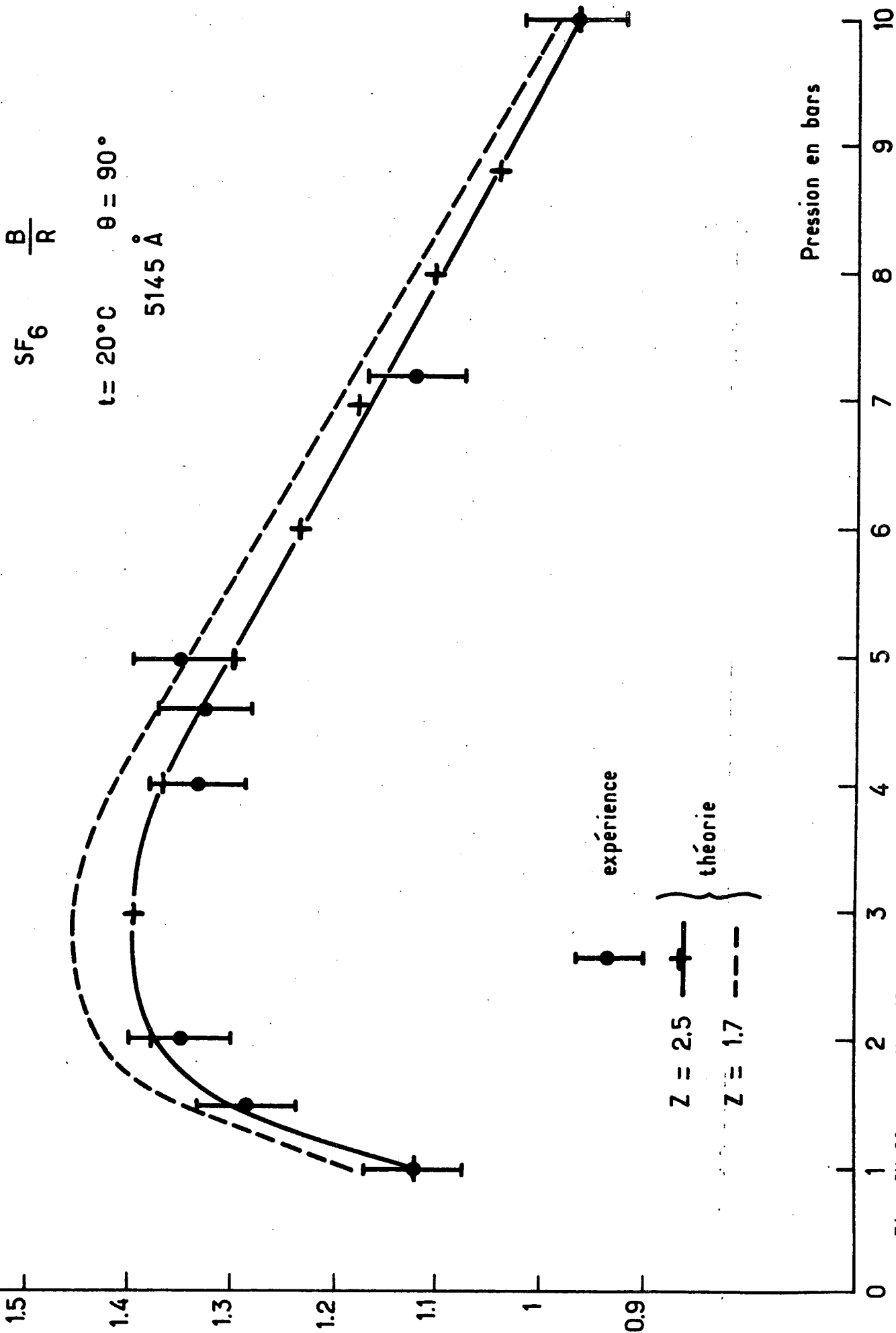


Fig. IV-21 hexafluorure de soufre : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

SF₆ $\frac{B}{R}$

t = 20°C $\theta = 90^\circ$

5145 Å



expérience

théorie

Z = 2.5

Z = 1.7

Fig. IV-22

Hexafluorure de soufre : confrontation de l'expérience et de la théorie TH

$$\left. \begin{array}{l} \eta_S \text{ CO}_2 \text{ à } 13^\circ\text{C} \\ C_v^{**} \text{ et } C_p^{**} \end{array} \right\} \text{ en fonction de la densité}$$

et leur avons ensuite appliqué la loi des états correspondants pour passer à

$$\eta_S, C_v^{**} \text{ et } C_p^{**} \quad \text{SF}_6 \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad \text{en fonction de la densité}$$

La connaissance de W permet de passer à la variation en fonction de la pression. Le déplacement Brillouin obtenu avec ces valeurs de C_v^{**} et C_p^{**} est satisfaisant. L'évolution de C_p est proche jusqu'à 5 bars des valeurs de Morsy puis plus rapide ensuite. C_v varie peu jusqu'à 5 bars puis croît avec la pression.

Pour les pressions inférieures à 5 bars, nous avons utilisé la détermination de Morsy pour C_p et pris C_v constant. Au-dessus, nous avons employé les valeurs obtenues par la loi des états correspondants.

Les largeurs des raies centrale (proche de la largeur Rayleigh) et Brillouin, mesurées au-dessus de 5 bars, sont en bon accord avec les prévisions théoriques, de même que le rapport RB/B utilisé jusqu'aux pressions les plus faibles où le recouvrement des raies rend la mesure des largeurs incertaine. Les figures 21 et 22 montrent le bon accord obtenu sur le paramètre sensible B/R pour la valeur :

$$Z_{\text{rot}} \sim 2.5$$

La théorie TH est valable jusqu'à 2 bars environ ($q\lambda \sim 0.25$). De même que dans le cas du gaz carbonique, la théorie des modèles n'a pu être utilisée du fait de l'importance des corrections de non idéalité du gaz, notables dès 1 bar.

VIII. CONCLUSION

Nous constatons, au terme de cette présentation expérimentale, les excellents résultats de la théorie de l'hydrodynamique translationnelle dans le domaine hydrodynamique ($q\Lambda < 0.2$) quelle que soit la valeur du paramètre Z . Ceci confirme nos prévisions théoriques et nous permet de conclure que, dans la limite de sa validité translationnelle, cette théorie constitue une excellente description de la relaxation de vibration, mais aussi de la relaxation de rotation, ce qui autorise son emploi dans la plupart des gaz usuels.

Cette conclusion positive a pu être acquise grâce à la sécurité de nos déterminations expérimentales, dont nous rappellerons l'idée directrice :

Pour tester sans ambiguïté une théorie, il faut l'étudier de façon continue dans un large domaine expérimental, afin de pouvoir déceler tout écart systématique; pour cela, l'utilisation de paramètres numériques simples et objectifs est intéressante car elle permet de matérialiser par des réseaux de courbes cette étude continue. Ceci présente d'autre part l'avantage sur les méthodes globales (moindres carrés) d'étudier séparément des paramètres non totalement liés (ainsi R/B et ΔB ; ce dernier est systématiquement trop petit en théorie TH lorsque $q\Lambda$ augmente puisque la translation est traitée par l'équation N.S. C'est un effet prévisible et calculable non lié à la relaxation et qui ne se manifeste pas sur R/B).

L'usage de ces paramètres numériques suppose en premier lieu l'absence totale de lumière parasite dans l'expérience. Nous ne pensons pas en effet qu'il soit possible de la soustraire avec sécurité des spectres enregistrés : l'expérience nous a montré qu'elle n'était pas très reproductible au cours d'une série d'enregistrements consécutifs (elle dépend de la structure du mode laser). D'autre part, la fonction d'appareil doit être reproductible en largeur et en forme à la précision désirée (ainsi 1 MHz dans l'analyse de la raie centrale de SF_6 avec un laser stabilisé).

En ce qui concerne la théorie des modèles, nous l'avons trouvée dans le méthane en excellent accord avec l'expérience. Ainsi que nous l'avons expliqué plus haut, ce résultat doit être considéré plus comme une confirmation du bon traitement de la translation (ce qui a déjà été observé par le groupe d'expérimentateurs de Toronto) que comme un test précis du traitement de la relaxation.

Nous envisageons donc d'orienter à présent notre travail vers le test de cette théorie dans des gaz pour lesquels Z est faible, tels CO_2 et SF_6 , dont nous connaissons bien le comportement en fonction de la pression et dans lesquels par conséquent nous pouvons déterminer le domaine où les corrections de non idéalité sont assez faibles pour qu'une théorie de gaz parfait soit applicable. Cette étude sera envisagée à l'aide d'interféromètres de finesse moyenne (50 à 60) mais de bonne luminosité (FPP Burleigh, ou FPS à construire), et à des angles de diffusion modérés (30°).

Nous pouvons conclure la présentation de ce travail en soulignant l'importance des méthodes de diffusion de la lumière qui se révèlent très bien adaptées au test des théories de la dynamique des gaz. Elles sont sur ce point supérieures aux méthodes acoustiques, qui en revanche fournissent des valeurs numériques plus précises des paramètres caractérisant les processus de relaxation (η_v , Z), et apparaissent donc comme complémentaires. Ceci constitue l'intérêt spécifique des méthodes de diffusion dans le cas des gaz dans lesquels, à l'inverse des liquides, la possibilité d'étendre le domaine de fréquences accessible aux méthodes acoustiques n'est pas fondamentale, le paramètre significatif étant cette fois non plus la fréquence f , mais son rapport f/P à la pression P du gaz qui peut être aisément modifiée.

APPENDICE I. RAPPEL SUR LES NOTATIONS TENSORIELLES

1°) Définitions

Les tenseurs considérés sont du second ordre.

Soit \vec{V} le vecteur de composantes V_x
 V_y
 V_z

\vec{W} _____ W_x
 W_y
 W_z

Le tenseur $\overline{\pi} = \overline{VW}$ a pour composantes

$$\pi_{xy} = V_x W_y \text{ et analogues}$$

\overline{U} désigne le tenseur unité

$$U_{ij} = \delta_{ij} \quad \text{où } i, j \dots \text{ sont les coordonnées cartésiennes}$$

Si $\overline{\phi}$ est un tenseur quelconque

. on note $\overline{\phi}^S$ sa partie symétrique

$$\phi_{xy}^S = \frac{1}{2} [\phi_{xy} + \phi_{yx}]$$

. sa trace est un scalaire

$$\text{Tr } \overline{\phi} = \phi_{xx} + \phi_{yy} + \phi_{zz}$$

. le tenseur de trace nulle associé est

$$\overline{\phi}^o = \overline{\phi} - \frac{1}{3} (\text{Tr } \overline{\phi}) \overline{U}$$

2°) Produits de vecteurs et tenseurs

\vec{V} est un vecteur, (de composantes V_i)

$\overline{\phi}$ un tenseur (de composantes ϕ_{ij})

On a

$$\vec{V} \cdot \overline{\phi} = \vec{W}$$

$$W_i = \sum_j V_j \phi_{ji}$$

$$\overline{\phi} \cdot \vec{V} = \vec{X}$$

$$X_i = \sum_j \phi_{ij} V_j$$

$\overline{\psi}$ est un tenseur (de composantes ψ_{ij})

$$\overline{\phi} \cdot \overline{\psi} = \overline{\chi}$$

$$\chi_{ij} = \sum_k \phi_{ik} \psi_{kj}$$

$$\overline{\phi} : \overline{\psi} = \text{Tr } \overline{\chi} \text{ (scalaire)}$$

APPENDICE II. A) MATRICES DE MORI

Nous allons donner l'expression des matrices $i\Omega$ et ϕ apparaissant dans la théorie de Mori, dans le cas d'un calcul à base hydrodynamique.

Les variables dynamiques utilisées sont alors la densité, la vitesse et l'énergie (ou la température). Le gaz est monoatomique.

1°) Forme des variables dynamiques (cas général)

$$a) \text{ densité } \rho[X(t), \vec{r}] = m \sum_{\ell=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_{\ell}(t)]$$

$\vec{r}_i(t)$ est la position de la molécule i à l'instant t . La somme est prise sur toutes les molécules.

La fluctuation de $\rho(X, \vec{r})$ par rapport à sa valeur d'équilibre s'écrit :

$$\Delta\rho(X, \vec{r}) = \rho(X, \vec{r}) - \langle \rho(X, \vec{r}) \rangle$$

On en définit la transformée de Fourier spatiale, sur laquelle on raisonnera désormais :

$$\Delta\rho(\vec{q}, t) = \frac{1}{V} \int_V e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \Delta\rho[X(t), \vec{r}] d^3\vec{r}$$

V volume considéré.

b) On procède de même pour la densité de courant

$$\vec{j}(X, \vec{r}) = m \sum_{\ell} \vec{v}_{\ell}(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_{\ell}(t)]$$

(pour laquelle $\langle \vec{j} \rangle = 0$).

c) Enfin la densité d'énergie totale est

$$E(X, \vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N \left\{ m v_{\ell}^2(t) + \sum_{\ell \neq k} V \left[|\vec{r}_{\ell} - \vec{r}_k| \right] \right\} \delta[\vec{r} - \vec{r}_{\ell}(t)]$$

Cette variable n'est pas celle qui avait été introduite dans les équations de l'hydrodynamique car elle prend en compte l'énergie "d'entraînement" locale des molécules (donc dépend du référentiel) au lieu de ne faire intervenir

que l'énergie thermique à laquelle on peut lier simplement la température locale. Aussi cette variable E est-elle corrélée à ρ . La variable utilisée dans la théorie sera définie par :

$$\Delta\theta(\vec{q}, t) = \Delta E(\vec{q}, t) - \frac{\langle \Delta E(\vec{q}, 0) \Delta\rho^*(\vec{q}, 0) \rangle}{\langle \Delta\rho(\vec{q}, 0) \Delta\rho^*(\vec{q}, 0) \rangle} \Delta\rho(\vec{q}, t)$$

Cette variable est, à un instant donné, statistiquement indépendante de ρ et \vec{j} . (On peut lui associer la variable

$$\Delta T(\vec{q}, t) = \frac{\Delta\theta(\vec{q}, t)}{\rho_0 C(\vec{q})}$$

qui est la généralisation à $q \neq 0$ de la température thermodynamique. $C(\vec{q})$ apparaît comme la généralisation de la chaleur spécifique à volume constant et s'identifie à C_V au premier ordre en q -voir plus loin-

$$C(\vec{q}) = \frac{1}{\rho_0 k T_0^2} \left[\langle \Delta E(\vec{q}, 0) \Delta E^*(\vec{q}, 0) \rangle - \frac{\langle \Delta E(\vec{q}, 0) \Delta\rho^*(\vec{q}, 0) \rangle^2}{\langle \Delta\rho(\vec{q}, 0) \Delta\rho^*(\vec{q}, 0) \rangle} \right]$$

k constante de Boltzmann).

Les variables θ , ρ et \vec{j} constituent donc un ensemble de trois variables conservatives statistiquement indépendantes (orthogonales au sens du produit scalaire introduit).

2°) Expression de $i\Omega$ dans le cas général

$$i\Omega = \frac{\langle \dot{A}_0 A_0^* \rangle}{\langle A_0 A_0^* \rangle} \quad A_0 = \begin{pmatrix} \Delta\rho \\ \Delta\theta \\ \Delta j \end{pmatrix}$$

Le problème sera traité en projection sur \vec{q} (\vec{q} suivant x) (fluctuations longitudinales).

Les équations de conservation s'écrivent :

$$\begin{aligned} \dot{\Delta\rho} &= -iq \cdot \vec{j} & (j \text{ est } \Delta j) & \text{ soit } \dot{\Delta\rho} &= -iq j \\ \dot{\Delta j} &= -iq \cdot \vec{\pi} & & \dot{\Delta j} &= -iq \pi \\ \dot{\Delta E} &= -iq \cdot \vec{Q} & & \dot{\Delta E} &= -iq Q \end{aligned}$$

$\vec{\pi}$ est le tenseur des contraintes. On a noté π_{xx} par π
 \vec{Q} est la densité de courant d'énergie totale.

Par suite de l'orthogonalité des variables :

$$\langle A_0 A_0^* \rangle^{-1} = \begin{pmatrix} \langle \Delta\rho \Delta\rho^* \rangle^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \langle \Delta\theta \Delta\theta^* \rangle^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \langle \Delta j \Delta j^* \rangle^{-1} \end{pmatrix}$$

$$i\Omega = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -iq \\ 0 & 0 & \frac{\langle \dot{\Delta\theta} \Delta j^* \rangle}{\langle \Delta j \Delta j^* \rangle} \\ \frac{\langle \dot{\Delta j} \Delta\rho^* \rangle}{\langle \Delta\rho \Delta\rho^* \rangle} & \frac{\langle \dot{\Delta j} \Delta\theta^* \rangle}{\langle \Delta\theta \Delta\theta^* \rangle} & 0 \end{pmatrix}$$

On peut noter que $\langle \dot{\Delta j} \Delta\rho^* \rangle = -iq \langle j j^* \rangle$

Cette matrice est indépendante de t , mais dépend de q .

(On remarquera que la notation matricielle employée prête à confusion. La volonté de garder une présentation en matrices 3×3 en est la cause. Les lignes et colonnes des matrices ou vecteurs qui apparaissent dans l'exposé ne sont pas constituées de composantes de ces matrices (ou vecteurs) sur une base orthogonale au sens de Mori).

3°) Expression de f(t)

f(t) est donné par

$$f(0) = \dot{A}_0 - i\Omega A_0$$

$$f(t) = e^{it(1-P)L} f(0)$$

Revenons aux équations de continuité et posons $f = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix}$

(bien entendu $\langle f A_0^* \rangle = 0$).

a) $\Delta \dot{\rho} = -iq j$ donc

$$f_1(0) = 0$$

b) $\Delta \dot{j} = -iq \pi$

Projetons π sur $\Delta \rho$, $\Delta \theta$, Δj (cette composante sera nulle par raison de symétrie).

Les deux premières composantes apparaissent dans $i\Omega$. On notera σ la partie restante de π ($t = 0$)

$$f_3(0) = \sigma iq$$

c) $\Delta \dot{E} = -iq \cdot Q$

On introduit, comme précédemment, la partie non conservative de Q qui sera notée R et qui s'exprime simplement par :

$$R = Q - \frac{\langle Q \cdot \Delta j^* \rangle}{\langle \Delta j \cdot \Delta j^* \rangle} \Delta j \quad (t = 0)$$

$$f_2(0) = R iq$$

L'application à $f(0)$ de l'opérateur $e^{it(1-P)L}$ conduit à $f(t)$. Ceci reste cependant formel car les quantités obtenues ne sont pas calculables explicitement.

Dans le cas particulier où le temps de corrélation τ_f de la force $f(t)$ est très faible devant le temps caractéristique τ_A des variables dynamiques $A(t)$, on peut montrer que la matrice ϕ peut être approchée par la matrice :

$$\Psi(t) = \frac{\langle \psi(t) \psi(0)^\star \rangle}{\langle A_0 A_0^\star \rangle} \quad \text{avec} \quad \psi(t) = e^{iLt} f(0)$$

tant que l'intervalle de temps considéré reste long devant le temps de corrélation de $f(t)$.

La double condition

$$\begin{array}{l} \tau_f \ll \tau_A \\ \tau_f \ll t \end{array}$$

signifie, lorsque les variables A sont les variables conservatives, que l'on se trouve dans le domaine hydrodynamique (alors $\phi(t)$ est proportionnel à $\delta(t)$) ou au début du domaine non hydrodynamique.

Dans ces conditions, on écrira :

$$\underbrace{\phi(t)}_{\text{formule 1}} \underset{t \gg \tau_f}{\approx} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -q^2 \frac{\langle R(t) R^\star \rangle}{\langle \Delta\theta \Delta\theta^\star \rangle} & 0 \\ 0 & 0 & -q^2 \frac{\langle \sigma(t) \sigma^\star \rangle}{\langle \Delta j \Delta j^\star \rangle} \end{pmatrix}$$

les termes hors diagonale sont nuls par symétrie. Aussi bien dans $i\Omega$ que dans ϕ , les coefficients de l'équation de Langevin sont des fonctions de corrélation prises à vecteur d'onde q non nul. Dans ϕ , on peut avoir de plus une dépendance temporelle.

Ces quantités ne sont pas calculables dans le cas général bien que la structure particulière des matrices $i\Omega$ et ϕ , déduite de considérations de symétries tensorielles, puisse être instructive.

Dans le cas particulier de la diffusion de la lumière dans un gaz, on peut considérablement simplifier le problème en remarquant que les fonctions

de corrélation sans dépendance temporelle font intervenir la portée σ ^(★) du potentiel interatomique. Aussi un développement de ces fonctions en puissances successives du vecteur d'onde q se fait-il par l'intermédiaire du paramètre sans dimension $q\sigma$ qui est toujours très inférieur à 1 (par exemple $C(q) = C_V$)

En revanche, les fonctions de corrélation à dépendance temporelle se développent en puissances de $q\Lambda$, où Λ est le libre parcours moyen dans le gaz. C'est précisément le paramètre définissant le passage du régime hydrodynamique ($q\Lambda \ll 1$) au régime cinétique ($q\Lambda \gtrsim 1$) (les coefficients de transport λ et η_S sont dans ce cas).

Cette remarque nous permet d'affirmer qu'il est légitime dans tous les cas de calculer les fonctions de corrélation sans dépendance temporelle en limite $q \rightarrow 0$. Les quantités thermodynamiques correspondantes sont bien connues.

La notion de "limite hydrodynamique" concernera les fonctions de corrélation à dépendance temporelle (ou en fréquence).

4°) Calculs explicites et validité

a) matrice $\langle A_0 A_0^* \rangle$

On introduit les notations :

V volume considéré

k constante de Boltzmann

χ_T coefficient de compressibilité isotherme

α coefficient d'expansion thermique

C_V chaleur spécifique à volume constant

On a alors : (18)

$$\theta \rightarrow \rho_0 C_V T_0$$

ainsi qu'il a été remarqué

$$\langle \Delta\rho \Delta\rho^* \rangle \rightarrow kT_0 \rho_0^2 V \chi_T$$

plus haut, ces expressions

$$\langle \Delta j \Delta j^* \rangle \rightarrow \rho_0 k T_0 V$$

sont valables tant que

$$\langle \Delta T \Delta T^* \rangle \rightarrow \frac{kT_0^2 V}{\rho_0 C_V}$$

$$\boxed{q\sigma \ll 1}$$

(★) Nous avons, dans la mesure du possible, conservé les notations des auteurs dont nous exposons la théorie. Ici, la portée σ du potentiel moléculaire ne doit pas être confondue avec la composante σ du tenseur $\bar{\sigma}$

b) matrice $i\Omega$

$$\langle \dot{\Delta}_j \Delta \rho^* \rangle = -iq \langle \Delta_j \Delta_j^* \rangle$$

$$i\Omega_{13} = -iq \frac{1}{\rho_0 \chi_T} = -iq C_0^2$$

$$i\Omega_{23} = -iq \frac{\alpha}{\chi_T} = -iq C_0^2 \alpha \rho_0$$

$$i\Omega_{32} = -iq \frac{T_0 \alpha}{\rho_0^2 C_V \chi_T} = -iq \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} C_0^2$$

$$q\sigma \ll 1$$

c) matrice ϕ

Les fonctions de corrélation des variables non conservatives R et σ conduisent, en limite hydrodynamique, aux coefficients de transport λ et η (dont l'expression pourra être comparée à celle donnée par la méthode de Chapman - Enskog, exposée dans l'appendice III)

$$\lambda = \frac{1}{kT_0^2 V} \lim_{\text{hyd}} \langle R R^* \rangle$$

$$\frac{4}{3} \eta_S = \frac{1}{kT_0 V} \lim_{\text{hyd}} \langle \sigma \sigma^* \rangle$$

$$q\Lambda \ll 1$$

(nous n'avons pas précisé la nature mathématique de la limite).

Au début du domaine non hydrodynamique, une dépendance en fréquence et en vecteur d'onde apparaît dans les termes :

$$\langle R(t) R^* \rangle \quad \text{et} \quad \langle \sigma(t) \sigma^* \rangle$$

• Comme il a été dit dans le chapitre I, l'équation de Langevin est strictement équivalente aux équations de l'hydrodynamique dans l'approximation de Navier-Stokes lorsqu'on suppose que $f(t)$ est à temps de corrélation nul.

• Tant que l'on peut approcher $\phi(t)$ par la formule 1, l'équation de Langevin restera formellement identique à ces équations, mais on trouvera, à la place des coefficients de transport, des quantités dépendant de la fréquence et du vecteur d'onde, que l'on pourra appeler coefficients de transport généralisés.

APPENDICE II. B) HYDRODYNAMIQUE TRANSLATIONNELLE

Ceci constitue la généralisation de A) par la méthode de l'hydrodynamique translationnelle (gaz monoatomique). Les variables retenues sont :

ρ, \vec{j}, θ variables conservatives

auxquelles on adjoint, selon les notations précédentes :

$\bar{\sigma}$ et R variables orthogonales entre elles par raison de symétrie et orthogonales aux précédentes par définition. Dans le traitement général des fluctuations longitudinales, on aura à considérer

$\rho \quad j \quad \theta \quad R$
 $\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3$

si \vec{q} est suivant x

$$j = j_x$$

$$R = R_x$$

$$\sigma_1 = \sigma_{xx} \quad \sigma_2 = \sigma_{yy}$$

$$\sigma_3 = \sigma_{zz}$$

avec, par raison de symétrie

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \sigma_{11} \text{ si } i = j$$

$$\sigma_{12} \text{ si } i \neq j$$

On obtient comme précédemment :

$$i\Omega = \begin{pmatrix} \rho & \theta & j & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 & R \\ 0 & 0 & -iq & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\langle \dot{\Delta}\theta\Delta j \rangle}{\langle \Delta j\Delta j \rangle} & 0 & 0 & 0 & -iq \\ -iq \frac{\langle \Delta j\Delta j \rangle}{\langle \Delta\rho\Delta\rho \rangle} & \frac{\langle \dot{\Delta}j\Delta\theta \rangle}{\langle \Delta\theta\Delta\theta \rangle} & & 0 & 0 & -iq & 0 \\ \hline 0 & 0 & \frac{-iq \sigma_{12}}{\langle \Delta j\Delta j \rangle} & 0 & 0 & 0 & \frac{\langle \dot{\sigma}_1 R \rangle}{\langle R R \rangle} \\ 0 & 0 & \frac{-iq \sigma_{12}}{\langle \Delta j\Delta j \rangle} & 0 & 0 & 0 & \frac{\langle \dot{\sigma}_2 R \rangle}{\langle R R \rangle} \\ 0 & 0 & \frac{-iq \sigma_{11}}{\langle \Delta j\Delta j \rangle} & 0 & 0 & 0 & \frac{\langle \dot{\sigma}_3 R \rangle}{\langle R R \rangle} \\ \hline 0 & -iq \frac{\langle R R \rangle}{\langle \Delta\theta\Delta\theta \rangle} & 0 & a_1 & a_2 & a_3 & 0 \end{pmatrix}$$

$a_1 \ a_2 \ a_3$ font intervenir des termes en $\langle \dot{R} \sigma \rangle$

Le choix des nouvelles variables est tel que f est de la forme :

$$f(0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ f_{\sigma_1} \\ f_{\sigma_2} \\ f_{\sigma_3} \\ f_R \end{pmatrix}$$

et que, par suite, ϕ est constitué ainsi : (même approximation que dans A))

$$\phi \approx \begin{pmatrix} \rho & \theta & j & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 & R \\ \hline & 0 & & & 0 & & \\ & & & \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{12} & \phi_{1R} \\ & & & \vdots & \text{termes non nuls} & & \\ & 0 & & & & \phi_{11} & \\ & & & \phi_{R1} & \dots & & \phi_{RR} \end{pmatrix} \begin{matrix} \rho \\ \theta \\ j \\ \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ R \end{matrix}$$

Le fait d'avoir conservé parmi les variables le vecteur \vec{R} et le tenseur $\overline{\sigma}$ permet de rendre compte de phénomènes nouveaux. Si en effet, on résout partiellement le système d'équations en éliminant ces nouvelles variables, on trouve par exemple :

$$\left[i\omega - \phi_{RR} \right] R = -iq \frac{\langle R R^* \rangle}{\langle \Delta\theta \Delta\theta^* \rangle} j$$

en négligeant les termes de couplage entre $\overline{\sigma}$ et \vec{R} .

Le terme de diffusivité thermique, qui a pour limite $\frac{\lambda}{\rho_0 c_v}$ en limite hydrodynamique et était donné précédemment par :

$$D_T = \frac{\langle R R^* \rangle}{\langle \Delta\theta \Delta\theta^* \rangle}$$

apparaît maintenant sous la forme :

$$D_T = \frac{\langle R R^* \rangle}{\langle \Delta\theta \Delta\theta^* \rangle (i\omega - \phi_{RR})}$$

Une relaxation y a été incluse.

De même, il apparaît dans l'évolution de j un terme de viscosité de cisaillement et un terme de viscosité de volume, affectés tous deux d'une relaxation. (Ce dernier terme n'apparaissait pas précédemment pour $\phi(t) \propto \delta(t)$.)

Pourquoi ce stade ultérieur de l'approximation est-il réellement positif ? Ceci s'explique par la remarque que nous avons faite précédemment : dans $i\Omega$ n'apparaissent que des fonctions de corrélation prises à intervalle de temps nul et qui peuvent donc être calculées pour $q = 0$ jusqu'à un stade poussé du développement. Aussi gagne-t-on en précision à augmenter le nombre de variables bien qu'à première vue le procédé soit assez formel.

Le calcul est achevé en négligeant les termes de couplage entre $\vec{\sigma}$ et \vec{R} .

APPENDICE III. MÉTHODE DE CHAPMAN ENSKOG

Il s'agit de résoudre par approximations successives l'équation de Boltzmann pour les gaz monoatomiques :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) f = \iint g I(g, \theta) [f'_1 f' - f_1 f] d\Omega d^3v_1$$

que nous écrirons :

$$\mathcal{D} f = - J (f f_1)$$

Le problème est traité par récurrence, chaque niveau de récurrence correspondant à la présence de gradients spatiaux d'ordre donné.

La récurrence est possible du fait que seul l'opérateur \mathcal{D} est différentiel.

$$\text{On écrit } f = f^0 + f^1 + \dots$$

à l'ordre n le problème à résoudre s'écrit :

$$\sum_{r=0}^n J (f^r f_1^{n-r}) = - \mathcal{D}^{(r)} (f^0, f^1 \dots f^{n-1})$$

(nous n'entrerons pas dans le détail de l'opérateur $\mathcal{D}^{(r)}$. Il nous suffit de savoir qu'il n'agit que sur les n premières fonctions $f^0 \dots f^{n-1}$).

On obtient bien une relation de récurrence permettant de calculer, en théorie du moins, $f^{(n)}$ quand $f^{(n-1)}$ est connu.

Voyons ce qui se passe à l'ordre 0

On choisit pour condition

$$\mathcal{D} f^0 = 0 \quad \text{donc} \quad J (f^0 f_1^0) = 0$$

La relation $J(f_1^0 f^0) = 0$ nous est familière. Elle se résout en :

$$\text{Log } f^0 = \alpha + \vec{\beta} \cdot \vec{mv} + \gamma \frac{1}{2} mv^2$$

Log f^0 étant une combinaison linéaire des invariants du système. α , $\vec{\beta}$ et γ sont déterminés par le calcul à l'ordre 0 de la densité, la vitesse, et la température locales, ce qui conduit finalement pour f^0 à :

$$f^0 = \frac{\rho}{m} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp - \frac{m(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{2kT}$$

où ρ , \vec{v}_0 et T sont des fonctions de \vec{r} et t . f^0 est la distribution de Maxwell Boltzmann locale.

A l'ordre suivant

On a :

$$\mathcal{D}^1 f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}}$$

l'équation à résoudre étant :

$$J(f^0 f_1^1) + J(f^1 f_1^0) = -\mathcal{D}^1 f_0$$

Posons $f = f^0 [1 + h^{(1)}]$

La prise en compte des propriétés de symétrie tensorielle du problème conduit finalement à

$$h^{(1)} = - \frac{m}{\rho_0} \left(\frac{2kT_0}{m} \right)^{1/2} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \text{Log } T - \frac{2m}{\rho_0} \vec{B} : \overline{\vec{\nabla} v_0^S}$$

Les coefficients \vec{A} et \vec{B} sont obtenus en reportant dans $J(f^0 f^1) + J(f^1 f^0)$ l'expression de f^1 et en identifiant les coefficients de $\vec{\nabla} T$ et $\overline{\vec{\nabla} v_0^S}$ avec ceux qui apparaissent au premier membre.

Si l'on note :

$$n_0^2 I(\phi) = \iint f^0 f_1^0 [\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1] g I(g, \theta) d\Omega d^3v_1$$

alors \vec{A} et \vec{B} sont solutions de :

$$n_0 I(\vec{A}) = f^0 \left[\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right] \vec{\mathcal{E}} \quad \vec{\mathcal{E}} = \sqrt{\frac{m}{2kT_0}} (\vec{v} - \vec{v}_0)$$

$$n_0 I(\vec{B}) = f^0 \frac{0}{\mathcal{E} \mathcal{E}}$$

Calculons à présent \vec{P} et \vec{q} dans ces approximations.

à l'ordre 0

$$\vec{q}^0 = 0$$

$$\vec{P}^0 = P \vec{U} \quad \text{où } P \text{ est la pression hydrostatique}$$

à l'ordre 1

$$\vec{q}^1 = \frac{m}{2} \int f^1 (\vec{v} - \vec{v}_0) (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 d^3v$$

ce qui donne

$$\vec{q}^1 = -\frac{2k^2 T_0}{3m} \nabla \vec{T} \underbrace{\int \vec{A} \cdot I(\vec{A}) d^3v}_{\text{noté } [\vec{A}, \vec{A}]}$$

d'où :

$$\lambda = \frac{2k^2 T_0}{3m} [\vec{A}, \vec{A}]$$

de même :

$$\vec{P}^1 = -2\eta_S \frac{0}{\nabla v_0} S$$

avec

$$\eta_S = \frac{2}{5} kT_0 [\vec{B}, \vec{B}]$$

$$[\vec{B}, \vec{B}] = \int \vec{B} : I(\vec{B}) d^3v$$

Le calcul de λ et η_S nécessite la résolution des équations

$$n_0 I(\vec{A}) = f^0 \left[\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right] \vec{\mathcal{E}}$$

et

$$n_0 I(\vec{B}) = f^0 \overline{\mathcal{E}\mathcal{E}}$$

Celle-ci se fait par une approximation indépendante de l'approximation sur f et peut théoriquement atteindre n'importe quel degré de précision.

Il est à remarquer que le résultat est obtenu dès le premier ordre d'approximation avec un potentiel de Maxwell en $1/r^4$ (voir A.IV.)

APPENDICE IV. COMPLÉMENT CHAPITRE II : GAZ MONOATOMIQUE

Cet appendice a pour but d'établir le rapport mathématique étroit existant entre les méthodes C.E. et WCU pour des molécules de Maxwell. On montre ensuite comment appliquer ces calculs à l'étude pratique d'un gaz donné. Dans cette seconde partie, on considère également les autres méthodes d'approximation exposées.

I. Relation entre les méthodes C.E. et WCU

1) Correspondance des notations

a) WCU

L'équation de Boltzmann linéarisée peut s'écrire :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} h = N(h) \qquad f_0 = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$N(h) = \int d^3\vec{v}_1 f_0(v_1) \int d\Omega g I(g, \theta) (h' + h'_1 - h - h_1)$$

f_0 est l'équilibre absolu.

On introduit la formulation sans dimension :

$$\sqrt{\frac{m}{2kT_0}} \frac{\partial h}{\partial t} + \vec{c} \cdot \frac{\partial h}{\partial \vec{r}} = n_0 \sqrt{\frac{K}{kT_0}} J(h)$$

$$J(h) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int d^3\vec{c}_1 e^{-c_1^2} \int d\Omega F(\theta) (h'_1 + h' - h_1 - h)$$

$$\vec{v} = \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \vec{c}$$

↑
pour des molécules de Maxwell

sinon $F(\theta) \rightarrow uI(u, \theta) \sqrt{\frac{kT_0}{K}}$

b) C.E.

On s'intéresse à l'opérateur I tel que :

$$n_0^2 I(\phi) = \iint f^0 f_1^0 (\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1) d\Omega_g I(g, \theta) d^3 \vec{v}_1$$

$$f^0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{2kT}}$$

n , T , v_0 sont des grandeurs locales dépendant de \vec{r} et t .

On pose :

$$\vec{c} = \sqrt{\frac{m}{2kT}} (\vec{v} - \vec{v}_0)$$

grandeur sans dimension
 $\sqrt{\frac{m}{2kT}}$ dépend de \vec{r} et t

Par des transformations immédiates, on obtient :

$$I(\phi) = \frac{1}{\pi^3} \int e^{-c^2} e^{-c_1^2} (\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1) d\Omega_u I(u, \theta) d^3 \vec{c}_1$$

où cette fois ϕ est une fonction de \vec{c}

d'où l'identification

$$I(\phi) = \pi^{-3/2} e^{-c^2} J(\phi)$$

avec à gauche $\phi(\vec{c})$

L'identification n'a pu se faire sous la forme non réduite du fait de la différence entre $f_0(v)$ équilibre absolu et $f^0(\vec{v}, \vec{r}, t)$ équilibre local.

2) Molécules de Maxwell

Dans le cas des molécules de Maxwell, les fonctions propres de J (donc de I) sont connues. Les relations déterminant la conductivité thermique et la viscosité deviennent très simples. On a :

$$\lambda = \frac{3k^2 T_0}{m} \int \vec{A} \cdot I(\vec{A}) d^3\vec{v} \quad \text{avec} \quad n_0 I(\vec{A}) = f^0 \left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}}$$

$$\eta_S = \frac{2}{5} k T_0 \int \vec{B} : I(\vec{B}) d^3\vec{v} \quad n_0 I(\vec{B}) = f^0 \frac{0}{\mathcal{E}\mathcal{E}}$$

l'opérateur J admet pour fonctions propres

$$\begin{array}{ccc} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}} & \text{valeur propre} & \lambda_{11} \\ \frac{0}{\mathcal{E}\mathcal{E}} & " & \lambda_{02} \end{array}$$

On a alors :

$$\vec{A} = \frac{3\eta_S}{2kT_0} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}} = \frac{2}{5} \frac{\lambda}{kT_0^2} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}}$$

$$\vec{B} = \frac{\eta_S}{kT_0} \frac{0}{\mathcal{E}\mathcal{E}}$$

λ et η_S sont directement liées aux valeurs propres associées. On obtient :

$$\eta_S = \frac{4}{3} \frac{kT_0}{\sqrt{\frac{2K}{m}}} \frac{1}{A_2}$$

$$\lambda = \frac{15}{4} \eta_S k$$

où A_2 a été défini plus haut $\lambda_{02} = -\frac{3}{4} A_2$ $\lambda_{11} = -\frac{1}{2} A_2$

Le calcul qui précède montre comment l'étude mathématique de la méthode WCU permet d'achever très rapidement la détermination de λ et η_S dans le cas des molécules de Maxwell dans le cadre de la méthode C.E.

Comment se présente ce calcul dans la méthode WCU ?

Avec les notations du chapitre II, les premières équations s'écrivent :

$$\frac{\partial \alpha_{00}}{\partial t} - iq \sqrt{\frac{kT_0}{m}} \alpha_{01} = 0 \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = iq \Delta j \quad (\text{ tableau 3 })$$

$$\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial t} - iq \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \left[\frac{\alpha_{00}}{\sqrt{2}} - \frac{\alpha_{10}}{\sqrt{3}} + \alpha_{02} \sqrt{\frac{2}{3}} \right] = 0$$

α_{02} est à l'origine du terme de viscosité. Il évolue selon l'équation (tronquée dans l'approximation N.S.)

$$\frac{\partial \alpha_{02}}{\partial t} - iq \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} \alpha_{01} - \frac{2}{\sqrt{15}} \alpha_{11} \right] + n_0 \sqrt{\frac{2K}{m}} \alpha_{02} \frac{3}{4} A_2 = 0$$

en première approximation (on néglige le premier terme devant le troisième et α_{11} devant α_{01} car il est d'ordre supérieur en q) :

$$\alpha_{02} \approx \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} iq \frac{\alpha_{01}}{n_0 A_2 \sqrt{K}}$$

ce qui, compte tenu des coefficients numériques permettant de passer de α_{01} à Δj (tableau 2) donne finalement :

$$\frac{\partial j}{\partial t} = iq \frac{kT_0}{m} \Delta \rho + iq \frac{k\rho_0}{m} \Delta T + \frac{4}{3} \eta_S \rho_0 q^2$$

si l'on pose :

$$\boxed{\eta_S = \frac{4}{3} \frac{kT_0}{A_2 \sqrt{\frac{2K}{m}}}}$$

On reconnaît l'équation de conservation de l'impulsion dans laquelle on a fait apparaître le terme de viscosité. Pour obtenir l'expression de η_S , l'approximation faite sur α_{02} n'est autre que l'hypothèse d'une relation linéaire entre flux et force dont nous avons déjà parlé.

Cette expression de η_S est identique à celle de C.E. Il en serait de même pour λ .

La méthode WCU semble plus rapide que la méthode C.E. Elle converge effectivement plus vite dans le cas des molécules de Maxwell. Les vitesses de convergence sont comparables dans le cas de potentiels quelconques.

3) Application à un gaz donné

Pour appliquer les résultats obtenus précédemment sur l'opérateur J sans dimension à un cas concret, il faut se donner les caractéristiques du problème : m , T_0 , n_0 et la force K du potentiel. La connaissance de la viscosité du gaz (ou de sa conductivité thermique qui lui est proportionnelle) suffit à déterminer la force du potentiel par la relation :

$$\eta_S = \frac{4}{3} \frac{kT_0}{A_2 \sqrt{\frac{2K}{m}}} \quad A_2 \sim 2,72 \text{ numérique}$$

Le problème est donc entièrement déterminé. Il n'y a pas de paramètre ajustable (même aux ordres suivants d'approximation).

Voyons à présent la relation entre les méthodes C.E. et WCU et les autres méthodes d'approximation, en ce qui concerne la définition et la détermination de λ et η_S .

II. Détermination plus générale des coefficients de transport

1) Rappel : Méthodes C.E. et WCU

Dans la présentation de Chapman Enskog, le flux de chaleur \vec{q} est défini par :

$$\vec{q} = \frac{1}{2} m \int f (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \vec{v} d^3\vec{v}$$

de même le tenseur des contraintes

$$\bar{P} = m \int f \overline{(\vec{v} - \vec{v}_0) (\vec{v} - \vec{v}_0)} d^3\vec{v}$$

Les quantités \vec{q} et $\bar{P} - p\bar{U}$ ne comportent pas de partie conservative, au sens des théories de l'hydrodynamique généralisée ou translationnelle.

au premier ordre en gradients

$$\vec{q}_1(\vec{r}, t) = -\lambda \vec{\nabla} T$$

$$\vec{P}_1(\vec{r}, t) = -2\eta_S \frac{0}{\vec{\nabla} c_0} S$$

Les quantités λ et η_S sont des constantes indépendantes de la densité du gaz dans les méthodes (C.E. et WCU) dérivées de l'équation de Boltzmann dans laquelle on considère le gaz comme "parfait".

2) Méthodes à base hydrodynamique

Dans le cas des méthodes dérivées de l'hydrodynamique, cette restriction au gaz "parfait" n'apparaît pas dès l'abord. Les variables introduites sont (A.II.) :

$$\rho(\vec{q}, t) = m \sum_{\ell=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_\ell(t)} \quad \vec{r}_\ell(t) \text{ position de la particule } \ell$$

$$\vec{j}(\vec{q}, t) = m \sum_{\ell=1}^N \vec{v}_\ell(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_\ell(t)} \quad \text{à l'instant } t$$

$$E(\vec{q}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N \left[m v_\ell^2(t) + \sum_{k \neq \ell}^N V(|\vec{r}_k - \vec{r}_\ell|) \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_\ell(t)} \quad \vec{q} \text{ vecteur d'onde}$$

L'expression microscopique des flux conjugués est compliquée du fait de la présence des potentiels d'interaction. Si l'on note :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_q &= i\vec{q} \cdot \vec{j}_q \\ \dot{\vec{j}}_q &= i\vec{q} \cdot \vec{\tau}_q \\ \dot{E}_q &= i\vec{q} \cdot \vec{j}_q^e \end{aligned}$$

le tenseur des contraintes $\vec{\tau}$ et le flux d'énergie totale \vec{j}_e s'écrivent (la somme est prise sur les molécules) :

$$\vec{\tau}_q = \sum_{\ell} \left\{ m \overline{v_\ell v_\ell} - \frac{1}{2} \sum_{k \neq \ell} \frac{\partial V_{k\ell}}{\partial \vec{r}_\ell} \frac{\vec{r}_{k\ell}}{r_{k\ell}} \frac{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{k\ell}}}{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{k\ell}} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_\ell}$$

$$\vec{j}_q = \frac{1}{2} \sum_{\ell} \left\{ \frac{m}{2} v_{\ell}^2 \vec{v}_{\ell} + \vec{v}_{\ell} \sum_{k \neq \ell} V_{k\ell} - \sum_{k \neq \ell} \vec{r}_{k\ell} \left[\vec{v}_{\ell} \cdot \frac{\partial V_{k\ell}}{\partial \vec{r}_{\ell}} \right] \frac{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{k\ell}}}{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{k\ell}} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\ell}}$$

avec $V_{k\ell} = V(|\vec{r}_k - \vec{r}_{\ell}|) = V(|\vec{r}_{k\ell}|)$

Nous avons défini, lors de l'exposé des méthodes dérivées de l'hydrodynamique, des coefficients de transport généralisés. Ceux-ci apparaissent comme les fonctions de corrélation de la partie non conservative des flux associés aux variables conservatives, ce qui est l'expression du théorème de fluctuation-dissipation (17). Ce point a été explicité dans le cas de l'hydrodynamique translationnelle (appendice II). De façon équivalente on introduit, dans le cas de l'hydrodynamique généralisée, les flux non conservatifs :

$$\vec{\sigma}_q = \vec{\tau}_q - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_E \rho_q - \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_\rho E_q \right] \vec{U} \quad \text{et le flux de chaleur}$$

$$\vec{R}_q = \vec{j}_q - \left(\frac{E_0 + P_0}{\rho_0} \right) \vec{j}_q \quad \begin{array}{l} P_0 \text{ pression hydrostatique} \\ (E \text{ est une densité d'énergie}) \end{array}$$

(définition strictement identique à celle de l'hydrodynamique translationnelle : on a seulement explicité les fonctions de corrélation dans la limite $q \rightarrow 0$ car $q\sigma \ll 1$).

Les expressions obtenues pour les divers coefficients de la matrice M sont tout à fait analogues à ce que l'on obtiendrait en contractant à trois dimensions la matrice de l'hydrodynamique translationnelle et en effectuant ensuite un développement en q de la matrice obtenue. Nous ne détaillerons pas ce point. Ce qui nous intéressera ici est l'expression obtenue pour les quantités η_S et λ ,

$$q\sigma \ll 1 \left[\begin{array}{l} \eta_S(q, \omega) = \frac{1}{kVT_0} \langle \sigma_{xz}(q, \omega) \sigma_{zx}(-q, t=0) \rangle = \eta_0(\omega) + q^2 \eta_2(\omega) \\ \qquad \qquad \qquad \text{à l'ordre 2 en q (ou en } q\Lambda) \qquad \qquad \text{dans un problème de fluctuations longitudinales} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{selon z} \\ \sigma_{xz} \equiv \tau_{xz}. \text{ C'est la composante } xz \text{ du tenseur } \vec{\sigma} \\ \lambda(q, \omega) = \frac{1}{kT_0^2 V} \langle R_z(q, \omega) R_z(-q, t=0) \rangle = \lambda_0(\omega) + q^2 \lambda_2(\omega) \\ \qquad \qquad \qquad \text{jusqu'à l'ordre 2 en q} \end{array} \right.$$

Le calcul de ces expressions est inabordable en général du fait de la présence simultanée d'une dépendance en fréquence et d'une dépendance en potentiel d'interaction dans l'expression de \vec{R} et $\vec{\sigma}$.

Dans le cas du gaz dilué où l'on peut négliger cette dernière contribution, les expressions de \vec{R} et $\vec{\sigma}$ se simplifient et deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{zx}(q,t) &= \sum_{\ell} m v_{\ell z} v_{\ell x} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\ell}} \\ R_z(q,t) &= \frac{1}{2} \sum_{\ell} \left(v_{\ell}^2 - 5 \frac{kT_0}{m} \right) v_{\ell z} m e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\ell}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{somme sur les} \\ \text{molécules} \end{array}$$

(Cette approximation nous ramène au cas du gaz "parfait" traité jusqu'à présent. L'expression de E , $\vec{\tau}$ et \vec{q} nous permet de mieux comprendre le comportement en pression des divers coefficients.

- ◆ Les termes en $\sum V_{k\ell}$ donnent une contribution en densité qui apparaît précédemment dans C_p et C_v
- ◆ La dépendance est plus tardive dans λ et η_S du fait de la faible valeur des expressions telles que $\frac{\partial V_{k\ell}}{\partial r_{\ell}} r_{k\ell}$ due à la courte portée du potentiel (le raisonnement est très analogue à l'approximation $q\sigma \ll 1$) qui apparaissent dans les fonctions de corrélation des flux non conservatifs.)

Le calcul des fonctions de corrélation de ces quantités a été achevé à l'ordre 2 en q dans le cas des molécules de Maxwell. L'intégration sur l'espace des phases fait alors apparaître des expressions analogues aux intégrales $\int \vec{A} \cdot I(\vec{A}) d^3\vec{c}$ ou $\int \vec{B} : I(\vec{B}) d^3\vec{c}$ de Chapman Enskog, ou encore aux variables α_{11} et α_{02} de Wang Chang et Uhlenbeck.

Lorsque q et ω tendent vers 0, ces expressions admettent pour limites les coefficients de transport thermodynamiques habituels.

3) Méthode des modèles

L'utilisation des résultats de Chapman Enskog est immédiate dans la théorie des modèles puisque les fonctions propres de l'opérateur de collision ne sont pas modifiées jusqu'à un certain ordre.

Les relations donnant η_S et λ en fonction des valeurs propres associées aux fonctions propres ψ_{02} et ψ_{11} sont donc toujours valables.

APPENDICE V. COMPLÉMENT CHAPITRE II : GAZ POLYATOMIQUES

Dans une première partie, on expose la généralisation aux gaz polyatomiques de la méthode d'approximation de C.E. et on écrit les expressions des coefficients de transport.

Une seconde partie montre comment sont utilisés ces résultats dans la méthode des modèles et les simplifications éventuelles qui peuvent se présenter.

I. Equation de Boltzmann généralisée (8)

Dans un gaz polyatomique, la position et le mouvement d'une molécule sont déterminés par un ensemble de coordonnées généralisées \vec{Q} et leurs moments associés \vec{P} . Les trois premières coordonnées sont les coordonnées cartésiennes et leurs moments conjugués sont les composantes de l'impulsion. Si S est le nombre de degrés de liberté de la molécule, il reste S-3 coordonnées internes et leurs moments conjugués.

L'équation de Boltzmann généralisée se déduit du théorème de Liouville et s'écrit :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{Q} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{Q}} \right] f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}$$

On cherche à obtenir une approximation de f valable pour une échelle de temps grande devant les périodes des mouvements internes de rotation et de vibration. La distribution f ne dépend alors que de l'énergie interne -de rotation et de vibration- et du moment angulaire éventuel du système. Dans le terme de collision, on effectue par suite une moyenne sur l'ensemble des niveaux d'énergie interne.

Les quantités qui se conservent globalement lors d'une collision sont le nombre de molécules, l'impulsion, l'énergie totale et le moment angulaire, correspondant aux fonctions, écrites dans un référentiel fixe :

$$\begin{aligned}\phi_1 &= 1 & \phi_3 &= H \\ \vec{\phi}_2 &= m \vec{v} & \vec{\phi}_4 &= \vec{r} \wedge m\vec{v} + \vec{h}\end{aligned}$$

moment angulaire autour du centre de masse.

Comme précédemment, on introduit la vitesse thermique $\vec{v} - \vec{v}_0$ et l'on note E l'énergie thermique, dans laquelle l'énergie cinétique d'entraînement avec la vitesse \vec{v}_0 n'est pas prise en compte. Il n'y a pas de force extérieure appliquée.

1) A l'équilibre absolu

On a $f_0 = \frac{n_0}{Z} e^{-E/kT_0}$

avec $n_0 = \iiint f_0 d^3\vec{v} d^{2S-6} \underbrace{\textcircled{\nu}}_{\text{coordonnées internes}}$

et $Z = \iiint e^{-E/kT_0} d^3\vec{v} d \textcircled{\nu}$ (on omet le $2S-6$)

ce qui conduit à :

$$C_V = \frac{3}{2} k + \frac{N-3}{2} k \quad \text{par molécule (si } E \ll kT)$$

et de même, si E_t est l'énergie de translation et E_i l'énergie interne :

$$\left. \begin{aligned}\overline{E_t^2} - (\overline{E_t})^2 &= \frac{3}{2} (kT_0)^2 \\ \overline{E_i^2} - (\overline{E_i})^2 &= \frac{N-3}{2} (kT_0)^2\end{aligned} \right\} \quad \text{on posera } \& = \frac{E}{kT_0}$$

Le nombre N est accru d'une unité par degré de liberté de rotation et de 2 unités par degré de liberté de vibration entièrement peuplés. En pratique, la contribution de vibration est, nous l'avons vu, très inférieure à sa valeur limite haute température du fait du faible peuplement des niveaux.

2) Hors d'équilibre

Le principe du calcul est le même que dans le cas du gaz monoatomique. Les quantités \vec{A} et \vec{B} déterminant λ et η_S s'y introduisent de la même façon.

On obtient, en première approximation :

$$n_0 \vec{A} = a_1 \left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}} + a_2 (\mathcal{E}_i - \bar{\mathcal{E}}_i) \vec{\mathcal{E}}$$

en négligeant dans \vec{A} les termes contenant $\overset{\curvearrowright}{h}$
de même

$$n_0 \vec{B} = b_1 \overline{\mathcal{E}\mathcal{E}}$$

et enfin la quantité qui apparaîtra dans la viscosité de volume

$$n_0 B = b_2 \left[\frac{1}{3} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{N} (\mathcal{E} - \bar{\mathcal{E}}) \right]$$

Introduisons la notation habituelle :

$$n_0^2 [\psi, \phi] = \iint \psi J(\phi) d^3\vec{v} d\Omega$$

$$J(\phi) = \iint f^0 f_1^0 (\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1) d\Omega g I(g, \theta) d^3\vec{v}_1 d\Omega_1$$

et posons de plus

$$a_{11} = \left[\left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}}, \left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}} \right]$$

$$a_{12} = \left[\left(\mathcal{E}^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{\mathcal{E}}, (\mathcal{E}_i - \bar{\mathcal{E}}_i) \vec{\mathcal{E}} \right] = a_{21}$$

$$a_{22} = \left[(\mathcal{E}_i - \bar{\mathcal{E}}_i) \vec{\mathcal{E}}, (\mathcal{E}_i - \bar{\mathcal{E}}_i) \vec{\mathcal{E}} \right]$$

Si on néglige $\overset{\curvearrowright}{h}$, \vec{A} est au premier ordre fonction propre de J mais ce n'est pas le cas de chacun des termes qui le constituent et qui représentent respectivement les parties translationnelle et interne du flux de chaleur. Aussi a_{12} n'est-il pas nul.

L'expression de λ est, à cet ordre :

$$\lambda = \frac{3k^2T_0}{8m} \frac{25 a_{22} - 10 (N - 3) a_{12} + (N - 3)^2 a_{11}}{a_{11} a_{22} - a_{12}^2}$$

elle s'est considérablement compliquée. D'autre part, même si le choix du potentiel assure que l'expression donnée pour A soit strictement fonction propre de J, il faut noter que la contribution à \vec{A} de \vec{h} a été négligée.

De même, au premier ordre (mais ici sans hypothèse sur \vec{h})

$$b_{11} = \left[\overline{\mathcal{E}\mathcal{E}}, \overline{\mathcal{E}\mathcal{E}} \right] \quad \eta_S = \frac{5kT_0}{2b_{11}}$$

$$b_{22} = \left[\frac{1}{3} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{N} (\mathcal{E} - \overline{\mathcal{E}}), \frac{1}{3} \left(\mathcal{E}^2 - \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{N} (\mathcal{E} - \overline{\mathcal{E}}) \right]$$

$$\eta_V = \frac{1}{9} \left(\frac{N - 3}{N} \right)^2 \frac{kT_0}{b_{22}}$$

On peut établir les relations générales

$$\begin{cases} a_{12} = -\frac{45}{4} b_{22} & (1) \\ a_{11} = b_{11} + \frac{75}{4} b_{22} & (2) \end{cases}$$

II. Application à la méthode des modèles

Comme dans le cas du gaz monoatomique, l'utilisation de ces résultats dans la méthode des modèles est immédiate. Avec les notations du chapitre II (B), on a ⁽³⁴⁾ :

$$\eta_S = - \frac{kT_0}{\mathcal{J}_{020}} \quad \eta_V = - \frac{2}{3} \left(\frac{\mathcal{E}_I}{\frac{3}{2} + \mathcal{E}_I} \right) \frac{kT_0}{\mathcal{J}_{100}}$$

$$\lambda = - \frac{k^2 T_0}{m} \frac{5/2 \mathcal{J}_{011} + \mathcal{E}_I \mathcal{J}_{110} + \sqrt{10} \mathcal{E}_I \mathcal{J}_{011}^{110}}{\mathcal{J}_{011} \mathcal{J}_{110} - (\mathcal{J}_{011}^{110})^2}$$

On peut montrer de plus que :

$$\mathcal{J}_{110} = \frac{5}{6} \mathcal{J}_{100} + \frac{2}{3} \mathcal{J}_{020} \quad (\text{analogue à (2) avec ces notations})$$

$$\mathcal{J}_{011}^{110} = - \sqrt{\frac{5}{18 \mathcal{E}_I}} \mathcal{J}_{100} \quad (\text{analogue à (1)})$$

$$\mathcal{J}_{030} = \frac{3}{2} \mathcal{J}_{020}$$

L'ensemble de ces relations permet de calculer tous les éléments de matrice utilisés dans les modèles à 6 ou 7 moments en fonction des coefficients de transport mesurés.

III. Cas simple où $Z \gg 1$. Discussion

Dans cette limite, il y a découplage entre l'énergie interne et l'énergie de translation, ce qui se traduit par :

$$\boxed{a_{12} = 0}$$

la viscosité η_V tend vers l'infini proportionnellement à Z

η_S n'est pas modifié

λ devient :

$$\lambda = \frac{3k^2 T_0}{8m} \left[\frac{25}{a_{11}} + \frac{(N-3)^2}{a_{22}} \right]$$

On remarque que $a_{11} = b_{11}$

d'autre part, dans la limite $Z \gg 1$, on trouve :

$$a_{22} = (N - 3) \frac{3kT_0}{4\rho_0 D}$$

où D est le coefficient de self diffusion du gaz.

Soit finalement :

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{k}{m} \eta_S + \frac{(N - 3) k}{m} \rho_0 D$$

$$\lambda = \lambda^{**} + \rho_0 C_I D$$

L'examen des expressions fait apparaître que l'approximation $a_{12} = 0$ est nécessaire à l'identification du terme λ^{**} aussi bien qu'à la séparation des contributions et à l'identification du second terme. La quantité a_{12} apparaît au premier ordre dans tous les cas.

En particulier, dans l'expression de λ que nous utilisons :

$$\lambda = \lambda^{**} + \rho C_{I_{rot}} \Delta_{rot} + \rho C_{I_{vib}} D$$

seul le dernier terme a une signification non ambiguë.

La séparation indiquée ici entre les contributions de rotation et de translation est de plus en plus arbitraire à mesure que l'on considère de petites valeurs de Z_{rot} . Nous la conservons cependant afin de rappeler la possibilité d'une dépendance en vecteur d'onde de la conductivité thermique dans le domaine de la relaxation de rotation.

Bien entendu, nous ne pourrions utiliser une théorie pour Z_{rot} petit que dans la mesure où elle n'est pas sensible au type de séparation choisi.

APPENDICE VI. CORRECTIONS DE NON IDÉALITÉ DES GAZ

I. Calcul à partir des coefficients du viriel

L'équation d'état des gaz à faible densité peut être écrite sous forme d'un développement :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots = W$$

(pour une mole).

Les coefficients B , C ... sont les 2^e, 3^e ... coefficients du viriel et sont calculables à partir du potentiel intermoléculaire. Leur connaissance permet de déterminer l'évolution en fonction de la densité des grandeurs thermodynamiques telles que les chaleurs spécifiques C_p et C_v qui s'écrivent, pour une mole :

$$C_v - C_v(P=0) = -R \left[\frac{2T}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{T^2}{V} \frac{d^2B}{dT^2} + \frac{T}{V^2} \frac{dC}{dT} + \frac{T^2}{2V^2} \frac{d^2C}{dT^2} + \dots \right]$$

$$C_p - C_p(P=0) = -R \left[\frac{T^2}{V} \frac{d^2B}{dT^2} - \frac{1}{V^2} \left\{ \left(B - T \frac{dB}{dT} \right)^2 - C + T \frac{dC}{dT} - \frac{T^2}{2} \frac{d^2C}{dT^2} \right\} + \dots \right]$$

On trouve dans les tables les valeurs de B , C et leurs dérivées pour un potentiel intermoléculaire donné. Nous avons utilisé le potentiel de Lennard Jones $\phi(r)$

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Le paramètre ϵ détermine la force du potentiel et a la dimension d'une énergie; la distance σ pour laquelle $\phi(r)$ s'annule peut être interprétée comme un rayon moléculaire.

Les tables fournissent les valeurs en fonction de la température réduite :

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}$$

des grandeurs réduites :

$$B^{\star} = \frac{B}{b_0} \quad b_0 = \frac{2}{3} \tilde{N} \pi \sigma^3$$

\tilde{N} nombre d'Avogadro

$$B_1^{\star} = T^{\star} \frac{dB^{\star}}{dT^{\star}} \quad B_2^{\star} = T^{\star 2} \frac{d^2B^{\star}}{dT^{\star 2}}$$

(et de même $C^{\star} = \frac{C}{b_0^2}$, C_1^{\star} , C_2^{\star}) .

Pour passer de ces grandeurs réduites aux valeurs numériques des corrections pour un gaz donné, il suffit de connaître les paramètres ϵ et σ (dont la valeur a été obtenue à l'aide de la détermination expérimentale de $B(T)$).

On trouvera ci-dessous les valeurs de ϵ et σ que nous avons utilisées

gaz		O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	SF ₆
(K)	$\frac{\epsilon}{K}$	118	95,05	148,2	189	200,9
(Å)	σ	3,46	3,698	3,817	4,486	5,51

Nous nous sommes contentés de l'approximation linéaire

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B^{\star}}{V^{\star}} \quad V^{\star} = \frac{V}{b_0}$$

$$\frac{C_V - C_V(P=0)}{R} = - \frac{2B_1^{\star} + B_2^{\star}}{V^{\star}}$$

$$\frac{C_P - C_P(P=0)}{R} = - \frac{B_2^{\star}}{V^{\star}}$$

Les coefficients de transport ne s'expriment pas en terme de dérivées partielles des grandeurs thermodynamiques, aussi leur évolution en fonction de la pression n'est-elle pas calculable à partir des coefficients du viriel.

Lorsque la densité augmente, la convergence du développement du viriel devient lente et il faut prendre en compte des termes d'ordre élevé mal connus en général et dépendant fortement du potentiel utilisé. Aussi doit-on avoir recours à d'autres procédés d'approximation.

II. Loi des états correspondants

La loi des états correspondants est souvent employée dans le domaine où le développement du viriel devient insuffisant. Sous la forme la plus stricte, elle exprime que l'équation d'état du gaz est une fonction universelle des variables réduites

$$\frac{P}{P_c} \quad \frac{V}{V_c} \quad \left(\text{ou } \frac{\rho}{\rho_c} \right) \quad \frac{T}{T_c}$$

$P_c, V_c (\rho_c), T_c$ sont les coordonnées du point critique.

Rigoureusement valable dans le cas où l'équation d'état ne dépend que de 3 paramètres (équation de Van der Waals ou de Clausius simplifiée), elle est approchée dans le cas général et sa validité doit être testée par l'expérience. L'équation d'état du gaz permet de calculer $W, C_p - C_p(P=0), C_v - C_v(P=0) \dots$ mais non les coefficients de transport λ et η_s par exemple. En pratique, l'expérience montre que ceux-ci obéissent également -de façon plus ou moins précise- à une "loi des états correspondants", c'est-à-dire que leur valeur réduite est une fonction universelle des variables réduites. Ainsi :

$$\frac{\lambda}{\lambda_c} = f \left(\frac{\rho}{\rho_c}, \frac{T}{T_c} \right) \quad \text{ou encore } g \left(\frac{P}{P_c}, \frac{T}{T_c} \right)$$

En fait, il est souvent préférable de ne pas utiliser les valeurs des coefficients de transport (ou des chaleurs spécifiques) au point critique où elles sont mal connues et divergent éventuellement. Nous avons utilisé la loi des états correspondants sous la forme suivante, où 1 et 2 désignent les deux gaz associés :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\lambda_1(P_1, T_1)}{\lambda_1(P_c, T_c)} = \frac{\lambda_2(P_2, T_2)}{\lambda_2(P_c, T_c)} \quad \text{et de même pour } \eta_s \\ \frac{T_1}{T_{1c}} = \frac{T_2}{T_{2c}} \quad \frac{P_1}{P_{1c}} = \frac{P_2}{P_{2c}} \end{array} \right.$$

Pour C_p et C_v , la loi ne s'applique qu'à leur partie translationnelle C_p^{**} et C_v^{**} qui est la même pour tous les gaz à pression nulle et ne dépend pas de la température, donc on écrira simplement :

$$C_{v1}^{**}(P_1, T_1) = C_{v2}^{**}(P_2, T_2) \quad \text{et de même pour } C_p^{**}$$

Des réseaux de courbes donnant l'évolution de C_p^{**} , C_v^{**} , η_S et λ en fonction des coordonnées réduites ont été construits à partir de la compilation des données expérimentales sur de nombreux gaz, dont CH_4 et CO_2 . C'est un réseau de ce type que nous avons utilisé pour déterminer l'évolution en pression des chaleurs spécifiques du méthane. Dans le cas de SF_6 , une telle méthode est inutilisable car le gaz est étudié jusqu'à la liquéfaction et nous ne sommes pas très loin du point critique. Les courbes du réseau varient alors extrêmement vite (en échelle logarithmique) et l'incertitude de pointé devient prohibitive.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'expérience montre que le couple CO_2 - SF_6 satisfait la loi des états correspondants pour la viscosité et la conductivité thermique.

Les coordonnées du point critique de ces deux gaz sont :

$$\text{SF}_6 \quad \left\{ \begin{array}{l} T = 318,7 \text{ K} \\ P = 37,79 \text{ bars} \\ \rho = 729,1 \text{ kg/m}^3 \end{array} \right. \quad \text{CO}_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} T = 304,1 \text{ K} \\ P = 73,75 \text{ bars} \\ \rho = 467,8 \text{ kg/m}^3 \end{array} \right.$$

La température correspondant à 20°C pour SF_6 est 13°C pour CO_2 . Or, les valeurs expérimentales dont nous disposons sont obtenues à 0°C , 25°C et au-delà pour ce gaz. Nous avons alors admis que les écarts

$\eta_S - \eta_S(P=0)$ et analogues ne dépendaient en première approximation que de la densité du gaz,

$$\eta_S(\rho, T) - \eta_S(\rho, 0) = f(\rho)$$

Ceci a été établi de façon plus générale pour la conductivité thermique λ , comme nous l'avons déjà dit au chapitre IV, et est donc exact pour λ , ce qui laisse espérer une assez bonne validité pour η_S .

En ce qui concerne C_p et C_v , on peut calculer leur évolution en fonction de la densité à partir d'équations d'état simples telles que l'équation de Van der Waals, de Clausius simplifiée ou de Dieterici. La température absolue T figure dans les expressions obtenues de façon diverse, mais le terme correctif $C_p - C_p(0)$ ou $C_v - C_v(0)$ varie lentement avec T et l'erreur relative sur sa valeur n'excède dans aucun cas 8% pour le changement de température $25^\circ\text{C} \rightarrow 13^\circ\text{C}$ effectué dans CO_2 . On peut espérer qu'une équation d'état plus précise conduirait à un écart du même ordre ou moindre. Les résultats obtenus semblent confirmer le fait.

BIBLIOGRAPHIE - RÉFÉRENCES

- (1) T.J. GREYTAK, G.B. BENEDEK
Phys. Rev. Lett. 17, p. 179 (1966)
- (2) N.A. CLARK
Ph.D. Thesis, M.I.T. (1970)
- (3) N.A. CLARK
Phys. Rev. A 12, p. 232 (1975)
Phys. Rev. A 12, p. 2092 (1975)
- (4) R.D. MOUNTAIN
J. Res. Natl. Bur. Std. 70 A, p. 207 (1966)
- (5) R.H. DICKE
Phys. Rev. 89, p. 472 (1953)
- (6) H. MORI, I. OPPENHEIM, J. ROSS in
Studies in Statistical Mechanics, vol. 1
Ed. J. de Boer and G.E. Uhlenbeck, North Holland (1962)
- (7) S.R. DE GROOT et P. MAZUR
Non Equilibrium Thermodynamics
North Holland, Amsterdam - London (1969)
- (8) S. CHAPMAN and T.G. COWLING
The Mathematical Theory of non Uniform Gases
Cambridge University Press, 1970 (3rd ed.)
- (9) E.B. DYNKIN
Markov Processes
Springer Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1965)
- (10) H. MORI
Progress of Theoretical Physics, 33, p. 423 (1965)
- (11) H. MORI
Progr. of Theor. Phys. 28, p. 763 (1962)
- - - - 34, p. 399 (1965)
- (12) P.A. SELWYN, I. OPPENHEIM
Physica 54, p. 161 (1971)
Physica 54, p. 195 (1971)
- (13) L. ONSAGER
Phys. Rev. 37, p. 405 (1931)
- - - 38, p. 2265 (1931)
- (14) M. BERARD
Thèse 3e cycle, Paris (1972)

- (15) R. PECORA
J. Chem. Phys. 40, p. 1604 (1964)
- (16) par exemple dans "Dielectrics", P.J. HARROP
London, Butterworths (1972)
- (17) par exemple dans "Elementary Statistical Physics", C. KITTEL
John Wiley and Sons, Inc., New York (1958)
- (18) L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ
Statistical Physics
Pergamon Press, London - Paris (1965)
- (19) L.D. LANDAU, G. PLACZEK
Z. Phys. Sowjetunion, 5, p. 172 (1934)
- (20) D. ENSKOG
Phys. Zeit. 12, p. 56 (1911)
- - 12, p. 533 (1911)
- (21) G. BRUHAT
Thermodynamique, Masson et Cie, Paris (1962) (5e éd.)
- (22) Studies in Statistical Mechanics, V, Chap. A 1
Ed. J. de Boer and G.E. Uhlenbeck
North Holland (1970)
- (23) E. TONG, R.C. DESAI
Phys. Rev. A 2, p. 2129 (1970)
- (24) R.C. DESAI
J. de Phys., Colloque C 1, 33, p. C-1-27 (1972)
- (25) B.U. FELDERHOF, I. OPPENHEIM
Physica 31, p. 1441 (1965)
- (26) M. WEINBERG, I. OPPENHEIM
Physica, 61, p. 1 (1972)
- (27) N.A. CLARK
Ph.D. Thesis, M.I.T. (1970)
- (28) Studies in Statistical Mechanics, V, Chap. A.IV
Ed. J. de Boer and G.E. Uhlenbeck, North Holland (1970)
- (29) L. SIROVITCH
Physics of Fluids, 6, p. 10 (1963)
- - 6, p. 218 (1963)
- - 6, p. 1248 (1963)
- (30) Voir (28), Chapitre B.IV

- (31) P.L. BHATNAGER, E.P. GROSS, M. KROOK
Phys. Rev. 94, p. 511 (1954)
E.P. GROSS, E.A. JACKSON
Phys. of Fluids, 2, p. 432 (1959)
- (32) S. RANGANATHAN and S. YIP
Phys. of Fluids, 9, p. 372 (1966)
M. NELKIN and S. YIP
Phys. of Fluids, 9, p. 380 (1966)
- (33) A. SUGAWARA, S. YIP
Phys. of Fluids, 10, p. 1911 (1967)
A. SUGAWARA, S. YIP and L. SIROVITCH
Phys. of Fluids, 11, p. 925 (1968)
Phys. Rev. 168, p. 121 (1968)
- (34) G. TENTI, C.D. BOLEY, R.C. DESAI
Can. J. of Physics, 52, p. 285 (1974)
- (35) B. FRIED and S. CONTE
The Plasma Dispersion Function
Academic Press, New York
- (36) M. GREENSPAN
J. Ac. Soc. Am. 31, p. 155 (1959)
- (37) S.I. SANDLER
communication privée citée par Le Neindre et al. (réf. (67))
- (38) R.D. MOUNTAIN
J. Res. Ntl. Bur. Std. 72 A, p. 95 (1958)
- (39) M. WEINBERG, R. KAPRAL, R.C. DESAI
Phys. Rev. A 7, p. 1413 (1973)
- (40) K.F. HERZFELD, T.A. LITOVITZ
Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves
Academic Press, New York and London (1959)
- (41) G.J. PRANGSMA, A.H. ALBERGA, J.J.M. BEENAKKER
Physica, 64, p. 278 (1973)
- (42) M. WEINBERG
Phys. Rev. A 6, p. 320 (1972)
R.C. DESAI, R. KAPRAL
Phys. Rev. A 6, p. 2377 (1972)
- (43) R.D. MOUNTAIN, J.M. DEUTCH
J. of Chem. Phys. 50, p. 1103 (1969)
- (44) C.D. BOLEY, R.C. DESAI, G. TENTI
Can. J. of Phys. 50, p. 2158 (1972)

- (45) Studies in Statistical Mechanics II
Ed. J. de Boer and G.E. Uhlenbeck, North Holland (1964)
- (46) L. WALDMANN
Z. Naturforschung 12a, p. 660 (1957)
Z. Naturforschung 13a, p. 609 (1958)
R.F. SNIDER
J. Chem. Phys. 32, p. 1051 (1960)
- (47) G. TENTI, R.C. DESAI
Can. J. of Phys. 53, p. 1266 (1975)
- (48) G. TENTI, R.C. DESAI
Can. J. of Phys. 53, p. 1279 (1975)
- (49) F.B. HANSON, T.F. MORSE
Phys. of Fluids, 10, p. 345 (1967)
- (50) I.L. FABELINSKII
Molecular Scattering of Light
Plenum Press, New York (1968)
- (51) A.M. LONGEQUEUE
Thèse 3e cycle, Paris (1970)
- (52) P.W. SMITH
J.Q.E. IEEE, n° 1, p. 343 (1965)
- (53) Equipe de Physique des Lasers de l'Université Paris XIII
communication privée
- (54) E.R. PIKE
communication privée
- (55) R. CHABBAL
J. Rech. CNRS, 24, p. 138 (1963)
- (56) P. CONNES
Revue d'Optique 35, p. 37 (1956)
J. de Phys. et le Radium, 19, p. 262 (1958)
- (57) C. ALLAIN-DEMOULIN, A.M. CAZABAT, P. LALLEMAND, N. OSTROWSKY
Optics Communications, vol. 15, p. 126 (1975)
C. ALLAIN, A.M. CAZABAT
Optics Comm. 16, p. 133 (1976)
- (58) D. BEYSENS
communication privée
- (59) E. HARA, A.D. MAY, H. KNAAP
Can. J. Phys. 49, p. 420 (1971)
E. HARA, A.D. MAY
Can. J. Phys. 50, p. 1227 (1972)
- (60) M. HUBERT, A.D. MAY
Can. J. of Phys. 53, p. 343 (1975)

- {61} A.M. CAZABAT, P. LALLEMAND, J. LAROUB
Opt. Comm. 13, p. 179 (1975)
- {62} J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD
Molecular Theory of Gases and Liquids
J. Wiley and Sons, Inc., New York
Chapman and Hall, Ltd, London (1954)
- {63} A.M. CAZABAT et P. LALLEMAND
J. de Phys., Colloque C1, 33, p. C-1-57 (1972)
- {64} H.Z. CUMMINS, R.W. GAMMON
J. of Chem. Phys. 44, p. 2785 (1966)
- {65} J. HILSENATH
Tables of Thermodynamic and Transport Properties
Pergamon Pres (1960)
- {66} W.E. DEMING et L.E. SHUPE
Phys. Rev. 37, p. 638 (1931)
A. MICHELS, H. WOUTERS, J. DE BOER
Physica I, p. 587 (1934)
- III, p. 585 (1936)
- III, p. 597 (1936)
A. MICHELS, R.J. LUNBECK, G.J. WOLKERS
Physica XVI, p. 801 (1951)
- {67} B. LE NEINDRE, R. TUFEU, P. BURY, P. JOHANNIN, B. VODAR
Thermal Conductivity
Proceedings of the 8th Conference
- {68} A.M. CAZABAT, P. LALLEMAND
J. de Phys. Lettres, 36, p. L-29 (1975)
- {69} T.L. COTTRELL, A.J. MATHESON
Trans. Far. Soc. 58, p. 2336 (1962)
J.C.F. WANG, G.S. SPRINGER
J. Chem. Phys. 59, p. 6556 (1973)
- {70} A. MICHELS, G.W. NEDERBRAGT
Physica I, p. 1000 (1934)
- III, p. 569 (1936)
- {71} J.G. GIDDINGS
Ph.D. Rice University, Houston (Texas), (1963)
A.B. RAKSHIT, C.S. ROY, A.K. BARUA
J. Chem. Phys. 59, p. 3633 (1973)
J. KESTIN, S.T. RO, W.J. WAKEHAM
Trans. Far. Soc. 67, p. 2308 (1971)
R.A. DAWE, G.C. MAITLAND, M. RIGBY, E.B. SMITH
Trans. Far. Soc. 66, p. 1955 (1970)

- (72) R. TUFEU, B. LE NEINDRE, P. BURY
Physica 44, p. 81 (1969)
- (73) D. MISIC, G. THODOS
Physica 32, p. 885 (1966)
- (74) W.C. EDMISTER
Petr. Refiner 27, p. 609 (1948)
A.H. WEISS, J. JOFFE
Ind. Eng. Chem. 49, p. 120 (1957)
- (75) A. MICHELS, C. MICHELS
Proc. Roy. Soc. 153, p. 201 (1935)
- - - 160, p. 348 (1937)
- - - 160, p. 358 (1937)
A. MICHELS, S.R. DE GROOT
Appl. Sci. Res. 1, p. 94 (1947)
- - - 1, p. 103 (1947)
- (76) J. KESTIN, J.H. WHITELAW
Physica 29, p. 335 (1963)
- (77) B. LE NEINDRE et coll.
Thermal Conductivity
Proceedings of the 9th Conference
- (78) F.T. CHAN, C.L. TANG
J. Appl. Phys. 40, p. 2806 (1969)
(article théorique)
- (79) T.L. COTTRELL, I.M. MacFARLANE, A.W. READ, A.H. YOUNG
Trans. Far. Soc. 62, p. 2655 (1966)
- (80) N.A. CLARK, G.R. MELLMAN, T.J. GREYTAK
Phys. Rev. Lett. 29, p. 150 (1972)
- (81) C.J.G. RAW
Chem. Phys. Letters, 28, p. 229 (1974)
- (82) E.U. HAEBEL
Acustica, 20, p. 65 (1968)
R. HOLMES, M.A. STOTT
J. Phys. D : Brit. J. Appl. Phys. 1, p. 133 (1968)
- (83) J.M. HELLEMANS, J. KESTIN, S.T. RO
Physica 65, p. 376 (1973)
- (84) R.A. DAWE, G.C. MAITLAND, M. RIGBY, E.B. SMITH
Trans. Far. Soc. 66, p. 1955 (1970)
- (85) T.E. MORSY
Ber. Buns. Ges. Phys. Chem. 68, p. 277 (1964)
- (86) P. CHOY, C.J.G. RAW
J. Chem. Phys. 45, p. 1413 (1966)

- {87} J.E.S. VENART
Rev. Sci. Instrum. 41, p. 727 (1964)
- {88} J. LIS, P.O. KELLARD
Brit. J. Appl. Phys. 16, p. 1099 (1965)
- {89} K.E. McCORMACK, W.G. SCHNEIDER
J. Chem. Phys. 19, p. 845 (1951)
H.P. CLEGG, J.S. ROWLINSON, J.R. SUTTON
Trans. Far. Soc. 51, p. 1327 (1955)
J. OTTO, W.Z. THOMAS
Phys. Chem. N.F. 23, p. 84 (1960)
- {90} R. PLANCK
Kältetechnik 8, p. 302 (1956)
10, p. 30 (1958)
- {91} W.H. MEARS, E. ROSENTHAL, J.V. SINKA
J. Phys. Chem. 73, p. 2254 (1969)
- {92} I.I. PEREL'SHTEIN
Kholod. Techn. (Moskva) 44, p. 27 (1967)
- {93} T.E. MORSY
J. Chem. Eng. 15, p. 256 (1970)
- {94} V.P. BORISOGLEVSKII, A.N. ROSOV, O.A. SMIRNOV
Zh. Fiz. Khim. 46, p. 529 (1972)