



Etude du couplage entre les modes de relaxation interne et le mode de diffusion de la chaleur dans les fluides visqueux

Catherine Allain

► To cite this version:

Catherine Allain. Etude du couplage entre les modes de relaxation interne et le mode de diffusion de la chaleur dans les fluides visqueux. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1978. Français. NNT : . tel-00011830

HAL Id: tel-00011830

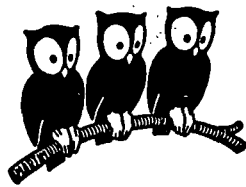
<https://theses.hal.science/tel-00011830>

Submitted on 8 Mar 2006

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

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

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Catherine ALLAIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de Thèse : Etude du couplage entre les modes de relaxation interne et le mode
de diffusion de la chaleur dans les fluides visqueux.

Soutenue le : JUIN 1978 devant la Commission d'Examen :

M.	J. BROSEL	Président
Mme	M. VEYSSIE	} Examineurs
MM.	H. CUMMINS	
	J.P. HANSEN	
	P. LALLEMAND	
	G. NOUCHI	

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Catherine ALLAIN

pour obtenir de grade de Docteur ès Sciences

Sujet de Thèse : Etude du couplage entre les modes de relaxation interne et le mode de diffusion de la chaleur dans les fluides visqueux.

Soutenue le : 9 Juin 1978 devant la Commission d'Examen :

M.	J. BROSSSEL	Président
Mme	M. VEYSSIE	Examineurs
MM	H. CUMMINS	
	J. P. HANSEN	
	P. LALLEMAND	
	G. NOUCHI	

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure dans le groupe de recherche de Messieurs les Professeurs A. KASTLER et J. BROSEL que je remercie vivement de leur accueil.

J'ai eu la chance d'effectuer cette thèse sous la direction de P. LALLEMAND. Son dynamisme et la richesse de ses idées, sur le plan théorique aussi bien qu'expérimental, sont pour moi une aide précieuse. Je lui exprime toute ma gratitude.

Les prémices de cette thèse ont été faites en collaboration avec N. OSTROWSKY avant son départ du laboratoire (1975). Je la remercie de m'avoir initiée à la recherche.

J'ai eu souvent l'occasion de travailler avec A.M. CAZABAT qui m'a fait bénéficier avec beaucoup de gentillesse de son montage de diffusion Brillouin. Je lui suis aussi reconnaissante de sa lecture critique du manuscrit.

Je remercie également les autres chercheurs et techniciens du laboratoire, en particulier J.C. MARECHAL dont j'ai pu apprécier la grande compétence concernant les régulations en température et les techniques du vide. Mme EMO a assuré dans des conditions difficiles la frappe du texte qui suit ; je la remercie vivement du soin et de la gentillesse qu'elle y a mis. Mme AUDOUIN a réalisé avec diligence le tirage de cette thèse ; je lui exprime ici toute ma gratitude.

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

INTRODUCTION

I GENERALITES SUR LES LIQUIDES

A - Présentation du problème	I-1
1) Intérêt des liquides visqueux	
2) Principales méthodes d'étude	I-4
B - Les méthodes de diffusion de la lumière	
1) Principe	I-15
2) Origine des variations de la constante diélectrique	I-23
C - Mode de description d'un fluide	
1) Généralités	I-30
2) Formalisme de Mori	I-34
3) Application aux techniques de diffusion de la lumière.	I-38

II THEORIE DES LIQUIDES VISQUEUX

A - Modèle hydrodynamique phénoménologique	
1) Généralités	II-3
2) Calcul du spectre de la lumière diffusée	II-5
B - Introduction d'une variable supplémentaire	
1) Généralités sur le choix d'une variable lente	II-13
2) Propriétés thermodynamiques de la variable supplémentaire	II-15
3) Equation d'évolution	II-16
4) Propriétés thermodynamiques d'un système à 3 variables	II-22
5) Matrices Ω et K_0	II-27
C - Modèle mixte	
1) Equation de dispersion	II-29
2) Nomenclature des valeurs limites des temps de relaxation de la variable interne	II-32

3) Fonctions de corrélation au temps nul	II-34
4) Etude des intensités en diffusion spontanée	II-37
5) Etude des intensités en diffusion Rayleigh forcée	II-39
6) Réduction aux variables hydrodynamiques	II-42
7) Cas où la constante diélectrique ne varie pas seulement avec la densité	II-45

D- Introduction d'une distribution de temps de relaxation -
Modèle hydrodynamique phénoménologique.

1) Généralités sur les distributions de temps	II-50
2) Extension du modèle hydrodynamique phénoménologique	II-54

E- Modèles à N variables supplémentaires

1) Introduction de N variables lentes	II-66
2) Etude de la lumière diffusée	II-71

III ETUDE EXPERIMENTALE

A- Préparation des échantillons - Montage cryogénique

1) Préparation des échantillons	III-3
2) Cryostat - Régulation en température	III-4

B- Diffusion de la lumière avec analyse au Fabry-Pérot

1) Diffusion dépolarisée de la lumière	III-7
2) Description du montage expérimental	III-12
3) Analyse des résultats obtenus au Fabry-Pérot	III-14

C- Diffusion de la lumière avec analyse au corrélateur

1) Description du montage	III-18
2) Présentation des résultats obtenus par les méthodes de corrélation	III-27

D- Diffusion Rayleigh forcée

1) Description du montage expérimental	III-40
2) Analyse des résultats expérimentaux obtenus en diffusion Rayleigh forcée	III-49

E- Calorimétrie

1) Présentation de l'expérience	III-60
2) Calcul de la dépendance temporelle de la température	III-62

3) Description du montage	III-65
4) Présentation des résultats	III-76

CONCLUSION

APPENDICES

- I Expressions des matrices Ω et $K(t)$ du formalisme de Mori
- II Relations calorimétriques dans un système à 3 variables
- III Probabilité des fluctuations. Fonctions de corrélation au temps nul
- IV Généralisation des relations calorimétriques dans un système à $N+2$ variables.
- V Fonctions de corrélation au temps nul dans un système à $N+2$ variables
- VI Influence de la composante dépolarisée dans la dépendance temporelle de la fonction de corrélation observée en diffusion polarisée
- VII Influence de la durée finie du temps d'échantillonnage d'un corrélateur
- VIII Effet de lentille thermique
- IX Etude de l'évolution de la température à la suite d'une perturbation de la température dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

LISTE DES REFERENCES

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

=====

L'état liquide a toujours fait l'objet de nombreuses études aussi bien du point de vue statistique que du point de vue dynamique. L'ensemble de ces expériences a donné naissance à la théorie de l'hydrodynamique.

Cependant, si les propriétés macroscopiques de l'état liquide sont maintenant bien connues, il n'en est pas de même de sa description microscopique et de ses propriétés. L'avènement de nouvelles techniques instrumentales a permis d'observer les liquides sur des échelles de temps et de longueur qui, bien que plus longues respectivement que la durée d'une collision ou la distance intermoléculaire, sont très courtes par rapport aux temps et aux dimensions mis en jeu dans des expériences macroscopiques. Il est alors apparu que les lois de l'hydrodynamique ne pouvaient pas rendre compte de tous les résultats observés. Simultanément un certain nombre de théories se sont développées dans le but de donner une description plus détaillée des liquides et d'interpréter ces expériences. Ce sont par exemple la thermodynamique des phénomènes irréversibles ou la théorie du problème à N corps. Ces travaux ont montré l'existence dans un liquide d'une structure locale sur une distance de l'ordre de quelques distances intermoléculaires. Sous l'action de l'agitation thermique ou de forces extérieures, cette organisation locale évolue en permanence avec une durée de vie (appelée temps de relaxation structurale) généralement très brève : de l'ordre de quelques temps de collision.

Nous nous sommes particulièrement intéressé au cas des liquides visqueux dont les molécules interagissent par liaison hydrogène. Dans ce type de fluide l'énergie des liaisons intermoléculaires est importante ce qui a plusieurs conséquences : d'une part le temps nécessaire aux réarrangements structuraux est suffisamment grand pour qu'il soit possible d'étudier ces processus expérimentalement ; d'autre part le temps de relaxation structurale varie très rapidement avec la température (pour la glycérine il est environ multiplié par un facteur 10 lorsque la température diminue de 5 degrés) et en outre il est assez facile de surfondre un tel liquide. Ceci permet d'étudier les propriétés du fluide dans toute une gamme de régimes différents depuis les

hautes températures, où le temps de relaxation structurale sera de l'ordre du temps de collision, jusqu'aux basses températures où la structure est figée (état vitreux). Cette propriété caractéristique des liquides visqueux en fait un sujet privilégié pour l'étude expérimentale du phénomène de réarrangements structuraux et de son influence sur les propriétés hydrodynamiques.

Afin de pouvoir situer clairement l'objet de notre étude nous allons rappeler les résultats obtenus antérieurement.

- Les premières expériences faites sur ce type de fluide ont été des expériences de calorimétrie où l'on a mesuré par exemple la variation de la capacité calorifique C_p avec la température [1]. Pour une température bien définie on observe une anomalie qui a longtemps fait croire à l'existence d'une "transition vitreuse". En fait il est maintenant bien établi que cette anomalie est d'origine purement relaxationnelle et est observée dès que le temps de relaxation structurale devient de l'ordre du temps caractéristique de l'expérience (~ 20 mn dans le cas de calorimétrie). Cette méthode a permis de déterminer le rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$ où C_{p0} (respectivement $C_{p\infty}$) est la capacité calorifique quand le temps de relaxation structurale est plus petit (respectivement plus grand) que l'échelle de temps de l'expérience (pour la glycérine cette anomalie est observée à -90°C et le rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$ est de l'ordre de 2).

- Le deuxième type d'expériences permettant d'obtenir des résultats sur les fluides visqueux sont les expériences de propagation des ondes sonores. Lorsque le temps de relaxation structurale devient de l'ordre de grandeur de la période de l'onde sonore on observe une atténuation et une dispersion de l'onde [2]. Typiquement pour la glycérine on trouve pour le rapport C_0^2/C_∞^2 où C_0 et C_∞ représentent les valeurs basse et haute fréquence du son la valeur 0,5. Ces résultats sont généralement très bien interprétés par la théorie de la viscoélasticité [3] qui consiste à introduire dans les équations de l'hydrodynamique une viscosité longitudinale dépendant de la fréquence.

- En vue d'étendre le domaine d'étude, d'autres chercheurs ont utilisé la diffusion de la lumière. En effet les travaux théoriques de Mountain [4][5] prédisent l'existence dans le spectre de la lumière diffusée par un fluide possédant des propriétés relaxationnelles, d'une raie supplémentaire en plus des raies Rayleigh et Brillouin (caractéristiques de la diffusion de la chaleur et de la propagation des ondes sonores). La première

mise en évidence expérimentale de cette raie par Stoicheff et coauteurs [6] (dans des fluides possédant des propriétés de relaxation de rotation-vibration) a suscité de nombreux travaux tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. En particulier Montrose et Litovitz [7] ont observé pour la première fois dans les fluides visqueux une raie de relaxation due aux processus de relaxation structurale. Cependant seul a été étudié le couplage des modes Brillouin avec le mode interne (domaine identique à la dispersion ultrasonore), ce qui, comme nous le montrerons dans notre étude théorique n'apporte pas d'informations supplémentaires sur la validité de la description viscoélastique.

L'étude des fluides visqueux par diffusion de la lumière a débuté au laboratoire en 1972. Nous avons alors fait une étude détaillée par battements de photons de la raie de relaxation interne dans le cas où elle est très fine devant le déplacement Brillouin et la raie Rayleigh. Ceci nous a permis [8] d'une part de mesurer la variation du temps de relaxation structurale en fonction de la température, d'autre part d'observer que les réarrangements structuraux ne peuvent pas être caractérisés par un seul temps de relaxation mais font intervenir une distribution de temps très large et dissymétrique que nous avons étudiée en détail.

- La théorie viscoélastique a été utilisée dans un domaine tout à fait différent : l'étude des liquides simples par diffusion des neutrons ou par dynamique moléculaire [9]. L'accord obtenu entre les résultats expérimentaux et les prédictions de cette théorie est généralement très bon. Cependant citons les travaux de Levesque et Verlet [10] sur l'argon qui ne peuvent être interprétés en introduisant seulement une dépendance en fréquence et en vecteur d'onde de la viscosité longitudinale (comme dans la théorie viscoélastique) mais nécessitent de tenir compte de la dépendance en fonction du vecteur d'onde de la diffusivité thermique. Ces méthodes n'apportent pas de résultats numériques utilisables dans le cas des fluides visqueux mais nous serviront de guide dans la construction des modèles théoriques.

Le but de notre travail a été de trouver une théorie unifiée, certes phénoménologique, mais qui permette d'interpréter à la fois la dispersion ultrasonore et l'anomalie de la chaleur spécifique observée en calorimétrie. Nous avons constaté en analysant divers modèles théoriques que leurs prédictions pouvaient fortement différer, mais que cela ne se produisait

que dans la région où les temps de relaxation interne et de diffusion de la chaleur sont du même ordre de grandeur. Aussi avons-nous fait une étude détaillée de ce domaine aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

La présentation de notre travail comportera trois parties:

- ♦ Nous exposerons d'abord quelques généralités sur les propriétés des fluides visqueux et de la transition vitreuse, puis nous donnerons le principe des expériences que nous avons réalisées et nous décrirons ensuite le type de description du fluide que nous avons utilisé.
- ♦ Dans une deuxième partie nous présenterons les divers modèles théoriques et leurs prédictions dans la région du couplage entre les modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur. Ces divers modèles seront généralisés au cas où les réarrangements structuraux présentent une distribution de temps de relaxation (correspondant à ce que nous avons observé dans la glycérine [8])
- ♦ Enfin dans une dernière partie nous décrirons les différents montages expérimentaux que nous avons construits et nous analyserons les résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES LIQUIDES

Nous avons étudié les liquides visqueux dans un domaine de temps intermédiaire entre les zones accessibles par ultrasons et par calorimétrie. Comme nous nous sommes proposés de chercher un modèle théorique unifié de l'ensemble des propriétés hydrodynamiques il nous a paru intéressant de présenter ici d'une part quelques caractéristiques des liquides visqueux et de la "transition vitreuse", et d'autre part les résultats essentiels obtenus par d'autres méthodes expérimentales.

A - Présentation du problème :

Nous ne considérerons ici que des liquides purs loin du point critique. Une description classique des phénomènes sera toujours suffisante.

1) Intérêt des liquides visqueux :

Dans un liquide les molécules sont très proches les unes des autres ; la distance moyenne étant de l'ordre de la portée des forces d'interaction répulsive entre molécules.

Il en résulte une certaine organisation locale des centres de gravité moléculaires, qui peut être mise en évidence dans les mesures de diffusion élastique des neutrons. Cette organisation locale correspond à l'existence d'une structure ordonnée sur des distances de quelques diamètres moléculaires.

Cette description statique qui montre une certaine analogie entre le liquide et le solide correspondant devient caduque dès que l'on considère l'évolution du milieu. En effet on trouve qu'en raison de l'agitation thermique les motifs se déforment rapidement au cours du temps avec une durée caractéristique τ que l'on appelle temps de relaxation structurale. Les forces d'interaction mises en jeu auront un effet prépondérant sur la valeur de ce temps.

En effet si les molécules interagissent fortement, il faudra plus d'énergie pour détruire les "liaisons" existantes dans une disposition géométrique

donnée, ce qui rendra donc plus difficile le passage d'une forme structurale à une autre.

Les changements structuraux peuvent être aussi induits par des actions extérieures : gradients de pression, de température ou de vitesse. Ils vont se traduire en particulier par l'existence d'un retard (de l'ordre de τ) dans la réponse du fluide aux forces appliquées. Cela permet d'envisager différents types d'expériences pour les mettre en évidence et estimer τ .

Les temps trouvés sont généralement très courts :

Plomb	350°C	$\tau \sim 5 \times 10^{-13}$ s.
Sodium	100°C	$\tau \sim 3 \times 10^{-12}$ s.
Eau	25°C	$\tau \sim 2 \times 10^{-12}$ s.

En fait pour la plupart des liquides, l'évolution de la structure n'est que très difficilement accessible à l'expérience.

Nous avons étudié les liquides associés dont les molécules possèdent la propriété d'interagir par liaison hydrogène. Une telle liaison met en jeu une énergie de l'ordre de $4 \cdot 10^{-20}$ J soit approximativement $10 k_B T_0$ où $k_B T_0$ est l'énergie thermique à la température T_0 (k_B représentant la constante de Boltzmann).

Une première conséquence de ceci est la lenteur des réarrangements structuraux dans ce type de liquides. Il est alors plus facile de mesurer les temps caractéristiques du phénomène et son influence sur les diverses propriétés du fluide.

D'autre part, la viscosité de ces liquides est grande et varie très rapidement avec la température, par exemple :

		η (poise)	température (°C)
glycérine	<chem>CH2OH-CHOH-CH2OH</chem>	$6,16 \times 10^2$	-14°
		$2,41 \times 10^6$	-54°
1 propanol	<chem>CH2OH-CH2-CH3</chem>	$4,50 \times 10^2$	-130°
1,3-butanediol	<chem>CH2OH-CH2-CHOH-CH3</chem>	$1,89 \times 10^2$	-32°

Une telle évolution apparaît également sur le temps de relaxation structurale. Les valeurs numériques correspondant à la glycérine sont représentées sur la figure I-1.

La variation suit approximativement une loi d'Arrhenius

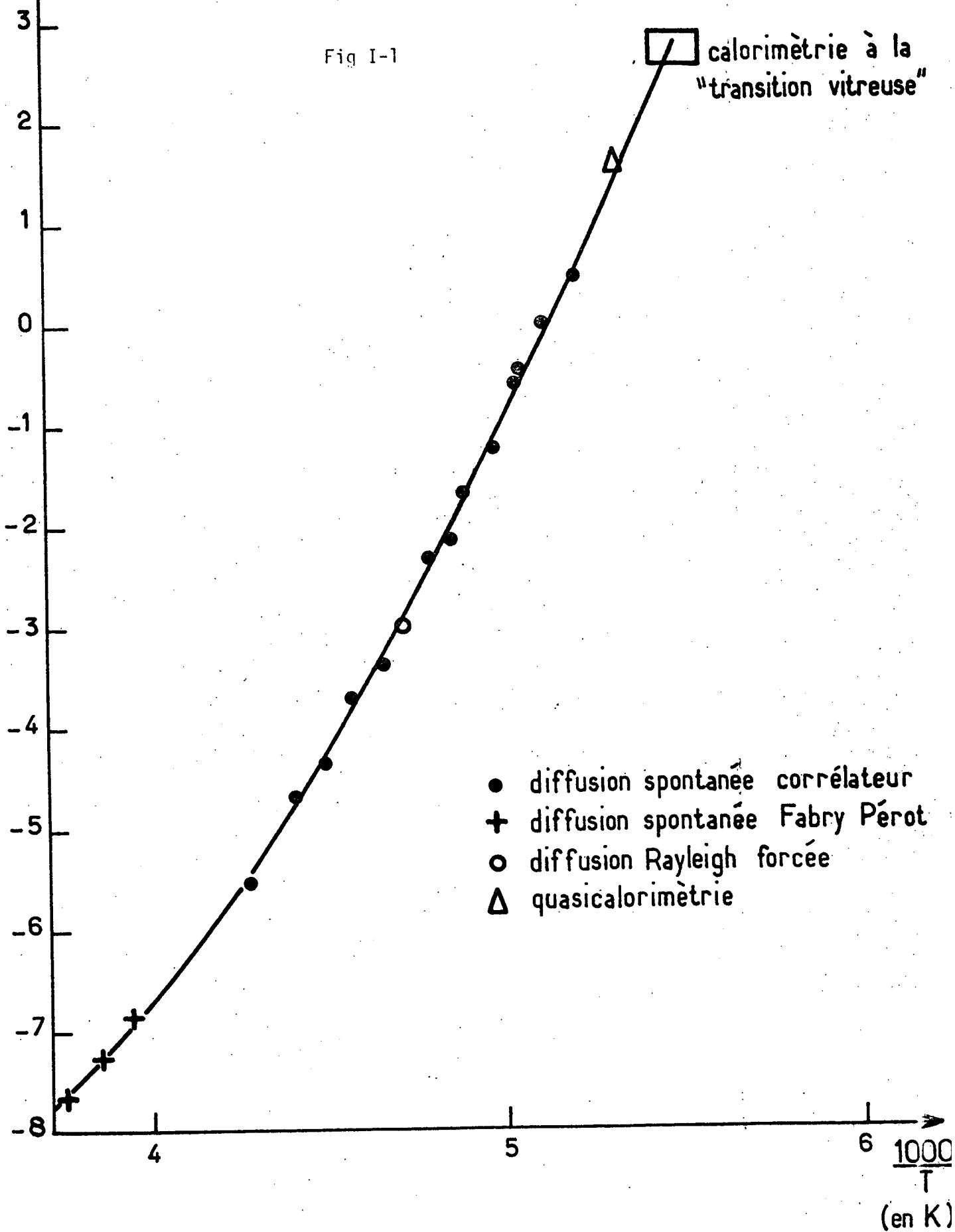
$$\tau \propto e^{E/RT_0}$$

où R est la constante des gaz parfaits.

$\log_{10} \tau$
(s.)

Fig I-1

calorimétrie à la
"transition vitreuse"



L'énergie "d'activation", E dépend du liquide. Pour la glycérine E est de l'ordre de 32 kcal/mole (ce qui correspond assez bien à l'énergie de 3 liaisons hydrogène par mole).

Les réarrangements structuraux peuvent être suffisamment lents pour gêner la croissance cristalline et il s'ensuit qu'il sera assez facile de surfondre cette classe de liquides. Lorsque l'on refroidit un liquide surfondu le temps de relaxation structurale peut devenir très long. S'il est supérieur à 30 minutes (légalement) on dit que le liquide surfondu est un verre.

Il est donc possible en faisant varier la température d'étudier le liquide dans toute une gamme de régimes différents : depuis les hautes températures où l'évolution de la structure est très rapide devant tous les autres temps caractéristiques du milieu jusqu'aux températures les plus basses où la structure est figée.

Il semble maintenant bien établi, et nous le confirmons aussi expérimentalement (cf III A 3), que la "transition vitreuse" est un phénomène purement relaxationnel. C'est-à-dire que l'état vitreux n'est autre que le prolongement de l'état de surfusion lorsque en diminuant la température on arrive dans une zone où le temps de relaxation des réarrangements structuraux est plus long que le temps caractéristique de l'expérience.

Ceci est schématisé sur le diagramme de la figure I-2 où τ représente le temps de relaxation des réarrangements structuraux et T_0 la température.

A haute température le temps d'observation est plus grand que le temps de relaxation (ou encore la fréquence d'observation est plus petite que l'inverse du temps de relaxation) ; le milieu est un liquide (surfondue si $T_0 < T_{\text{fusion}}$). Au contraire, à basse température, le temps d'observation est plus court que le temps de relaxation (ou encore la fréquence d'observation est plus grande que l'inverse du temps de relaxation); la structure est alors figée et le milieu doit être considéré comme un verre.

Remarquons que l'état de surfusion est un état métastable, ce qui n'affecte en rien les propriétés thermodynamiques du milieu. L'état vitreux est, lui, un état instable. En effet au bout d'un temps de l'ordre de grandeur du temps des réarrangements structuraux (qui peut être très long, plusieurs années) le verre sera devenu un liquide surfondu.

Nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales qui nous ont permis de faire varier le temps d'observation de 10 nanosecondes à 1 minute. Nous nous sommes attachés à étudier de manière détaillée l'influence du phénomène moléculaire des réarrangements structuraux sur les propriétés hydrodynamiques et thermodynamiques du milieu.

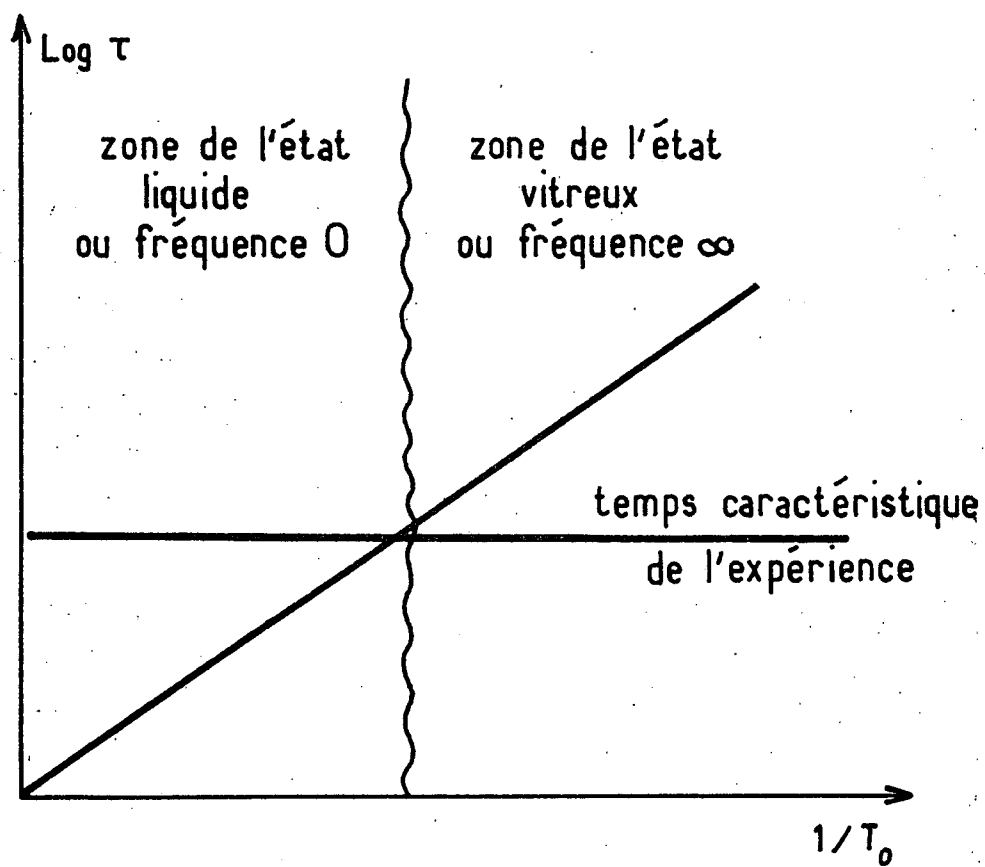


Figure I-2

2) Principales méthodes d'observation des liquides visqueux

Nous ne rappellerons ici que brièvement quelques techniques permettant d'étudier les liquides visqueux et nous exposerons les résultats obtenus qui ont servi de point de départ à notre travail.

Les premières méthodes utilisées sont : la calorimétrie , l'absorption et la dispersion des ultrasons, la mesure de la constante diélectrique. Les méthodes plus récentes sont la diffusion polarisée et dépolarisée de la lumière, la dynamique moléculaire, la RMN et la diffusion des neutrons.

a) Calorimétrie :

De nombreuses études ont été faites sur la "transition vitreuse" par des méthodes calorimétriques; soit de manière traditionnelle : on mesure l'élévation de température d'un échantillon de masse connue lorsqu'on apporte une quantité d'énergie connue, soit en utilisant les méthodes de thermométrie différentielle : on choisit par exemple d'imposer une variation de température constante en fonction du temps et l'on mesure l'énergie nécessaire pour le faire.

Ceci permet de mesurer la capacité calorifique à pression constante de part et d'autre de la "transition vitreuse" c'est-à-dire dans le liquide surfondu et dans le verre ou encore comme nous l'avons vu précédemment à fréquence nulle et à fréquence infinie.

La plupart des liquides qui peuvent former des verres (liquides visqueux, polymères) présentent à la "transition" une discontinuité de la capacité calorifique. Nous indiquons ci-dessous pour quelques liquides la valeur du rapport $C_{p,l}/C_{p,v}$ [11] où $C_{p,l}$ est la capacité calorifique à pression constante du liquide et $C_{p,v}$ la capacité calorifique à pression constante du verre

	glycérine	1,9
1	propanol	1,6
2	butanol	1,47
	glucose	1,61
	polybutadiène	1,4
	polyisobutylène	1,35

Il apparait donc que selon que le motif structural est figé ou pas, la capacité calorifique à pression constante du milieu prend des valeurs très différentes . La différence entre $C_{p,l}$ et $C_{p,v}$ correspond probablement au fait

que le terme entropique décrivant les configurations possibles (très nombreuses dans un liquide) ne contribue pas dans le verre.

La glycérine fait partie des liquides pour lesquels le rapport $C_{p,l}/C_{p,v}$ est le plus grand.

La température pour laquelle se produit cette discontinuité de la capacité calorifique correspond à la température où le temps de relaxation des réarrangements structuraux devient de l'ordre de grandeur du temps de l'expérience.

Dans le cas de la glycérine plusieurs auteurs ^{[12][13][14]} ont trouvé une température de "transition vitreuse" de -90°C , le temps caractéristique de leurs expériences étant de 10 minutes. Nous voyons que ce point se place bien sur notre courbe expérimentale (figure I-1) donnant la variation du temps de relaxation en fonction de la température. Ceci avait déjà été constaté pour le Borosilicate crown ^[15].

Compte tenu de la rapidité avec laquelle varie τ on voit que la "transition" sera observée, lors d'expériences de durées comparables (5, 10, 20 minutes), à des températures voisines. C'est pourquoi on a longtemps cru à l'existence d'une transition de phase du second ordre ^[1].

b) L'absorption dipolaire

Cette méthode consiste à étudier la dépendance en fréquence de la constante diélectrique. Ceci permet d'obtenir des informations sur le mouvement rotationnel des molécules polaires (*) (orientation des dipôles). Dans le cas des liquides dont les molécules interagissent par des liaisons fortes, l'évolution de l'environnement structural a une grande influence sur les mouvements de réorientation. Pour certains liquides associés comme la glycérine par exemple, les

(*) Notons qu'il existe d'autres méthodes sensibles à ce type de mouvement : résonance magnétique dipolaire, diffusion quasiélastique des neutrons, diffusion de la lumière Rayleigh dépolarisée. Cette dernière technique, que nous avons utilisée, sera décrite au paragraphe III B 2.

mouvements rotationnels ne peuvent se faire sans qu'il y ait relaxation de la structure. Ceci est mis en évidence expérimentalement [16] en comparant le temps de réorientation mesuré par relaxation de la constante diélectrique et le temps de relaxation structurale mesuré par exemple par ultrasons. Ces deux temps sont alors voisins et présentent la même variation en température.

Comme nous l'exposerons plus loin, nous avons comparé dans le cas de la glycérine le temps de réorientation mesuré en diffusion Rayleigh dépolarisée et le temps de relaxation mesuré par diffusion de la lumière. Nous les avons trouvés proportionnels (dans un rapport de 1,5) dans un très large domaine de température : de +60°C à -80°C.

Dans le cas des liquides possédant cette propriété la relaxation de la constante diélectrique permet d'obtenir des informations sur les réarrangements structuraux. Bien qu'indirecte cette méthode, précise et développée depuis longtemps déjà, permet de prévoir le comportement de certains fluides et de suggérer des modèles.

Elle a été en particulier la première à montrer qu'il n'est pas possible de décrire le phénomène de relaxation structurale par un seul temps de relaxation. En effet les liquides associés montrent un écart systématique à la loi de Debye :

$$\epsilon = \epsilon^{(\infty)} + \frac{\epsilon^{(0)} - \epsilon^{(\infty)}}{1 + i\omega\tau_D}$$

où ϵ représente la constante diélectrique
 $\epsilon^{(0)}$ et $\epsilon^{(\infty)}$ ses valeurs basse et haute fréquence
 τ_D le temps d'orientation.

Pour interpréter leurs résultats expérimentaux, Cole et Davidson [17] ont introduit une formule empirique :

$$\epsilon = \epsilon^{(\infty)} + \frac{\epsilon^{(0)} - \epsilon^{(\infty)}}{(1 + i\omega\tau_D)^\beta}$$

où β est un paramètre variant entre 0 et 1.

Ceci est équivalent à introduire dans la formule de Debye une distribution de temps de relaxation $f(\tau)$ qui dépend de deux paramètres τ_D et β . Nous pouvons écrire :

$$\epsilon = \epsilon^{(\infty)} + \frac{\epsilon^{(0)} - \epsilon^{(\infty)}}{(1 + i\omega\tau_D)^\beta} = \epsilon^{(\infty)} + (\epsilon^{(0)} - \epsilon^{(\infty)}) \int_0^\infty f(\tau) \frac{1}{1 + i\omega\tau} d \text{Log } \tau$$

La fonction $f(\tau)$ vaut :

$$\left\{ \begin{array}{ll} f(\tau) = \frac{\sin \beta \pi}{\pi} \left(\frac{\tau/\tau_D}{1 - \tau/\tau_D} \right)^\beta & \tau < \tau_D \\ = 0 & \tau \geq \tau_D \end{array} \right.$$

Le dessin ci-dessous représente la forme de la distribution pour $\beta = 0,6$

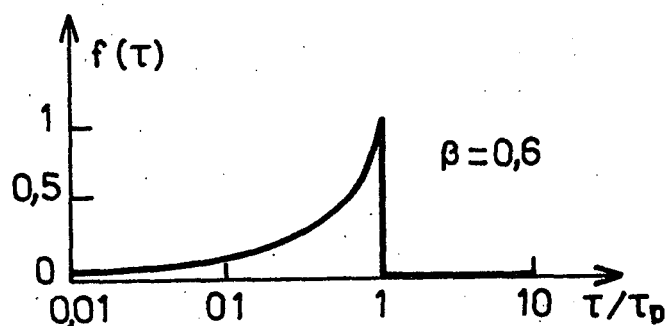


Figure I-3

Le temps τ_D est le plus grand temps de la distribution qui correspond à un temps moyen donné par :

$$\bar{\tau}_D = \int_0^{\infty} \tau f(\tau) d \text{Log } \tau = \beta \tau_D$$

Le paramètre β caractérise la largeur : pour $\beta = 1$ on a un seul temps de relaxation, lorsque β diminue la différence $\bar{\tau}_D - \tau_D$ augmente et la distribution s'élargit.

Soulignons que l'introduction de cette distribution de temps est purement empirique et qu'une autre distribution d'allure à peu près semblable, qu'elle soit continue ou discontinue, aurait aussi bien pu rendre compte des résultats expérimentaux obtenus en relaxation diélectrique. Le caractère essentiel de cette distribution est sa dissymétrie.

Dans le cas de la glycérine Davidson et Cole [17] ont trouvé une valeur de β égale à 0,6 pour des températures comprises entre -40° et -75°C . Nous avons étudié avec précision dans la glycérine la forme de la distribution de temps de relaxation structurale et nous avons trouvé que la distribution de type Cole et Davidson donne un bon accord avec les résultats expérimentaux en diffusion de la lumière.

c) Absorption et dispersion des ultrasons

Le passage d'une onde ultrasonore dans un fluide correspond à une variation de pression qui rompt localement l'équilibre. Pour étudier comment se fera le retour à l'équilibre imaginons que l'on impose brutalement une déformation, par exemple une diminution de volume. Dans une première étape, qui sera instantanée, les molécules du milieu se rapprocheront sans modification du motif structural c'est-à-dire comme dans un verre. Puis la structure évoluera pendant le temps caractéristique de relaxation et atteindra un nouvel équilibre caractéristique du liquide fixé par la valeur de la déformation. Nous pouvons représenter ce processus de la manière suivante :

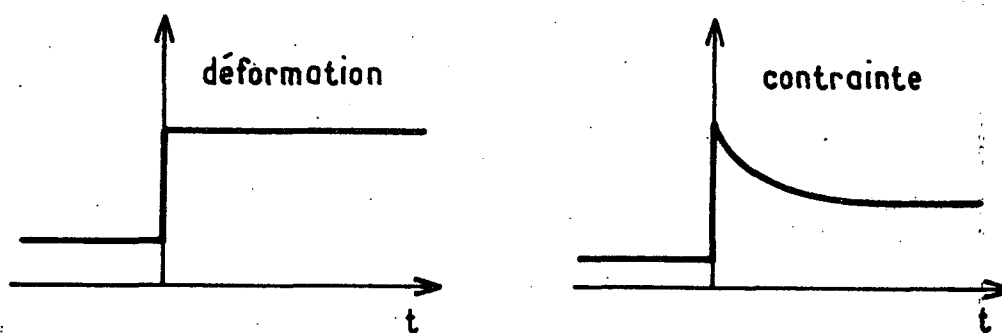


Figure I-4.

Nous voyons donc que dans la relation :

$$[\text{Contrainte}] = [\text{Module}] \times [\text{Déformation}]$$

nous devons, pour décrire les réarrangements structuraux, introduire un module dépendant du temps.

La propagation des ondes ultrasonores fait intervenir une combinaison linéaire des contraintes de pression et de cisaillement qu'on appelle contrainte longitudinale. Et c'est la dépendance temporelle du module longitudinal M qui est la cause de la dispersion et de l'absorption du son dans les liquides visqueux.

Nous donnons ici quelques valeurs [³] de la dispersion du son. Notons c_0 la vitesse du son à fréquence nulle et c_∞ la vitesse du son à fréquence infinie.

	c_0 (m/sec)	c_∞ (m/sec)	$\frac{c_0^2 - c_\infty^2}{c_0^2}$	température (°C)
glycérine	1990	3150	1,51	-14
1 propanol	1860	2160	0,34	-130
1,3 butanediol	1695	2331	0,89	-32
diphenyl pentachloride	1310	1690	0,66	34,5

Soulignons que la glycérine possède une forte dispersion du son.

Nous allons établir plus en détail les relations entre les quantités mesurées par ultrasons et le module longitudinal car nous en aurons besoin pour les comparer aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Soit Z l'amplitude d'une onde acoustique sinusoïdale de fréquence ω se propageant suivant l'axe des x :

$$Z(x,t) = Z_0 e^{-\alpha_S x} e^{i\omega(t-x/c)}$$

où α_S est le coefficient d'atténuation de l'onde et c sa vitesse de phase.

Dans l'approximation où $(\alpha_S c / \omega)^2$ est très petit devant 1 (ce qui est justifié pour les liquides visqueux) on démontre que Z obéit à l'équation [³] :

$$\rho_0 \frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} = M_0 \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + (M_\infty - M_0) \int_{-\infty}^t \psi(t-t') \frac{\partial^2 Z(t')}{\partial x^2} dt'$$

où ρ_0 est la densité à l'équilibre

M_∞ , M_0 les limites haute et basse fréquence du module longitudinal

$\psi(t)$ (souvent appelée fonction mémoire) décrit la dépendance temporelle du module.

Notons que $\psi(t)$ a la dimension de l'inverse d'un temps.

En utilisant la transformée de Fourier temporelle on obtient :

$$\rho_0 c^2 = \operatorname{Re} (M(\omega))$$

$$\frac{2\rho_0 c^3 \alpha_S}{\omega} = \operatorname{Im} (M(\omega))$$

La mesure de la vitesse et de l'atténuation de l'onde sonore pour différentes valeurs de la fréquence permettra donc de mesurer les valeurs haute et basse fréquence du module longitudinal et sa dépendance temporelle.

Comme dans le cas de la mesure de la constante diélectrique, il n'est pas possible pour la plupart des liquides associés de rendre compte des résultats observés en décrivant la dépendance temporelle par un seul temps de relaxation.

Bien que les résultats expérimentaux obtenus en ultrasons soient très précis, ils ne permettent pas de remonter à une fonction de distribution de temps. Cependant il est possible de déterminer entre diverses fonctions laquelle est la meilleure.

Les distributions les plus utilisées sont celles de Cole et Davidson que nous avons introduites précédemment et la distribution gaussienne en échelle logarithmique :

$$g_{\tau_0, b}(\tau) d\operatorname{Log} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-b \operatorname{Log} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right)^2 d\operatorname{Log} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)$$

Pour la plupart des liquides associés étudiés expérimentalement par ultrasons le meilleur accord est obtenu pour une distribution de temps de relaxation du type de Cole et Davidson ayant des paramètres β caractéristiques de la largeur différents suivant les liquides :

	β	température (°C)
glycérine	0,6	-8
2 methyl 2,4 pentanediol	0,74	-8

La largeur de la distribution de temps de relaxation dépend de la température. A haute température il n'y a qu'un seul temps de relaxation ($\beta=1$). A basse température β a pour valeur limite 0,4 [8].

La méthode des ultrasons apporte donc de nombreux résultats sur la dispersion de la vitesse du son et sur la forme de la dépendance temporelle du module. La limite de cette méthode est la faible gamme de fréquences acces-

sibles : environ entre 1 MHz et 100 MHz (*). Il est donc intéressant de compléter les études faites par ultrasons sur les liquides visqueux par des techniques expérimentales qui permettent d'atteindre d'autres zones de fréquences.

d) Dynamique moléculaire

Cette méthode d'étude des liquides n'apporte pas de résultats ni de valeurs numériques utilisables dans le cas des liquides visqueux mais nous avons choisi de l'exposer car elle semble donner un bon modèle de ce qui se passe.

La dynamique moléculaire consiste à simuler sur ordinateur un fluide. On considère n molécules (n de l'ordre de 500) enfermées dans une boîte et l'on calcule pas à pas le mouvement de chaque molécule en résolvant par ordinateur les équations de la mécanique.

Il est alors possible de calculer des grandeurs thermodynamiques comme la densité, la pression, la chaleur spécifique ou des quantités statiques comme la fonction de distribution en paire $g(r)$ (probabilité de trouver une molécule à la distance r d'une molécule placée à l'origine). Le calcul de ces quantités fait intervenir la moyenne sur toutes les molécules et la moyenne dans le temps de grandeurs qui ne dépendent que de l'instant considéré. C'est pourquoi on dit souvent que ces quantités font intervenir des moyennes à un temps.

(*) Des expériences de diffusion de la lumière [7] ont été faites dans le domaine où le temps de relaxation des réarrangements de structure est de l'ordre de grandeur de l'inverse de ck où c représente la vitesse du son et k le vecteur d'onde de diffusion. Nous citons ces travaux ici car les résultats obtenus correspondent au même domaine de fréquences et sont similaires à ceux obtenus par ultrasons.

Il est aussi possible de calculer des grandeurs dynamiques comme la fonction de corrélation des vitesses $\langle \vec{V}(0) \cdot \vec{V}(t) \rangle$ où $\vec{V}$ est la vitesse de la particule considérée et où $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble statistique faite ici sur toutes les particules du système.

Le calcul de ce type de quantité fait alors intervenir des moyennes à deux temps (puisque la grandeur qui intervient dépend de deux instants différents).

La mécanique statistique (cf I-C) permet de relier les coefficients de transport à des quantités de ce type par l'intermédiaire de formules de type Green Kubo. Par exemple le coefficient de diffusion est relié à la fonction de corrélation des vitesses :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{V}(0) \cdot \vec{V}(t) \rangle dt$$

De même la viscosité longitudinale est reliée à la fonction de corrélation du tenseur des contraintes microscopiques :

$$\eta_L = \frac{\rho_0}{3k_B T_0} \int_0^\infty \langle \sigma_{zz}(0) \cdot \sigma_{zz}(t) \rangle dt$$

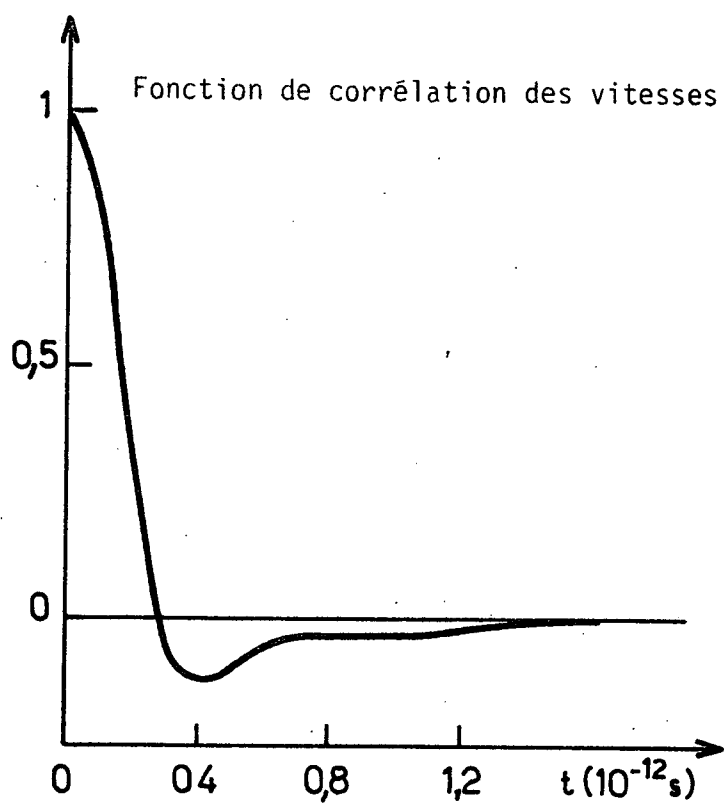
où η_L est la viscosité longitudinale macroscopique, ρ_0 et T_0 la densité et la température, k_B la constante de Boltzmann. Nous pouvons écrire une composante xy du tenseur des contraintes sous la forme :

$$\sigma_{xy} = \sum_{j=1}^n \left\{ m v_j^x v_j^y - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \frac{\partial \phi(\vec{r}_{kj})}{\partial \vec{r}_j} \cdot \vec{r}_{kj} \cdot \frac{1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{kj}}}{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{kj}} \right\} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

où $\vec{r}_j$ est la position de la particule j , $\vec{r}_{kj}$ valant $\vec{r}_k - \vec{r}_j$, et où ϕ est le potentiel interatomique.

La dynamique moléculaire permet de calculer la dépendance temporelle de ce type de fonctions de corrélation et donc les coefficients de transport.

Cette méthode a d'abord été appliquée à des atomes comme l'Argon [18] puis à des molécules comme l'eau [19]. Les calculs dans le cas de molécules sont plus compliqués : le potentiel intermoléculaire n'a plus une symétrie sphérique, il existe plusieurs distributions en paires (par exemple dans le cas de l'eau on pourra considérer les paires OO, OH ou HH, ou des centres de gravité). Pour des molécules plus grosses comme la glycérine les difficultés deviennent considérables surtout si l'on veut



Intégrants de Kubo Green de

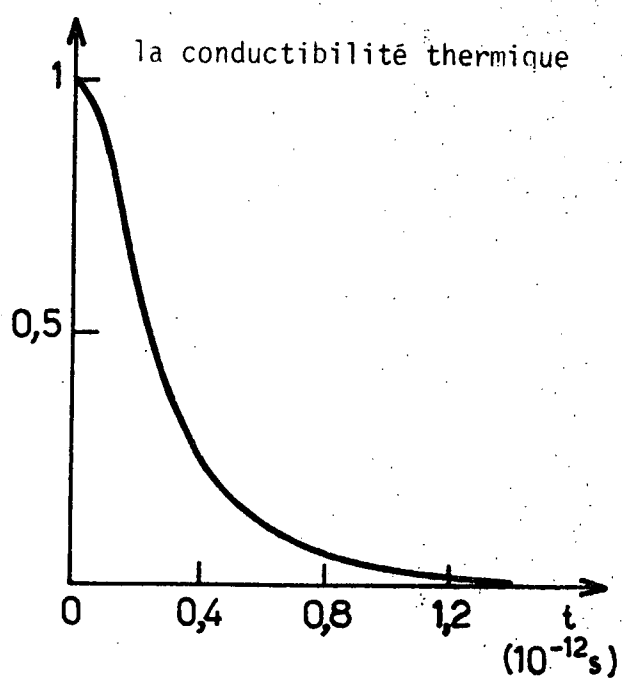
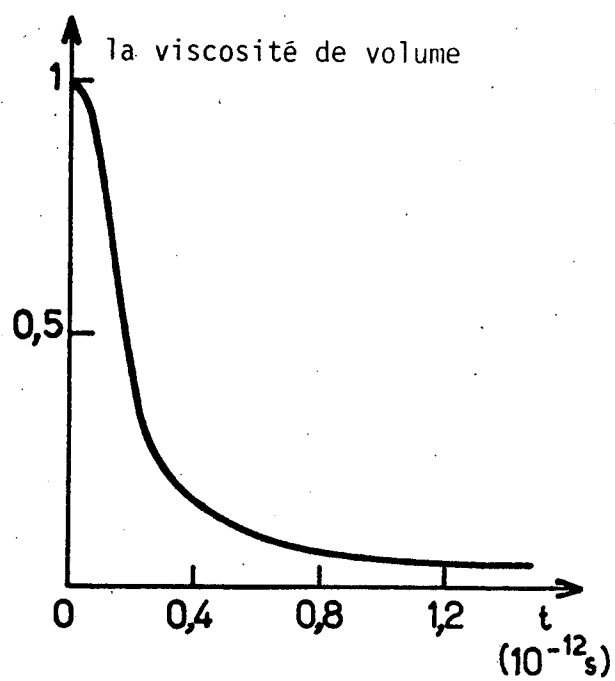


Figure I-5

étudier des moyennes à deux temps. Il faudrait alors un nombre de pas d'itération des équations gigantesque. Malgré cette limitation les méthodes de dynamique moléculaire contribuent pour une large part à la compréhension des liquides. Même dans le cas simple de fluides composés d'atomes les calculs ont montré très clairement l'existence d'effets collectifs.

Dans le cas de l'Argon, Rahman [18] a trouvé que l'identité des atomes les plus proches voisins d'un atome considéré n'est pas perdue au bout de $2,5 \times 10^{-12}$ sec.

L'étude de la fonction de corrélation des vitesses est particulièrement intéressante. Comme le montre la figure I-5 pour de l'Argon [10] après une décroissance très rapide sur une durée de l'ordre du temps de collision on observe une contribution négative très lente.

Le signe de cette deuxième contribution (souvent appelée longue queue) est soit positif soit négatif suivant la valeur de la densité. Alder et coauteur [20] ont proposé, compte tenu du grand nombre de particules mises en jeu, de décrire ce processus de manière hydrodynamique. Leur modèle suggère que le mouvement de la particule crée un courant ou une vorticité qui réagira de manière retardée en poussant la particule (cf figure I-5). A faible densité la contribution de la longue queue sera positive comme on l'a observé [21]. A forte densité la vitesse de la particule est presque tout de suite inversée et le courant aura tendance à freiner la particule, ce qui explique la contribution négative observée.

Ceci montre l'importance des effets collectifs même dans un fluide simple comme l'Argon. La fonction de corélation des vitesses calculée dans l'eau présente aussi une longue queue. Pour certaines valeurs de la densité et de la température la fonction de corélation des vitesses comporte même plusieurs oscillations.

Le même type d'étude peut être fait sur les fonctions de corélation qui interviennent dans le calcul de la viscosité et de la conductibilité thermique.

Comme le montre la figure I-5, l'intégral de Green Kubo correspondant à la viscosité présente très nettement une longue queue. La fonction de corélation intervenant dans la conductibilité thermique semble avoir un comportement un peu diff rent puisqu'il apparait une seule décroissance mais qui est beaucoup plus longue que le temps de collision (cf figure I-5).

Ceci montre ici aussi l'influence très importante des effets collectifs. L'origine physique de la longue queue observée dans la fonction de corélation intervenant dans le calcul de la viscosité est certainement la même que pour celle de la fonction de corélation des vitesses. Les processus intervenant dans la conduction de la chaleur étant tout à fait différents, l'origine physique

de la dépendance temporelle de l'intégrant correspondant à la conductibilité thermique n'est pas aussi claire.

L'intérêt fondamental des intégrants de Kubo Green est que, pour une expérience dont le temps caractéristique n'est pas grand devant le temps d'évolution de ces intégrants, les coefficients de transport : viscosité, conductibilité thermique, qui interviendront n'auront pas leurs valeurs habituelles.

C'est-à-dire que dans l'interprétation d'une expérience de ce type, la dépendance temporelle de l'intégrant de Kubo Green interviendra et pas seulement son intégrale de zéro à l'infini.

Ceci constitue la base de l'hydrodynamique généralisée où l'on relie les fonctions mémoires (comme $\psi(t)$ décrivant la dépendance temporelle du module) aux intégrants de Kubo Green en utilisant le deuxième théorème de fluctuation dissipation (cf I C).

Ce bref aperçu des résultats obtenus en dynamique moléculaire montre combien les effets collectifs jouent un rôle fondamental dans les propriétés hydrodynamiques.

Ces travaux nous serviront de guide dans le choix d'un modèle phénoménologique que nous avons développé en vue de rendre compte à la fois des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la glycérine et des résultats des autres types de mesures présentés plus haut (ultrasons, calorimétrie).

B - Les méthodes de diffusion de la lumière.

Nous allons maintenant donner des généralités sur les méthodes expérimentales que nous avons utilisées, en vue de déterminer quelles sont les propriétés du liquide qui jouent un rôle prépondérant pour notre étude.

La diffusion de la lumière permet d'observer de très faibles variations locales de la densité d'un fluide. Nous avons utilisé deux types de méthodes : la diffusion spontanée et la diffusion Rayleigh forcée.

La lumière diffusée spontanément reflète l'amplitude et l'évolution temporelle des fluctuations de densité au sein du fluide en l'absence de perturbation extérieure.

La méthode Rayleigh forcée permet d'étudier la réponse de la densité à une perturbation de la température du fluide.

Nous décrivons dans une première partie le principe de base de ces méthodes expérimentales et nous y donnons quelques idées générales sur la détection du champ électrique diffusé. Nous exposerons dans une deuxième partie l'origine physique de ce champ.

1) Principe

Un milieu homogène ne diffuse la lumière que dans la direction du faisceau incident. Ce sont les inhomogénéités de la constante diélectrique qui sont à l'origine de la diffusion dans toutes les directions [22] (*).

La valeur locale de la constante diélectrique peut se décomposer en deux termes :

- la valeur moyenne ϵ_0 qui est scalaire à cause de l'isotropie du fluide
- l'écart $\epsilon(\vec{r}, t)$ à cette valeur qui est toujours faible dans nos expériences.

Nous ne considérerons ici que la partie scalaire de l'écart $\epsilon(\vec{r}, t)$. Tout ce qui concerne la partie non diagonale est exposé au paragraphe III B 1.

a) Etude du champ électrique diffusé :

Décomposons $\epsilon(\vec{r}, t)$ en ondes planes. Nous noterons de manière générale :

$$x(\vec{k}, t) = \int_{\text{tout l'espace}} x(\vec{r}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

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

Chaque composante de Fourier $\epsilon(\vec{k}, t)$ représente un réseau de constante diélectrique. Les plans de ce réseau sont perpendiculaires à $\vec{k}$ et équidistants de $\frac{2\pi}{k}$ comme le montre la figure de la page suivante.

(*) L'utilisation de la constante diélectrique pour décrire le fluide sera explicitée au paragraphe I B 2

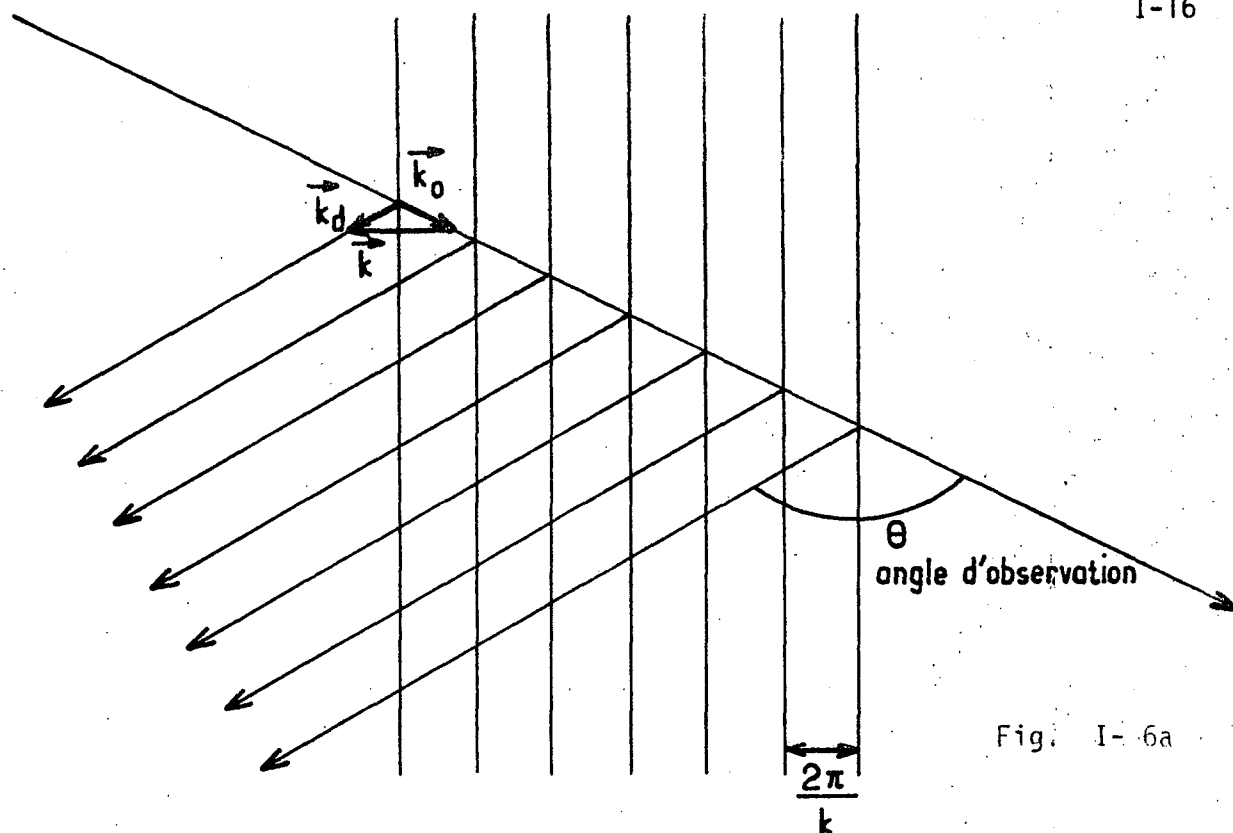


Fig. I- 6a

Eclairons le milieu par une onde plane monochromatique. Le champ électrique incident s'écrira :

$$\vec{E}_{inc} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)}$$

où $\vec{k}_0$ est le vecteur d'onde incident $|\vec{k}_0| = k_0 = \frac{n_\ell \omega_0}{c_\ell}$

ω_0 la pulsation

c_ℓ la vitesse de la lumière dans le vide

n_ℓ l'indice du milieu

Chaque réseau de constante diélectrique $\epsilon(\vec{k}, t)$ diffracte la lumière. Dans une expérience de diffusion de la lumière (spontanée ou Rayleigh forcée) l'amplitude des réseaux est très faible et seule la lumière qui vérifie les conditions de Bragg (*) [23] a une contribution non négligeable.

Le vecteur d'onde satisfait alors à la relation (cf figure

I-6b)

$$\vec{k}_d = \vec{k}_0 + \vec{k}$$

où $\vec{k}_d$ est le vecteur d'onde de la lumière diffusée.

Le champ électrique dans la direction de polarisation est proportionnel à $\epsilon(\vec{k}, t) e^{-i\omega_0 t}$.

Au point P (cf figure I-6b) situé à la distance R du volume diffusant (R est supposé très supérieur aux dimensions de celui-ci) la constante de

(*) Compte tenu de la faiblesse des amplitudes des réseaux considérés, seule l'intensité recueillie dans le premier ordre du réseau ne sera pas négligeable.

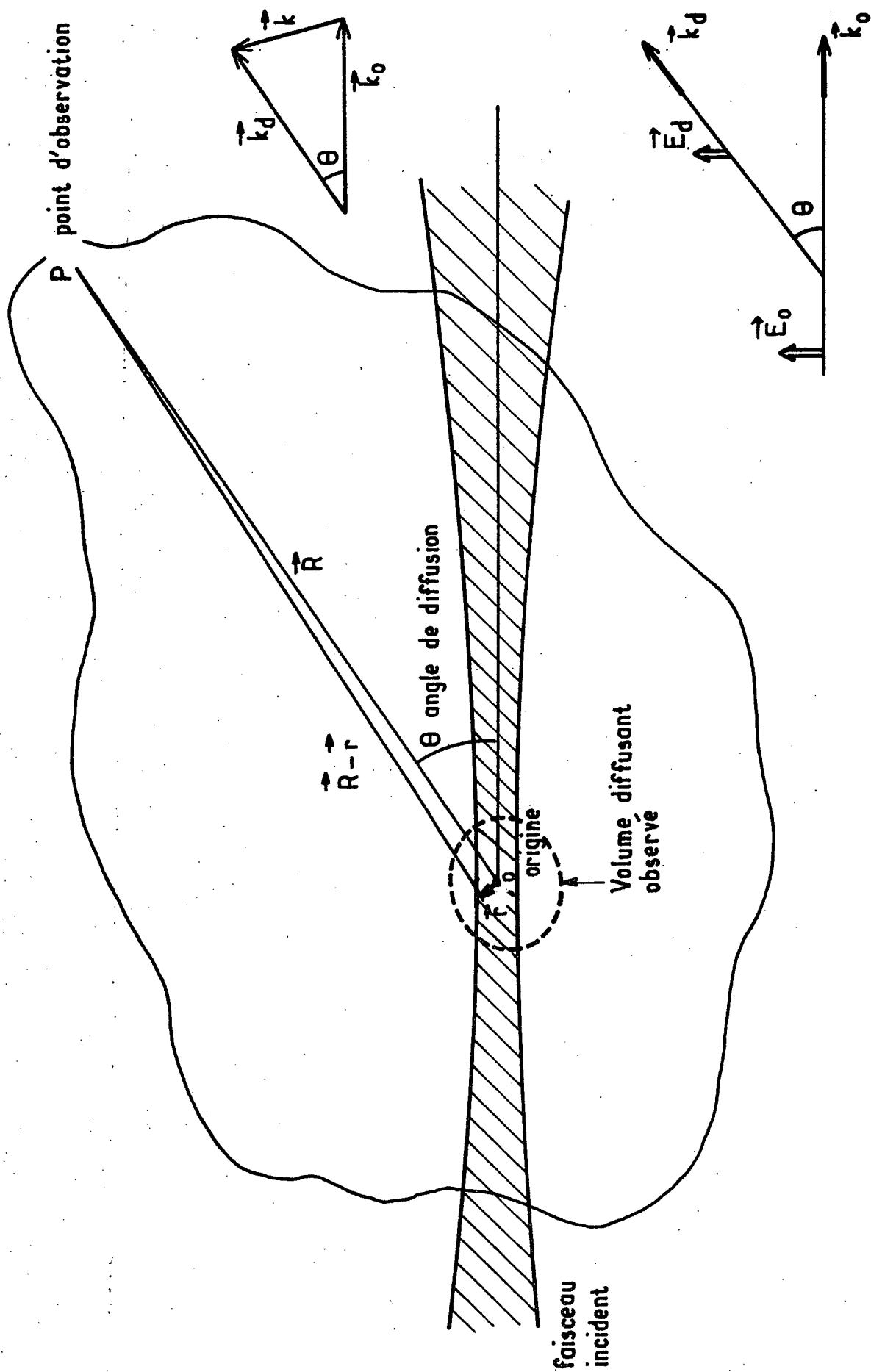


Fig I-6b

proportionnalité vaut [22] .

$$\frac{\vec{R} \wedge (\vec{R} \wedge \vec{E}_0)}{4\pi\epsilon_0 R^3} e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{R}} k_d^2$$

Cette formule montre que l'intensité diffusée (pour la partie scalaire des variations de constante diélectrique) n'est différente de zéro que pour des conditions de géométrie et polarisation bien définies : la direction d'observation doit être située dans le plan perpendiculaire à $\vec{E}_0$ et le champ diffusé détecté avec une polarisation parallèle à $\vec{E}_0$ (cf figure I-6b).

Etudions maintenant l'influence de l'évolution temporelle du réseau $\epsilon(\vec{k}, t)$.

- Si le réseau n'évolue pas dans le temps, la lumière diffractée a la même pulsation ω_0 que la lumière incidente et son spectre est identique : une raie fine centrée en ω_0 . La diffusion est élastique. Notons que les modules des vecteurs d'onde incident et diffusé sont alors égaux :

$$k_d = k_0$$

Soit θ l'angle entre la direction incidente et la direction de diffraction ou encore angle d'observation; nous avons la relation :

$$k = 2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}$$

- Si le réseau s'atténue sur place avec une constante de temps égale à τ nous aurons :

$$\epsilon(\vec{k}, t) = \epsilon(\vec{k}, 0) e^{-t/\tau}$$

Cela se traduit par un élargissement de la raie observée.

- Si le réseau se déplace sans s'atténuer nous pouvons écrire :

$$\epsilon(\vec{k}, t) = \epsilon(\vec{k}, 0) e^{i\vec{k} \cdot \vec{v}t}$$

La pulsation diffractée, et par suite la raie observée, est déplacée de $\vec{k} \cdot \vec{v}$ par rapport à la pulsation incidente ; il y a effet Doppler .

Soulignons que l'évolution temporelle de $\epsilon(\vec{k}, t)$ est très lente par rapport à la période des ondes lumineuses (d'un facteur supérieur à 10^5). La diffusion est quasiélastique et la relation $k_d = k_0$ reste valable.

En diffusion spontanée l'agitation thermique excite en permanence au sein du fluide un grand nombre de réseaux dont l'amplitude est très faible.

Le milieu étant éclairé par une onde plane monochromatique le choix de l'angle d'observation sélectionne la composante de Fourier de la constante diélectrique dont le vecteur d'onde satisfait à la relation : $k = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$ et l'analyse du champ électrique diffusé permet d'en étudier l'évolution temporelle.

En diffusion Rayleigh forcée la géométrie du réseau est imposée de l'extérieur et le faisceau incident et l'angle d'observation doivent être ajustés pour satisfaire au mieux la condition de Bragg.

Le domaine de vecteurs d'onde accessibles est indiqué ci-dessous :

θ en °	k en m^{-1}
36"	$2,25 \times 10^4$
1°	$2,25 \times 10^6$
90°	$2,69 \times 10^8$
175°	$3,81 \times 10^8$

Ce tableau est donné pour une longueur d'onde incidente de $4880 \text{ \AA}$, un milieu d'indice 1,48 et un angle d'observation θ mesuré dans le vide.

b) Notion d'angle solide de cohérence :

Lorsque le réseau considéré n'est plus infini ou n'est plus éclairé par une onde plane, la figure de diffraction est modifiée. La lumière est diffractée dans un angle solide non nul autour de la direction de Bragg. Cet ensemble de directions est appelé angle solide de cohérence.

Dans le calcul du champ diffusé, la constante diélectrique $\epsilon(\vec{k}, t)$ sera remplacée par la fonction $\tilde{\epsilon}(\vec{k}, t)$:

$$\tilde{\epsilon}(\vec{k}, t) = \int_{\text{tout l'espace}} d^3\vec{r} \mathcal{F}(\vec{r}) \epsilon(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

où $\mathcal{F}(\vec{r})$ traduira soit que l'onde incidente n'est pas plane soit que le volume éclairé n'est pas illimité.

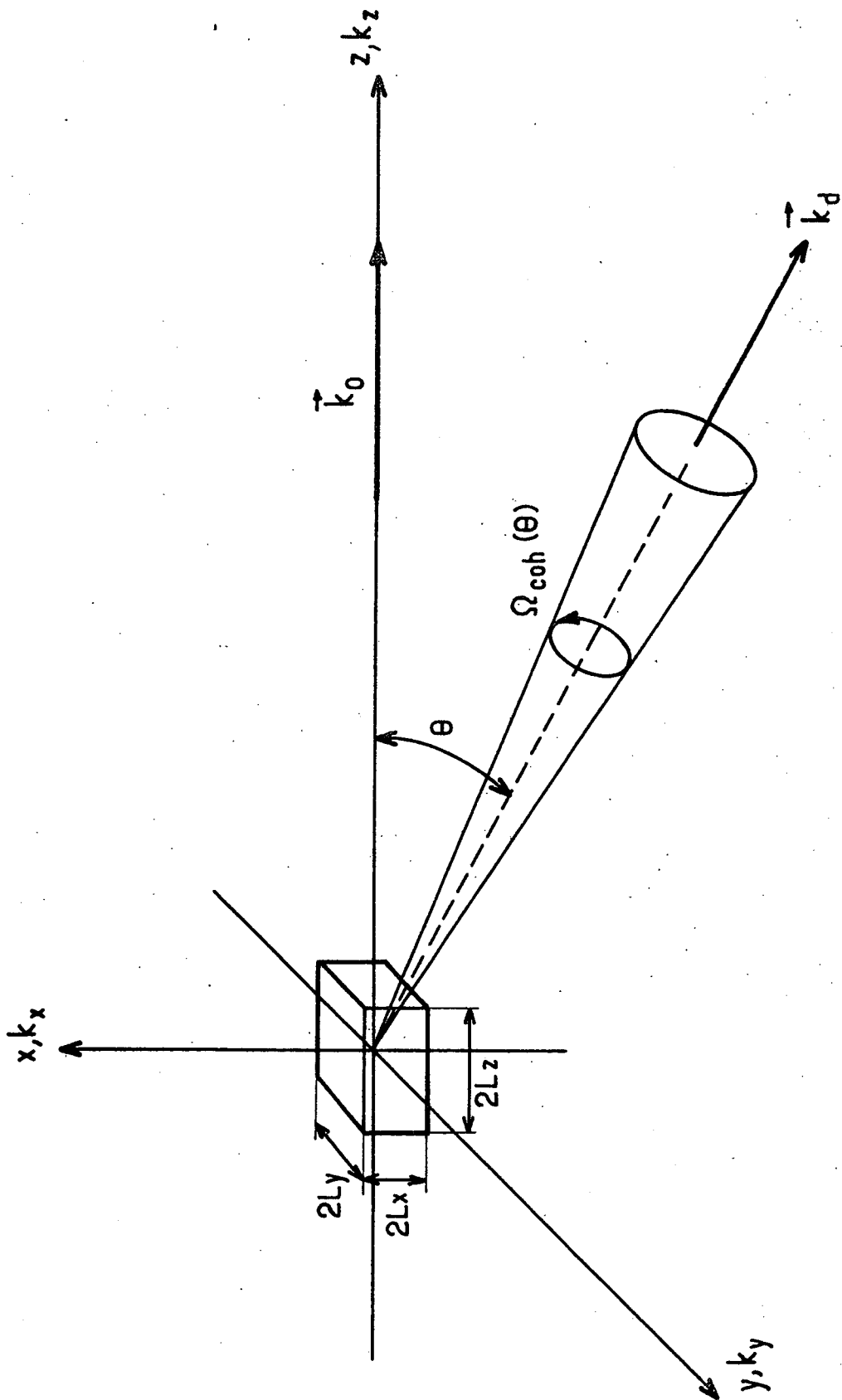


Figure I-7

Dans le cas d'une onde plane et d'un volume diffusant parallélépipédique de cotés $2L_x$, $2L_y$, $2L_z$, représenté sur la figure I-7, la fonction $\mathcal{F}(\vec{r})$ vaudra 1 à l'intérieur du volume de diffusion et sera nulle à l'extérieur.

Par transformation de Fourier l'expression ci-dessus devient :

$$\tilde{\epsilon}(\vec{k}, t) = \int d^3\vec{q} \mathcal{F}(\vec{k}-\vec{q}) \epsilon(\vec{q}, t)$$

L'angle solide de cohérence est constitué par l'ensemble des directions pour lesquelles la fonction $\mathcal{F}(\vec{k}-\vec{q})$ n'est pas négligeable.

Dans le cas du parallélépipède précédent, la fonction $\mathcal{F}$ s'écrit dans le système de coordonnées de la figure I-7 :

$$\mathcal{F}(\vec{k}-\vec{q}) = \frac{\sin(k_x - q_x)L_x}{(k_x - q_x)L_x} \cdot \frac{\sin(k_y - q_y)L_y}{(k_y - q_y)L_y} \cdot \frac{\sin(k_z - q_z)L_z}{(k_z - q_z)L_z}$$

Cette fonction est maximale pour $q_x = k_x$, $q_y = k_y$, $q_z = k_z$ et prend des valeurs nettement différentes de zéro lorsque :

$$k_x - q_x \lesssim \frac{2\pi}{L_x} \quad k_y - q_y \lesssim \frac{2\pi}{L_y} \quad k_z - q_z \lesssim \frac{2\pi}{L_z}$$

Pour la diffusion dans une direction du plan y, z l'angle solide de cohérence vaut donc :

$$\Omega_{\text{coh}}(\theta) = \frac{\lambda^2}{L_x(L_z \sin \theta + L_y \cos \theta)}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le milieu.

Considérons le cas où l'onde incidente est un faisceau laser gaussien focalisé à l'origine et où le volume diffusant est limité par deux plans de cotes $-l$ et $+l$. Tout se passe approximativement [24] comme pour un parallélépipède de côtés :

$$2L_x = W_0, \quad 2L_y = W_0 \quad \text{et} \quad 2L_z = l$$

où W_0 représente la dimension transverse du faisceau laser.

L'angle solide de cohérence vaut alors :

$$\Omega_{\text{coh}}(\theta) = \frac{\lambda^2}{w_0(l \sin \theta + w_0 \cos \theta)}$$

Comme nous le verrons plus loin cette condition de cohérence est très importante pour la détection du champ diffusé et impose un certain nombre de contraintes expérimentales.

c) Détection du champ électrique diffusé :

L'analyse du champ électrique recueilli dépend du domaine de fréquences étudié et de la nature spontanée ou stimulée du champ diffusé.

• Aux hautes fréquences ($\omega > 10\text{MHz}$), en diffusion de la lumière spontanée, l'analyse spectrale est effectuée à l'aide d'un interféromètre Fabry-Pérot.

L'intensité $I(\omega)$ recueillie par le photomultiplicateur lors du balayage de l'interféromètre est le produit de convolution de l'intensité spectrale diffusée et de la fonction d'appareil du Fabry-Pérot.

L'intensité spectrale est reliée simplement à la fonction de corrélation du champ électrique diffusé. Notons $g_1(t)$ la fonction de corrélation du champ d'ordre 1 normalisée :

$$g_1(t) = \frac{\langle E_d(t) E_d^*(0) \rangle}{\langle E_d(0) E_d^*(0) \rangle}$$

Les $\langle \dots \rangle$ représentent une moyenne d'ensemble statistique (*).

Le théorème de Wiener Kintchine s'exprime sous la forme [25] :

$$I_d(\omega) = I_d(0) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(t) e^{i\omega t} dt$$

(*) Les processus que nous étudions étant stationnaires, il y a statistiquement équivalence entre une moyenne d'ensemble et une moyenne temporelle.

Connaissant la fonction d'appareil il est donc possible de mesurer l'intensité spectrale et $g_1(t)$.

● A basse fréquence (pour $\omega < 10$ MHz), en diffusion de la lumière spontanée, la méthode de battements de photons (ou de corrélation) permet aussi de mesurer $g_1(t)$.

La lumière est recueillie directement par le photomultiplicateur qui délivre un signal proportionnel à l'intensité lumineuse :

$$I(t) = |E(t)|^2$$

Nous avons utilisé deux modes de détection : homodyne et hétérodyne.

La détection est homodyne lorsque le champ électrique recueilli dans l'angle solide d'observation est uniquement diffusé par le milieu.

La fonction de corrélation du signal délivré par le photomultiplicateur vaut alors :

$$C(t) = \langle I_d(t) I_d(0) \rangle = \langle I_d \rangle^2 g_2(t)$$

où $g_2(t)$ représente la fonction de corrélation d'ordre 2 normalisée du champ électrique :

$$g_2(t) = \frac{\langle E_d(t) E_d^*(t) E_d(0) E_d^*(0) \rangle}{(\langle E_d(0) E_d^*(0) \rangle)^2}$$

Dans le cas des expériences de diffusion spontanée que nous avons faites, la lumière est diffractée par un grand nombre de fluctuations indépendantes. Le champ électrique obéit alors à une statistique gaussienne et la fonction de corrélation d'ordre 2 est reliée simplement à la fonction de corrélation d'ordre 1 par la relation de Siegert [26] :

$$g_2(t) = 1 + |g_1(t)|^2$$

Donc en homodyne la fonction de corrélation du signal délivré par le photomultiplicateur vaut :

$$C(t) = \langle I_d(0)^2 \rangle (1 + |g_1(t)|^2)$$

Lorsque le champ électrique recueilli est la somme du champ diffusé et du champ d'un oscillateur local, la détection est hétérodyne .

L'intensité mesurée par le photomultiplicateur vaut :

$$I(t) = |E_{OL}(t) + E_d(t)|^2$$

Ceci n'étant valable que si les champs sont spatialement cohérents.

Pour un oscillateur local parfait l'intensité du champ est une constante :

$$|E_{OL}(t)|^2 = I_{OL}$$

La fonction de corrélation du signal délivré par le photomultiplicateur comporte 16 termes dont 10 sont nuls par raison de symétrie. Pour un oscillateur local parfait nous pourrions écrire :

$$C(t) = \langle I(t) I(0) \rangle$$

$$C(t) = I_{OL}^2 \delta(t) + 2I_{OL} \langle I_d \rangle \text{Re}(g_1(t)) + \langle I_d \rangle^2 g_2(t)$$

Si l'intensité de l'oscillateur local est très grande devant l'intensité diffusée, $C(t)$ est proportionnel à $\text{Re}(g_1(t))$ à une constante additive près.

L'ensemble de ces méthodes de détection permet en diffusion spontanée d'explorer un domaine de temps de 10^{-9} sec à 1 sec.

• En diffusion Rayleigh forcée le champ électrique recueilli directement par le photomultiplicateur est analysé temporellement de manière synchrone avec la perturbation du milieu.

La détection pourra être soit hétérodyne soit homodyne. Le signal délivré par le photomultiplicateur sera alors proportionnel soit à la partie réelle du champ électrique diffusé, (à une constante additive près), soit au carré du module du champ.

Nous avons travaillé dans un domaine de temps de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-1} sec.

L'ensemble des techniques de diffusion de la lumière permet donc d'atteindre un très vaste domaine de temps. Les zones de fréquences et de vecteurs d'onde que nous avons explorées sont schématisées sur le diagramme suivant :

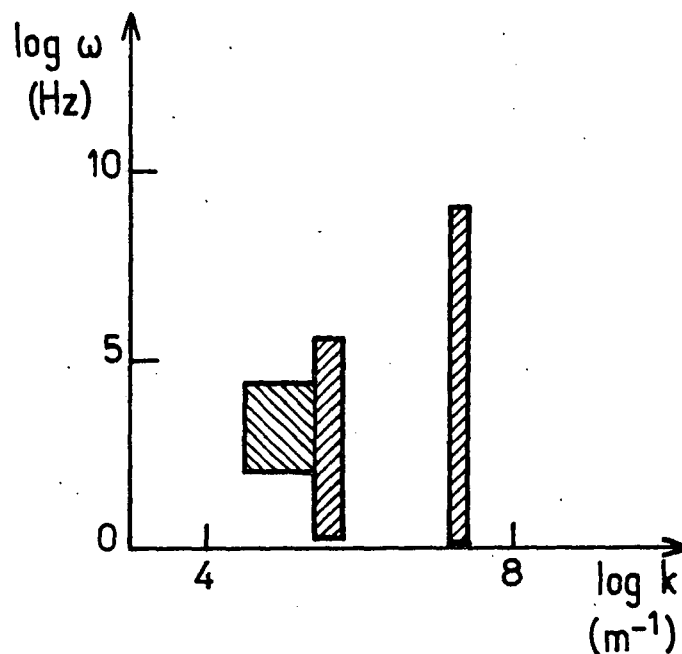


Figure I-8

2) Origine des variations de la constante diélectrique.

Les inhomogénéités de constante diélectrique n'ont pas la même origine en diffusion spontanée et en diffusion Rayleigh forcée. Avant de passer à l'étude proprement dite de ces deux méthodes nous justifierons notre description du fluide en terme de constante diélectrique, quantité moyennée sur les contributions moléculaires.

a) Description locale du fluide.

Si l'on voulait utiliser une description du fluide à l'échelle moléculaire il faudrait considérer l'ensemble $\vec{\alpha}_j(\vec{r}_j, t)$ des tenseurs de polarisabilité de chaque molécule j . Connaissant le champ local $\vec{E}_{loc}(\vec{r}, t)$ on pourrait alors calculer la densité de polarisation :

$$\vec{p}(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^n \vec{\alpha}_j(\vec{r}_j, t) \vec{E}_{loc}(\vec{r}, t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Plaçant cette polarisation comme terme source dans les équations de Maxwell il serait alors possible de calculer le champ diffusé en résolvant ces équations par itération. Il s'agit d'un programme très ambitieux qui n'a été que partiellement résolu.

Nous nous contenterons ici de faire les approximations les plus couramment employées [27] qui sont valables lorsque l'on se limite à l'étude de la dépendance basse fréquence des fonctions de corrélation $g_1(t)$ et $g_2(t)$ introduites plus haut.

On suppose que :

- Le champ local est proportionnel au champ incident
- Les termes obtenus par itération des équations de Maxwell interviennent par un facteur de proportionnalité dans l'expression du champ diffusé. Ils apportent de plus des contributions de temps de corrélation très court ($\sim 10^{-13}$ sec. : durée d'une collision) que nous négligerons ici.
- On peut considérer tous les mouvements internes des molécules (rotation-vibration) comme étant statistiquement indépendants des mouvements des centres de gravité.

En utilisant ces hypothèses on trouve que :

$$\vec{E}_{\text{diff}} \propto \int \sum_{j=1}^n \vec{\alpha}_j(\vec{r}_j, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

Nous pouvons décomposer le tenseur $\vec{\alpha}_j$ en deux termes :

$$\vec{\alpha}_j = \alpha_j^{(0)} T_0^{(0)} + \alpha_j^{(2)} T_0^{(2)}$$

où $T_0^{(0)}$ et $T_0^{(2)}$ représentent les tenseurs irréductibles d'ordre 0 et 2,

$\alpha_j^{(0)}$ est la polarisabilité moyenne d'une molécule et $\alpha_j^{(2)}$ la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité.

Si l'on suppose que $\alpha_j^{(0)}$ a la même valeur pour toutes les molécules nous pourrions écrire pour la composante polarisée :

$$\vec{E}_{\text{diff}} \propto \alpha^{(0)} \vec{E}_{\text{inc}} \int \sum_{j=1}^n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) d\vec{r}$$

Cette expression fait intervenir la transformée de Fourier de la quantité :

$$\sum_{j=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Compte tenu du fait qu'un grand nombre de molécules intervient ($n \gg 1$) et que les temps considérés ici sont grands devant le temps de collision, nous pourrions admettre que dans un élément de volume contenant n molécules mais étant très petit devant la longueur d'onde (de l'ordre de $1/k$), le fluide a atteint un équilibre local. La quantité ci-dessus peut alors être identifiée à la densité locale.

Nous noterons :

ρ_0 la valeur d'équilibre global du fluide ou valeur moyenne sur l'ensemble du fluide

et $\rho_0 + \rho(\vec{r}, t)$ la valeur d'équilibre local.

Nous pourrions donc écrire :

$$\vec{E}_{\text{diff}} \propto \alpha^{(0)} \vec{E}_{\text{inc}} \int (\rho_0 + \rho(\vec{r}, t)) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Les approximations précédentes conduisent donc à une expression du champ diffusé (en dehors de la direction incidente) proportionnelle à la transformée de Fourier $\rho(\vec{k}, t)$ de la quantité $\rho(\vec{r}, t)$. La valeur de ce champ ne diffère donc de zéro que si la densité présente localement un écart par rapport à sa valeur d'équilibre. Ceci montre l'importance des fluctuations de densité dans l'interprétation de nos expériences.

Les mêmes approximations conduisent à l'expression de la variation de polarisation en utilisant la constante diélectrique :

$$\vec{p}(\vec{r}, t) \propto \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \rho(\vec{r}, t) \vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r}, t)$$

Cette dernière relation suggère de tenir compte d'autres possibilités de variation de la constante diélectrique $\epsilon(r, t)$ (par exemple en fonction de la température si $\alpha^{(0)}$ dépend des nombres quantiques vibrationnels de la molécule) en écrivant :

$$p(\vec{r}, t) \propto \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \rho(\vec{r}, t) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho T(\vec{r}, t) \right] \vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r}, t)$$

où $T(r, t)$ représente l'écart de température entre la valeur locale et la valeur moyenne.

Cependant pour la plupart des fluides $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho$ est négligeable devant $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T$.

Un exemple dans lequel on ne tient pas seulement compte de la dépendance en $\rho(\vec{r}, t)$ de la constante diélectrique sera exposé au paragraphe II C.

Nous voyons donc que, compte tenu des échelles de temps et de distance qui interviennent dans nos expériences, il est justifié de décrire le fluide par des grandeurs d'équilibre local comme $\rho(\vec{r}, t)$, $\epsilon(\vec{r}, t)$, etc.

Examinons maintenant l'origine des variations de densité dans les deux modes de diffusion de la lumière que nous avons utilisés.

b) Diffusion spontanée de la lumière :

Dans le cas des expériences de diffusion spontanée c'est l'agitation thermique qui est responsable des fluctuations des grandeurs thermodynamiques du fluide.

Les propriétés moyennes (propriétés à 1 temps) de ces fluctuations peuvent être calculées en thermodynamique statistique. On trouve que la probabilité d'avoir une fluctuation de densité ρ et de température T dans un petit élément de volume V est donnée par [25](*) :

$$P(\rho, T) \propto e^{-\frac{1}{k_B T_0} \left[\frac{C_V}{2T_0} T^2 + \frac{V}{2\rho_0^2 \chi_T} \rho^2 \right]}$$

où C_V est la chaleur spécifique à volume constant et χ_T le coefficient de compressibilité isotherme .

Ceci montre d'une part que la valeur moyenne $\langle \rho T \rangle$ est nulle c'est-à-dire que les fluctuations de densité et de température sont statistiquement indépendantes, et montre d'autre part que ρ a une distribution gaussienne ce qui justifie l'usage de la relation de Siegert (I B 1).

Soulignons que l'expression de $P(\rho, t)$ est valable pour des éléments de volume V très petit (très inférieur à $\frac{1}{k}$ dans le cas de fluides loin du point critique) la seule hypothèse intervenant étant l'existence d'un équilibre local.

Le fluide étant homogène pour les valeurs moyennes on peut montrer [24] que les composantes de Fourier des fluctuations correspondant à des vecteurs d'onde différents sont statistiquement indépendantes.

Cette remarque est importante car le volume observé n'étant pas infini elle implique que la lumière recueillie dans deux directions différentes

(*) La généralisation d'un calcul de ce type à un système à plus de deux variables thermodynamiques est donnée au paragraphe II C 3 .

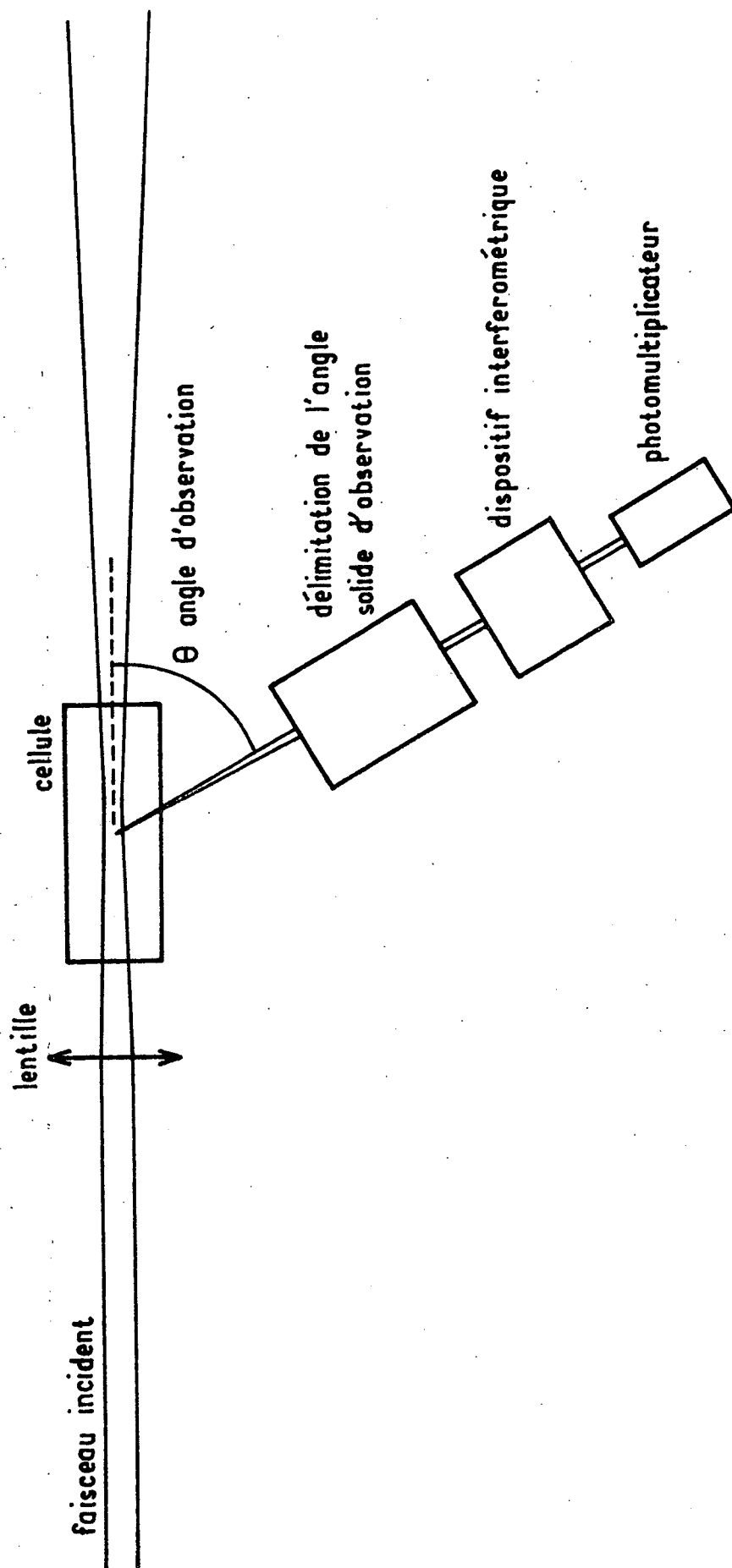


Schéma d'un montage de diffusion de la lumière spontanée

Fig I-9

sera incohérente (spatialement et dans le temps) sauf si ces directions sont situées dans le même angle solide de cohérence.

L'intérêt des expériences de diffusion spontanée est que l'agitation thermique excite de manière non sélective toutes les fluctuations si bien qu'on aura la possibilité de faire des mesures sur tout le domaine de modes dont le vecteur d'onde est défini par la condition de Bragg $k = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$ avec $0^\circ < \theta < 180^\circ$

Le schéma du principe d'une expérience de diffusion spontanée est représenté à la figure I-9.

La diffusion de la lumière spontanée permet donc d'étudier la fonction de corrélation des fluctuations de densité pour des vecteurs d'onde compris entre $2,4 \cdot 10^7$ et $2 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ dans un domaine de temps de 10^{-9} à 1 sec.

c) Diffusion de la lumière Rayleigh forcée.

Cette technique a été utilisée pour la première fois par Pohl et coauteur [28] et par Eichler et coauteur [29].

Un réseau de température est créé à l'intérieur du fluide pendant un intervalle de temps très court. L'analyse de la lumière diffusée permet d'étudier l'évolution de la densité à la suite de cette perturbation.

La figure I-10 montre le schéma d'une expérience de diffusion Rayleigh forcée.

Le fluide est chauffé par absorption de lumière. Dans le cas d'un milieu transparent il est nécessaire de rajouter un colorant qui absorbe la lumière pour la longueur d'onde du laser de chauffage et qui est parfaitement transparent pour la longueur d'onde du laser d'analyse. Le réseau est formé par les interférences de deux faisceaux issus du laser de chauffage.

A l'instant initial le fluide est éclairé pendant un intervalle de temps très court par les faisceaux de chauffage. Le réseau de température ainsi créé relaxe vers sa valeur d'équilibre. Son évolution est observée en étudiant l'intensité du faisceau d'analyse diffusé à l'angle de Bragg.

Soulignons que la perturbation du système est très faible. La valeur maximale de l'écart en température (pour les expériences que nous avons

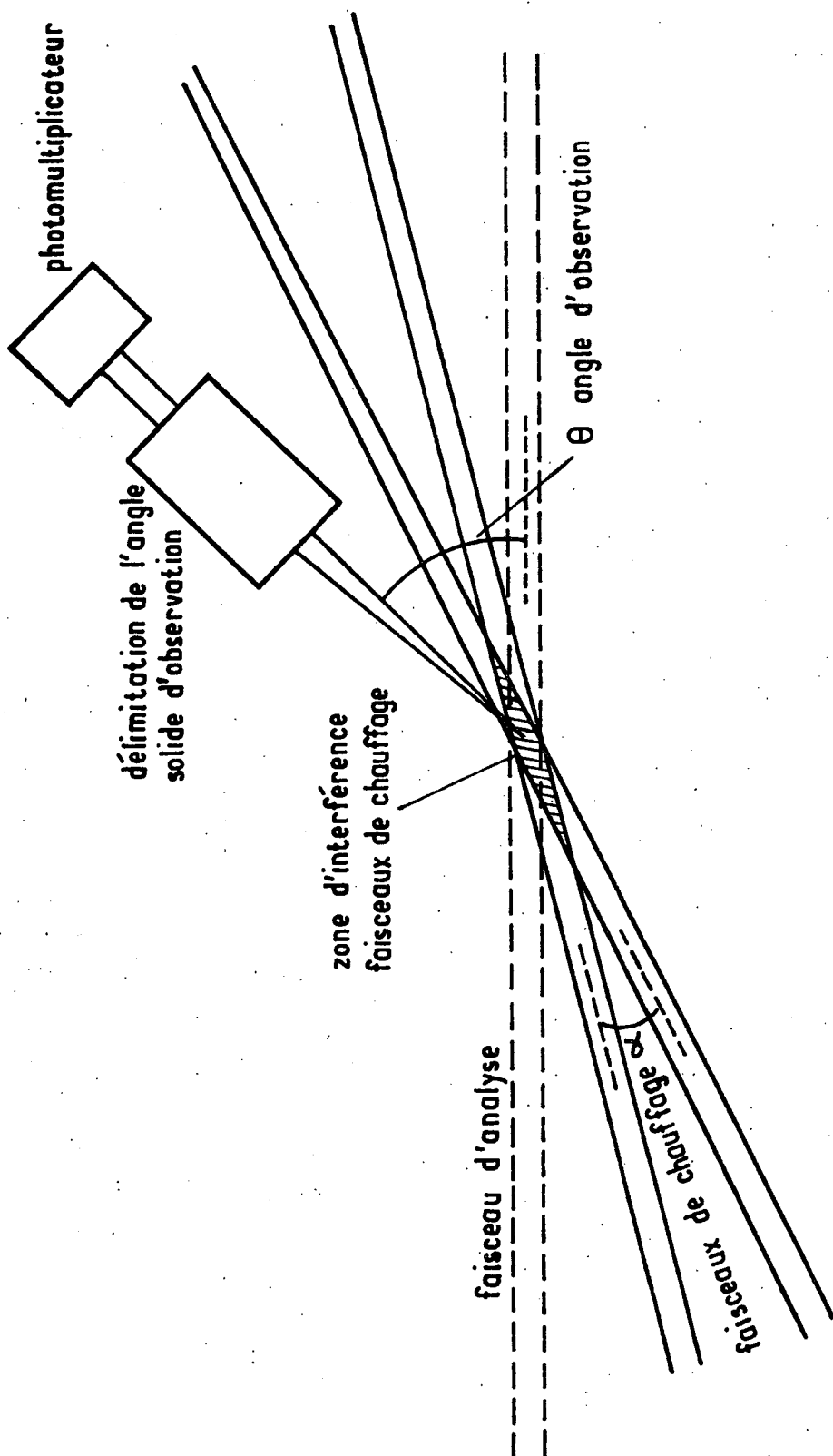


Schéma d'un montage de diffusion Rayleigh forcée

Fig. 1-10

faites) est de l'ordre de 10^{-3} degré, ce qui correspond à un gradient entre une zone chaude et une zone froide de l'ordre de : $0,1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. L'amplitude des fluctuations spontanées de température pour le même élément de volume vaut approximativement 10^{-9} degré.

Supposons l'impulsion de chauffage infiniment brève. A l'instant initial la densité est uniforme :

$$\rho(\vec{k}, t) = 0$$

Puis le système va évoluer. Examinons ce qui se passe dans le cas d'un fluide ne présentant pas de relaxation.

- Dans une première étape, sous l'influence du réseau de température vont apparaître des ondes sonores qui créeront une différence de densité entre les zones chaudes et les zones froides. Le temps caractéristique de cette étape est le temps de propagation du son sur une distance égale au pas du réseau ; sa valeur dans nos expériences sur la glycérine est de l'ordre de 10^{-7} sec.

L'amplitude du réseau de densité ainsi créé est alors égale à :

$$\rho(\vec{k}, t) = \frac{\rho_0 \alpha}{\gamma} T(\vec{k}, 0) \quad (*)$$

où α représente le coefficient d'expansion thermique et γ le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constant. Soit typiquement dans nos expériences une variation relative de densité égale à 10^{-6} .

- Dans une deuxième étape l'écart de densité relaxe vers l'équilibre par diffusion de la chaleur. La constante de temps est égale au temps de diffusion de la chaleur sur la valeur de l'interfrange, soit typiquement de l'ordre de 10^{-2} sec.

Dans le cas d'un fluide qui possède des propriétés relaxationnelles la description précédente peut être facilement généralisée et les phénomènes dépendront de l'ordre de grandeur du temps de relaxation par rapport aux temps caractéristiques introduits précédemment. Nous donnerons plus de détails dans la partie II.

(*) Cette formule sera justifiée au paragraphe I C 3.

En pratique l'impulsion de chauffage n'est pas infiniment courte mais possède une durée qui dans nos expériences est supérieure au temps caractéristique de la propagation des ondes sonores. Le signal observé est alors simplement la convolution (en temps) du signal représentant l'impulsion de chauffage et de la réponse à la perturbation infiniment courte envisagée ci-dessus.

L'analyse de la lumière diffusée à la suite de la création d'un réseau de température dans le fluide permet d'étudier $\rho(\vec{k}, t)$ connaissant $T(\vec{k}, 0)$, c'est-à-dire la fonction de corrélation croisée :

$$\langle \rho(\vec{k}, t) T(\vec{k}, 0) \rangle$$

La géométrie du réseau de température $T(\vec{k}, 0)$ est déterminée par les interférences des faisceaux de chauffage. Nous avons travaillé avec des interférences comprises entre 20 et 250 μm , ce qui correspond à des angles entre les faisceaux de chauffage variant de $1,9 \times 10^{-4}$ à $2,5 \times 10^{-3}$ rd. Les vecteurs d'onde de la lumière diffusée à l'angle de Bragg valent de $0,3 \times 10^5$ à 3×10^5 en m^{-1} . Le domaine des temps accessibles est très vaste (50 μsec à 1 sec) et peut être élargi suivant l'appareillage utilisé.

La diffusion Rayleigh forcée permet d'étudier la fonction de corrélation croisée $\langle \rho(\vec{k}, t) T(\vec{k}, 0) \rangle$ pour des vecteurs d'onde de $3 \cdot 10^5$ à $3 \cdot 10^4$ m^{-1} et dans un domaine de temps de 10^{-5} à 1 sec.

C - Mode de description d'un fluide

Comme nous l'avons vu précédemment la diffusion de la lumière est due aux variations locales de densité. En diffusion spontanée ces variations sont reliées aux fluctuations ; en diffusion Rayleigh forcée elles sont induites de l'extérieur.

D'après les ordres de grandeur que nous venons de donner, nous constatons que dans tous les cas le temps de collision moléculaire est beaucoup plus court que les temps caractéristiques étudiés ce qui justifie a posteriori la description locale que nous avons utilisée. Remarquons de plus que les écarts à

l'équilibre sont très faibles.

Nous devons donc nous poser la question suivante :
comment décrire dans un fluide l'évolution de petits écarts des variables locales et de leurs fluctuations ?

Nous donnerons dans une première partie quelques généralités sur les diverses solutions possibles. Dans une deuxième partie nous développerons les idées de base du formalisme de Mori [30][31] qui permet de justifier formellement le type d'analyse des propriétés de la lumière diffusée que nous utiliserons dans la troisième partie.

1) Généralités

Parmi les diverses descriptions de l'évolution des variables locales nous retiendrons seulement celles qui peuvent s'appliquer simplement à la diffusion de la lumière.

La première à avoir été utilisée est l'hypothèse de régression des fluctuations d'Onsager. Plus récemment les expériences de diffusion de la lumière ont été analysées à l'aide de l'approche de Langevin, et du formalisme de Mori que nous décrirons plus en détail au prochain paragraphe.

a) Hypothèse d'Onsager;

L'hypothèse d'Onsager consiste à admettre que les petits écarts à l'équilibre et les fonctions de corrélation des fluctuations suivent les mêmes lois d'évolution que les grandeurs macroscopiques [32].

Cela signifie que, par exemple, la fonction d'autocorrélation de la densité $\langle \rho(\vec{k}, t) \rho(\vec{k}, 0) \rangle$ aura la même dépendance temporelle que le produit $\rho(\vec{k}, t) \rho(\vec{k}, 0)$ où $\rho(\vec{k}, t)$ représente l'évolution du système à la suite d'une perturbation instantanée de la densité (uniquement) par rapport à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas d'un fluide simple le calcul de $\rho(\vec{k}, t)$ connaissant $\rho(\vec{k}, 0)$ peut être fait en utilisant les équations de l'hydrodynamique linéarisées (les variations envisagées étant faibles).

Dans le cas d'un mélange réactif il faudra ajouter les équations de transformation chimique.

En fait comme nous l'avons vu en dynamique moléculaire (I A 1), lorsque l'on considère des échelles de temps et de distances très petites par

rapport à celles accessibles dans les expériences macroscopiques le fluide présente un comportement qui s'écarte des lois de l'hydrodynamique.

Diverses théories ont été construites dans le but d'interpréter des expériences de ce type ; elles sont souvent appelées hydrodynamique généralisée. Parmi ces descriptions nous retiendrons essentiellement le formalisme de Mori qui s'applique particulièrement bien à l'analyse des expériences de diffusion de la lumière. L'idée de base de cette théorie est la justification et la généralisation de l'équation de Langevin que nous allons exposer maintenant.

b) L'équation de Langevin

L'analyse du mouvement brownien d'une grosse particule plongée dans un fluide n'est pas un problème simple. En effet la résolution des équations de la mécanique du système constitué par toutes les particules du fluide, d'une part fait intervenir des conditions initiales qui ne sont à priori pas connues, d'autre part comporte un grand nombre d'équations.

Soulignons que les solutions de ce système nous conduiraient à une connaissance très détaillée du milieu qui est en fait superflue pour résoudre le problème qui nous intéresse.

L'approche de Langevin consiste à remplacer cette description d'une très grande complexité par une équation phénoménologique décrivant le mouvement de la particule étudiée.

La force agissant sur la particule brownienne a été décomposée par Langevin en deux termes :

- d'une part une force proportionnelle à sa vitesse (cette force de friction résultant de l'effet moyen des collisions des particules du fluide sur la particule considérée)

- d'autre part une force dont l'amplitude et la direction varient très rapidement au cours du temps, appelée force aléatoire (cette force décrivant l'écart par rapport à l'effet moyen de chacune des collisions).

Il est clair que cette description sera d'autant meilleure que le temps pendant lequel on étudie le mouvement de la particule est grand devant le temps de collision. Soulignons que pour un temps infiniment long l'effet de la force aléatoire se moyenne et devient négligeable; on retrouve alors la loi de Stokes-Einstein qui correspond à la solution hydrodynamique du problème.

c) Généralisation de l'approche de Langevin au cas d'un fluide.

Examinons si le même type d'analyse peut être utilisé dans le cas d'un fluide simple.

L'évolution temporelle des positions et des vitesses des particules est très rapide devant l'échelle de temps caractéristique des expériences que nous envisageons. Aussi pouvons-nous nous demander s'il n'est pas possible de remplacer la description très détaillée obtenue (de manière hypothétique) en résolvant les équations de la mécanique par la connaissance d'un certain nombre de fonctions des positions et des vitesses des particules qui auraient la propriété caractéristique d'avoir une évolution lente (par rapport au temps collisionnel). Nous pourrions alors écrire pour ces quantités des équations phénoménologiques en suivant l'approche de Langevin.

En hydrodynamique classique il existe 3 quantités indépendantes dont l'évolution est lente (qui correspondent aux grandeurs conservatives c'est-à-dire conservées macroscopiquement) : la masse, le courant de masse et l'énergie.

Toute combinaison linéaire de ces quantités présentera aussi la même propriété caractéristique d'avoir une évolution lente, par exemple la densité, le courant de masse et la température.

Notons $X(t)$ le vecteur colonne qui représente les transformées de Fourier des écarts à l'équilibre de ces quantités :

$$X(t) = \begin{pmatrix} \rho(\vec{k}, t) \\ \vec{J}(\vec{k}, t) \\ T(\vec{k}, t) \end{pmatrix}$$

De manière analogue au cas de la particule brownienne nous considérerons de manière phénoménologique que la vitesse d'évolution de $X(t)$ sera déterminée par un terme de "friction" (proportionnel à $X(t)$ qui résulte de l'effet moyen des variations très rapides des positions et des vitesses) et par un terme aléatoire décrivant la différence par rapport à leur effet moyen de ces variations très rapides.

Nous pouvons alors écrire l'équation de Langevin sous la forme :

$$\frac{d}{dt} X(t) = -W X(t) + F(t)$$

où W est une matrice carrée (de dimension 5) et $F(t)$ le vecteur colonne force aléatoire.

La matrice W résultant d'un effet moyen sera analogue au coefficient de friction de la particule brownienne et indépendante du temps.

La force aléatoire décrivant l'écart de l'effet des variations des positions et des vitesses par rapport à leur effet moyen aura les propriétés suivantes :

- Sa valeur moyenne à chaque instant est nulle :

$$\langle F(t) \rangle = 0$$

Remarquons que la moyenne considérée ici $\langle \dots \rangle$ est une moyenne d'ensemble statistique; cependant le système étudié étant stationnaire cette moyenne est équivalente à une moyenne temporelle.

- La force aléatoire résultant des variations très rapides des positions et des vitesses des particules du fluide, sa fonction de corrélation sera nulle au bout d'un temps de l'ordre de quelques temps de collision. C'est-à-dire que, à l'échelle où nous étudions le fluide, nous aurons :

$$\langle F(0) F(t) \rangle = 2B \delta(t) \quad \text{où } B \text{ est une constante.}$$

- De plus il y a indépendance statistique entre la force aléatoire et la variable X prise à un instant donné :

$$\langle X(0) F(t) \rangle = 0$$

L'ensemble de ces propriétés nous permettra de résoudre l'équation de Langevin et de déterminer par exemple les fonctions de corrélation qui interviennent en diffusion de la lumière.

Soulignons que, pour des temps macroscopiques, l'effet de la force aléatoire devient négligeable et les termes de la matrice W s'identifient aux coefficients des équations de l'hydrodynamique.

Dans le cas par exemple où le fluide considéré est un mélange binaire il existe en hydrodynamique une variable lente supplémentaire (correspondant au fait qu'il existe une variable conservative de plus) : par exemple la différence des concentrations. Le vecteur $X(t)$ comprendra alors une dimension supplémentaire et il en sera de même de la matrice W et du vecteur $F(t)$.

D'une manière générale, comme le montre l'hydrodynamique, toutes les quantités conservatives ont la propriété d'avoir une évolution lente. Pour que la force aléatoire ne comporte pas de contribution à évolution lente (sa fonction de corrélation pouvant alors être considérée comme proportionnelle à une fonction $\delta(t)$)

il faudra donc que le vecteur $X(t)$ comporte toutes les variables conservatives .

Pour la plupart des fluides cette approche interprète bien les résultats obtenus en diffusion de la lumière. Cependant dans certains cas comme les gaz polyatomiques ou les liquides visqueux cette description n'est pas satisfaisante.

En particulier le temps de corrélation de la force aléatoire (bien que toutes les variables conservatives aient été retenues) n'est plus négligeable. Il est donc nécessaire pour pouvoir interpréter les résultats obtenus dans ces fluides d'améliorer l'approche de Langevin et c'est dans ce but qu'a été construit le formalisme de Mori qui en démontrant l'équation de Langevin permet de la généraliser de manière rigoureuse.

2) Formalisme de Mori

Le but de ce formalisme est de remplacer la description microscopique des trajectoires des particules du fluide par un ensemble d'équations exactes (ce ne seront plus des équations phénoménologiques comme dans l'approche de Langevin) qui nous permettront d'obtenir une description approchée du fluide selon l'échelle de temps considérée.

L'étude détaillée du fluide nécessite la connaissance à tout instant des positions et des quantités de mouvement de toutes les particules, soit pour un fluide de n molécules dont on ignore l'état interne, $6n$ variables.

La connaissance de ces $6n$ variables définit un point de l'espace des phases $Q(t)$ dont le mouvement (donné par les équations de la dynamique) est très rapide.

Au lieu d'étudier $Q(t)$ on préfère souvent considérer un ensemble complet de fonctions de $Q(t)$. La connaissance de leur dépendance temporelle est équivalente à la donnée de $Q(t)$.

La plupart de ces fonctions évoluent très rapidement avec un temps caractéristique de l'ordre du temps de collision. Cependant comme nous l'avons vu dans l'approche de Langevin il existe des fonctions qui possèdent une propriété fondamentale : leur temps d'évolution est très supérieur au temps de collision. C'est le cas en particulier de toutes les grandeurs conservatives .

Le principe de la méthode consiste à remplacer l'ensemble complet des fonctions permettant de suivre l'évolution du système dans l'espace des phases par r fonctions choisies.

Cette description du système, bien qu'incomplète, sera cependant suffisante lorsque l'on s'intéresse aux variations lentes du système et que les r fonctions retenues regroupent toutes celles qui possèdent la caractéristique d'être lentes.

Avant de passer à la description du fluide, cherchons à écrire de manière rigoureuse [33] les équations d'évolution de r fonctions choisies de manière quelconque.

L'ensemble complet des fonctions forme un espace vectoriel : l'espace de Liouville dans lequel nous pouvons définir un produit scalaire. On peut envisager plusieurs expressions pour le produit scalaire de deux fonctions G et K de l'espace :

$$\langle G | K \rangle = \frac{1}{b} \int_0^b d\lambda \operatorname{Tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-bH} e^{\lambda H} G^+ e^{-\lambda H} K \right)$$

$$\langle G | K \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Tr} \frac{e^{-bH}}{Z} (G^+ K + K^+ G)$$

où H est l'hamiltonien du système, Z la fonction de partition et b l'inverse de la constante de Boltzmann multipliée par la température ($b = \frac{1}{k_B T_0}$)

Le symbole $+$ signifie que l'on prend le vecteur transposé

Le choix du produit scalaire dépend du problème étudié. Si l'on s'intéresse à un système faiblement perturbé par rapport à l'équilibre thermodynamique on utilisera le premier; si on étudie les fluctuations le deuxième conviendra mieux.

Rappelons que dans la limite classique et pour des opérateurs hermitiques les deux produits scalaires ci-dessus, qui sont alors identiques, représentent des fonctions de corrélation.

L'équation d'évolution des fonctions dans l'espace de Liouville s'écrit :

$$\frac{d}{dt} |X(t)\rangle = i L |X(t)\rangle$$

où $|X(t)\rangle$ représente une fonction quelconque.

L'opérateur de Liouville L s'écrit en mécanique quantique sous la forme :

$$iL = [H , \dots]$$

et de manière classique :

$$iL = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial p_{x_j}} \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial H}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial p_{x_j}} \right)$$

Considérons les r fonctions choisies $|X_i\rangle$. Nous noterons de manière matricielle $|X\rangle$ le vecteur colonne constitué par ces fonctions :

$$|X\rangle = \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_i \\ \vdots \\ X_r \end{pmatrix}$$

Soit P_r le projecteur sur le sous-espace de ces r fonctions :

$$P_r = \sum_{i=1}^r |X_i\rangle\langle X_i|$$

et Q_r le projecteur sur le sous espace orthogonal :

$$Q_r = 1 - P_r$$

La projection de l'équation de Liouville et l'étude dans chacun des sous-espaces de l'équation obtenue conduit aux résultats suivants :

$$\frac{d}{dt} |X(t)\rangle = i\Omega |X(t)\rangle - \int_0^t K(t-\tau) |X(\tau)\rangle d\tau + |F(t)\rangle$$

Ω et K sont des matrices carrées de dimension r définies par :

$$\Omega = \frac{\langle \dot{X}(0) | X(0) \rangle}{\langle X(0) | X(0) \rangle}$$

$$\text{où } |\dot{X}(0)\rangle = \frac{d}{dt} |X\rangle_{t=0} = i \frac{L}{\hbar} |X(0)\rangle$$

$$K(t) = \frac{\langle F(t) | F(0) \rangle}{\langle X(0) | X(0) \rangle}$$

Cette dernière relation exprime le deuxième théorème de fluctuation dissipation.

Le vecteur $|F(t)\rangle$ évolue constamment dans le sous espace orthogonal aux r fonctions choisies. Nous avons les relations :

$$\begin{aligned} \langle X(0) | F(t) \rangle &= 0 \\ |F(t)\rangle &= e^{i \frac{L}{\hbar} Q_r L Q_r t} Q_r |\dot{X}\rangle \end{aligned}$$

L'équation telle qu'elle est écrite ci-dessus est exacte et générale .

Appliquons ces résultats à l'étude des variations lentes (devant le temps de collision) d'un fluide simple. Dans la suite nous nous placerons dans la limite classique.

Nous choisissons pour $|X(t) \rangle$ les grandeurs conservatives du système qui, nous le savons, possèdent la propriété fondamentale d'être lentes et nous supposons que la variation de toutes les autres fonctions est très rapide.

Compte tenu de l'échelle de temps d'observation, le temps de corrélation du vecteur $|F(t) \rangle$ sera négligeable et l'évolution temporelle de $K(t)$ sera très rapide devant celle des quantités considérées. En sortant $|X(t) \rangle$ de l'intégrale et en étendant la borne à l'infini l'équation d'évolution de $|X(t) \rangle$ devient :

$$\frac{d}{dt} |X(t) \rangle = (i\Omega - K_0) |X(t) \rangle + |F(t) \rangle$$

$$\text{où } K_0 = \int_0^\infty K(t) dt = \int_0^\infty \frac{\langle F(0) F(t) \rangle}{\langle X(0) X(0) \rangle} dt$$

Ces résultats obtenus sont identiques à ceux décrits au paragraphe précédent, de l'approche phénoménologique de Langevin . La matrice Ω décrit des oscillations collectives comme les ondes sonores et le terme K_0 est purement dissipatif.

La matrice W introduite précédemment est simplement égale à :

$$- i \Omega + K_0$$

Les termes de K_0 peuvent être identifiés à des coefficients de transport ou coefficients cinétiques. Cette expression permet de trouver les relations de Green Kubo qui relient les coefficients de transport à des moyennes de grandeurs microscopiques calculées à l'équilibre thermodynamique. Ces relations sont utilisées en particulier en dynamique moléculaire (cf I A 1) pour calculer la viscosité, la conductibilité thermique, etc.

Dans cet exemple nous avons supposé que toutes les fonctions ne correspondant pas aux grandeurs conservatives ont une variation très rapide. Ceci n'est pas toujours vrai et la fonction de corrélation de la force aléatoire peut ne pas avoir un temps de corrélation négligeable.

Dans ce cas l'approche de Langevin ne s'applique plus et nous devons utiliser les résultats du calcul de Mori. La difficulté provient alors de ce que ce formalisme ne suggère pas d'intuition pour estimer la force aléatoire et sa dépendance temporelle ; chaque cas particulier devra être examiné séparément .

Nous discuterons au prochain paragraphe de quelques exemples où la force aléatoire a un temps de corrélation non négligeable à l'échelle de l'expérience.

Le formalisme de Mori fournit un grand nombre d'informations puisqu'il permet :

- d'une part d'estimer la validité de l'hypothèse d'Onsager et de l'approche de Langevin.
- d'autre part de démontrer les relations de Green Kubo (permettant de relier les coefficients de transport à des quantités microscopiques).

3) Application aux techniques de diffusion de la lumière :

Comme nous l'avons vu précédemment ces techniques permettent de mesurer la fonction d'autocorrélation de la densité ou la fonction de corrélation croisée de la densité et de la température. Dans la suite nous adopterons le point de vue du formalisme de Mori en nous plaçant dans la limite classique.

Nous développerons d'abord l'étude de la lumière diffusée par un fluide simple. Puis nous donnerons quelques généralités sur le cas de fluides présentant des propriétés de relaxation.

a) Description d'un fluide simple. Modes propres.

Nous dirons qu'un fluide est simple lorsque les seules variables lentes sont les grandeurs conservatives . Le vecteur $|X(t) \rangle$ comportera par exemple : la densité, les 3 composantes du courant de masse et la température. Notons que tout autre groupe de 5 variables lentes, combinaison linéaire de celles-ci aurait aussi bien pu être retenu (par exemple : la pression, le vecteur vitesse, l'entropie).

Dans un fluide isotrope les 2 composantes de la vitesse transverse (variables lentes) ne sont pas couplées avec les autres variables lentes.

Tableau I-1

Expressions des matrices $i\Omega$ et K_0 en hydrodynamique classique.

variables : ρ J_L T

$$i\Omega = \begin{bmatrix} 0 & -ik & 0 \\ -ik \frac{C_0^2}{\gamma} & 0 & -ik \frac{C_0^2}{\gamma} \alpha \rho_0 \\ 0 & -ik \frac{\gamma-1}{\rho_0 \alpha} & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \rho \\ J_L \\ T \end{matrix}$$

Les termes de Ω représentent les oscillations collectives .

$$K_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_L \frac{k^2}{\rho_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_V} \end{bmatrix}$$

Les termes de K_0 sont purement dissipatifs.

En diffusion de la lumière seule la partie longitudinale intervient, nous pourrions dans ce cas choisir pour vecteur $|X(t)\rangle$:

$$X(t) = \begin{pmatrix} \rho(\vec{k}, t) \\ J_L(\vec{k}, t) \\ T(\vec{k}, t) \end{pmatrix}$$

où $J_L(k, t)$ représente la transformée de Fourier du courant longitudinal.

Les matrices Ω et K_0 (la fonction de corrélation de la force aléatoire pouvant être négligée à l'échelle de temps étudiée) peuvent être identifiées à l'aide des équations de l'hydrodynamique. Leurs valeurs pour le vecteur $|X(t)\rangle$ choisi sont présentées au tableau I-1.

Grâce à l'indépendance statistique de $|X(0)\rangle$ avec la force aléatoire $|F(t)\rangle$ l'équation d'évolution des fonctions de corrélation est très simple. Notons $\mathcal{C}(t)$ la matrice carrée des fonctions de corrélation. En projetant l'équation d'évolution de $|X(t)\rangle$ sur $|X(0)\rangle$ nous trouvons :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{C}(t) = (i\Omega - K_0) \mathcal{C}(t)$$

Il nous suffit pour calculer les fonctions de corrélation qui interviennent en diffusion de la lumière de résoudre cette équation.

Pour cela nous utiliserons la transformation de Laplace (*) définie pour une fonction $a(t)$ par :

$$a(s) = \int_0^\infty e^{-st} a(t) dt$$

L'équation différentielle d'évolution des fonctions de corrélation devient :

$$(sI - i\Omega + K_0) \mathcal{C}(s) = \mathcal{C}(0)$$

(*) L'intérêt d'utiliser une transformation de Laplace par rapport à une transformation de Fourier apparaîtra ; lorsque l'équation est intégrodifférentielle, et lorsqu'on doit résoudre un problème avec des conditions initiales données.

où $\mathcal{V}(0)$ représente la matrice $\mathcal{V}(t)$ pour $t=0$ et où I est la matrice unité de dimension 3.

Les fonctions de corrélation s'expriment donc sous la forme :

$$\mathcal{V}(s) = \frac{1}{sI - i\Omega + K_0} \mathcal{V}(0)$$

La valeur de la matrice $\mathcal{V}(0)$ dépend de l'expérience.

En diffusion Rayleigh forcée, à l'instant initial seule la température présente un écart par rapport à sa valeur d'équilibre. Tous les éléments de la matrice seront nuls sauf $\langle T(\vec{k},0) T(\vec{k},0) \rangle$.

En diffusion spontanée la matrice $\mathcal{V}(0)$ est déterminée par les amplitudes et les corrélations des fluctuations. Dans le cas de l'exemple choisi la densité et la température étant des variables statistiquement indépendantes nous aurons :

$$\langle \rho(\vec{k},0) T(\vec{k},0) \rangle = 0$$

Le calcul de $\mathcal{V}(s)$ est bien plus simple lorsque les variables choisies sont statistiquement indépendantes (ou orthogonales) car la matrice $\mathcal{V}(0)$ est alors diagonale.

Rappelons que les variables thermodynamiques sont toujours orthogonales à la vitesse longitudinale (leurs parités par rapport au renversement du sens du temps ou des coordonnées n'étant pas les mêmes) et que les couples de variables indépendantes sont la densité et la température ou la pression et l'entropie.

L'inverse de la matrice $sI - i\Omega + K_0$ est égale à la matrice des cofacteurs divisée par le déterminant. Il est important de souligner que le dénominateur ($D(s)$ égal au déterminant) est le même quelle que soit la fonction de corrélation étudiée.

Lorsqu'on prend la transformée de Laplace inverse les racines de l'équation (appelée équation de dispersion) $D(s) = 0$ jouent un rôle primordial puisque ce sont les constantes de temps caractéristiques de l'évolution du système.

Quel que soit le type d'expérience envisagé (c'est-à-dire pour toutes les fonctions de corrélations) les constantes de temps caractéristiques du système sont les mêmes. Seules changent leurs contributions relatives.

Notons que ces constantes de temps sont caractéristiques du milieu et ne dépendent pas non plus du choix des variables lentes. En effet, si l'on choisit un autre ensemble de variables combinaison linéaires des précédentes, le déterminant sera le même.

Dans le cas hydrodynamique classique, il y a 3 variables longitudinales lentes. L'équation de dispersion s'écrit :

$$s^3 + s^2 k^2 \left(\frac{\eta_L}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0 c_V} \right) + s \left(c_0^2 k^2 + \frac{\lambda \eta_L}{\rho_0^2 c_V} k^2 \right) + \frac{\lambda}{\rho_0 c_p} c_0^2 k^4 = 0$$

$D(s)$ est du 3ème degré ; il y aura 3 racines qui valent :

$$-\frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p} \quad \text{caractéristique de la diffusion de la chaleur}$$

$$\left. \begin{array}{l} ic_0 k - \Delta \\ -ic_0 k - \Delta \end{array} \right\} \text{caractéristique de la propagation des ondes sonores}$$

avec :

$$\Delta = \frac{1}{2} \left(\eta_L + \frac{\lambda}{c_p} (\gamma - 1) \right) \frac{k^2}{\rho_0}$$

La résolution de l'équation $D(s) = 0$ a été faite à l'ordre 2 en k qui est la précision de l'hydrodynamique linéarisée donc des expressions des matrices Ω et K_0 données au tableau I.1.

b) Spectre de la lumière diffusée par un fluide simple .

■ En diffusion Rayleigh forcée la fonction de corrélation qui intervient est $\langle \rho(\vec{k}, t) T(\vec{k}, 0) \rangle$ compte tenu du fait que seul $\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle$ est non nul.

$$\langle \rho(\vec{k}, s) T(\vec{k}, 0) \rangle = \left[\frac{1}{sI - i\Omega + K_0} \right]_{\rho T} \langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle = \frac{N_F(s)}{D(s)} \langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle$$

Le numérateur $N_F(s)$ vaut :

$$N_F(s) = \frac{c_0^2 k^2 \alpha \rho_0}{\gamma}$$

Le calcul des amplitudes des diverses contributions revient à la réduction en éléments simples de la fraction $\frac{N_F(s)}{D(s)}$

En effet si nous avons la relation :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, s) T(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle} = \sum_i \frac{a_i}{s - s_i}$$

où les s_i sont les racines de l'équation de dispersion nous obtiendrons par transformation de Laplace inverse :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, t) T(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle} = \sum_i a_i e^{s_i t}$$

a_i représente donc l'amplitude du mode de relaxation i et $\tau_i = -\frac{1}{s_i}$ son temps caractéristique.

Dans les fluides la propagation d'une onde sonore sur la distance $\frac{1}{k}$ est, dans les conditions où l'on se place ^(*), beaucoup plus rapide que la propagation de la chaleur sur la même distance ce qui s'exprime par l'inégalité :

$$c_0 k \gg \frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p}$$

En utilisant cette propriété nous pouvons écrire :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, s) T(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle} = -\frac{\alpha \rho_0}{\gamma} \left[\frac{1}{s + \frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{s - i c_0 k + \Delta} + \frac{1}{s + i c_0 k + \Delta} \right) \right]$$

Cette expression permet de justifier l'analyse qualitative de la construction du réseau que nous avons faite au paragraphe I B 2.

Le réseau de densité nul au départ est d'abord construit par les ondes sonores (avec une amplitude $\frac{\alpha \rho_0}{\gamma}$) puis détruit par diffusion de la chaleur. La contribution relative des deux modes est bien -1.

(*) Ceci devient faux lorsqu'on considère des vecteurs d'onde très grands ; nous aurons typiquement dans la glycérine $c_0 k \sim \frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p}$ pour des vecteurs d'onde de l'ordre de 10^{10} m^{-1} donc très grands par rapport aux vecteurs d'onde accessibles en diffusion de la lumière.

■ En diffusion spontanée la fonction de corrélation qui intervient est $\langle \rho(\vec{k}, t) \rho(\vec{k}, 0) \rangle$ dont les conditions initiales sont déterminées par les fluctuations. La densité étant statistiquement indépendante de la température et de la vitesse longitudinale nous pouvons écrire :

$$\langle \rho(\vec{k}, s) \rho(\vec{k}, 0) \rangle = \left[\frac{1}{sI - i\Omega + K_0} \right]_{\rho\rho} \langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle = \frac{N_S(s)}{D(s)} \langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle$$

L'expression de N_S est donnée par :

$$N_S(s) = s^2 + s \left(\frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p} + \eta_L \frac{k^2}{\rho_0} \right) + \frac{\lambda}{c_p} \eta_L \frac{k^4}{\rho_0^2} + \frac{c_0^2 k^2}{\gamma} (\gamma - 1)$$

En utilisant la même inégalité que précédemment nous trouvons :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, s) \rho(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{s + \frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p}} + \frac{1}{2\gamma} \left(\frac{1}{s - ic_0 k + \Delta} + \frac{1}{s + ic_0 k + \Delta} \right).$$

L'expression de la densité spectrale est simplement donnée par :

$$2\text{Re} \left(\frac{\langle \rho(\vec{k}, i\omega) \rho(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle} \right)$$

L'amplitude a_i d'un mode de relaxation correspond à l'intensité intégrée de la raie correspondante et le temps τ_i à l'inverse de sa demi-largeur.

Le spectre trouvé correspond à ce qui est observé usuellement en diffusion de la lumière. Il comporte :

- Une raie non déplacée par rapport à la fréquence incidente caractéristique de la diffusion de la chaleur appelée raie Rayleigh.
- Deux raies (doublet Brillouin) déplacées par rapport à la fréquence incidente et caractéristiques de la propagation des ondes sonores.

L'inégalité : $c_0 k \gg \frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_p}$ exprime simplement que le déplacement Brillouin est très grand devant la largeur de la raie Rayleigh. Le rapport d'intensité de ces raies ou rapport des contributions de ces deux modes de relaxation est donné par le rapport Landau Placzek [34] :

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

c) Cas des fluides possédant des propriétés de relaxation.

Nous dirons qu'un fluide n'est pas simple lorsque à l'échelle du temps d'observation les grandeurs conservatives ne sont pas les seules variables lentes. Cela se traduira expérimentalement par un écart au comportement prévu par les équations de l'hydrodynamique.

Ce sera par exemple le cas des liquides visqueux ou des gaz polyatomiques étudiés en ultrasons mais aussi le cas de l'Argon étudié en dynamique moléculaire.

Pour interpréter les résultats observés il y a alors deux types d'approches possibles :

- Soit essayer de trouver une ou plusieurs variables lentes supplémentaires et leur couplage avec les variables lentes hydrodynamiques.
- Soit introduire phénoménologiquement dans la théorie utilisant les 3 variables hydrodynamiques un temps de corrélation non nul de la force aléatoire (hydrodynamique phénoménologique).

En fait seule une étude expérimentale détaillée pourra déterminer pour chaque cas comment rendre compte des propriétés relaxationnelles du fluide.

Dans le cas des gaz polyatomiques l'écart aux résultats prévus par l'hydrodynamique peut être interprété simplement en introduisant une variable lente supplémentaire qui décrit les différences de population des divers niveaux excités des molécules. La nature de la variable lente étant connue il est facile d'en écrire la loi d'évolution et son couplage avec les autres variables lentes.

Dans le cas des fluides visqueux l'existence de propriétés de relaxation est évidente expérimentalement (cf I A 2) mais la nature de la variable lente supplémentaire n'est pas ou peu connue. Nous exposerons à la partie II les divers modèles de variable lente et nous analyserons en détail les résultats que nous avons obtenus soit en utilisant des variables lentes supplémentaires soit en hydrodynamique phénoménologique.

e) Expression générale des matrices Ω et $K(t)$.

Avant d'achever cette partie il nous a paru intéressant d'explicitier les matrices Ω et $K(\tau)$ dans le cas où l'on choisit de décrire le fluide uniquement à l'aide des trois variables hydrodynamiques même s'il existe d'autres variables lentes [9][³⁵].

Ceci nous permettra de comparer de manière détaillée les résultats que nous avons obtenus sur les liquides visqueux en diffusion de la lumière à ceux obtenus en dynamique moléculaire.

Nous adopterons le même type de présentation que Schofield [35] et Murase [36].

Considérons un fluide de n particules classiques qui interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel à 2 corps à symétrie sphérique : $\phi(r)$. De manière microscopique les écarts à l'équilibre des variables hydrodynamiques s'écrivent pour n molécules après transformation de Fourier :

- pour la densité de masse :

$$\rho(\vec{k}, t) = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} - \delta_{\vec{k},0} n$$

- pour la densité de courant :

$$\vec{J}(\vec{k}, t) = \sum_{j=1}^n \vec{v}_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

- pour la densité d'énergie :

$$E(\vec{k}, t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (m v_j^2 + \sum_{\ell \neq j} \phi(r_{\ell j})) (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} - \delta_{\vec{k},0})$$

où m est la masse d'une particule, $\vec{r}_j$ et $\vec{v}_j$ la position et la vitesse de la particule j .

La variation dans le temps de ρ , $\vec{J}$ et E provient uniquement de la dépendance temporelle des positions et des vitesses.

Comme nous l'avons vu précédemment, le formalisme de Mori est plus facile à utiliser lorsque les variables sont statistiquement indépendantes. Nous remplacerons la densité d'énergie qui n'est pas orthogonale à la densité par la température définie par :

$$T(\vec{k}, t) = \frac{1}{C_V(k)} \left[E(\vec{k}, t) - \frac{\langle E(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle} \rho(\vec{k}, t) \right]$$

Lorsque k tend vers 0 et t vers l'infini $T(\vec{k}, t)$ s'identifie à la température thermodynamique.

Tableau I-2

Expressions générales des matrices $i\Omega$ et $K(t)$ du formalisme de Mori

	ρ	J_L	T	
$i\Omega =$	$\begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\langle \dot{J}_L \rho \rangle}{\langle \rho^2 \rangle} \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -ik \\ 0 \\ \frac{\langle \dot{T} J_L \rangle}{\langle J_L^2 \rangle} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\langle \dot{J}_L T \rangle}{\langle T^2 \rangle} \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{matrix} \rho \\ J_L \\ T \end{matrix}$
$K(t) =$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ K_{22}(t) \\ K_{32}(t) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ K_{23}(t) \\ K_{33}(t) \end{bmatrix}$	

La quantité $C_v(k)$ est la généralisation de la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_v(k) = \frac{1}{k_B T_0^2} \left[\langle E(\vec{k},0) E(\vec{k},0) \rangle - \frac{\langle E(\vec{k},0) \rho(\vec{k},0) \rangle^2}{\langle \rho(\vec{k},0) \rho(\vec{k},0) \rangle} \right]$$

Cette définition a été choisie de manière à ce que l'amplitude des fluctuations de température soit reliée à la chaleur spécifique par la relation habituelle^[25] :

$$\langle T^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{C_v}$$

La partie transverse du courant pouvant être traitée séparément appliquons le formalisme de Mori aux 3 variables longitudinales retenues :

ρ , J_L et T qui sont conservatives et orthogonales.

Le calcul explicite des matrices $i\Omega$ et K est donné à l'appendice I.

Il est instructif de comparer les résultats obtenus présentés au tableau I-1 avec les matrices hydrodynamiques classiques données au tableau I-2. Dans la matrice Ω nous retrouvons bien la même structure des termes. Dans la matrice K , il apparaît une dépendance temporelle des termes diagonaux. L'aspect un peu inattendu de cette théorie est la présence dans K des termes $K_{32}(t)$ et $K_{23}(t)$ non diagonaux.

Ces termes décrivent le couplage entre le flux de chaleur et le tenseur des contraintes. Ils sont nuls à la limite hydrodynamique et à l'instant 0. En fait ils peuvent être négligés dans l'interprétation de la plupart des résultats obtenus.

Comme nous le démontrons à l'appendice I (en utilisant la conservation de la masse propriété qui ne dépend pas de l'échelle de temps ou de distance considérée) la première ligne et la première colonne de $K(t)$ comportent uniquement des termes nuls. Les expressions des autres termes permettent de déterminer les expressions microscopiques des intégrants de Kubo-Green.

Ces calculs sont purement formels et font intervenir des quantités qui en pratique ne sont pas calculables.

Cependant il est fondamental de souligner que lorsqu'en hydrodynamique généralisée on introduit de manière phénoménologique des coefficients dépendant du temps ceux-ci ne peuvent pas être choisis de manière quelconque.

Seuls les termes situés hors de la première ligne et de la première colonne, dans le système de variables choisi ici, peuvent dépendre du temps et de plus à la limite hydrodynamique c'est-à-dire lorsque t tend vers l'infini et k tend vers 0 nous devons retrouver les matrices du tableau I-1

Ce calcul permet de justifier les approches phénoménologiques utilisées depuis de nombreuses années qui consistent à introduire dans les équations de l'hydrodynamique des coefficients de transport dépendant de la fréquence.

Ces méthodes permettent d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux mais apportent peu d'information sur les processus microscopiques responsables du phénomène.

La généralisation de l'hydrodynamique la plus utilisée est la théorie de la viscoélasticité. Tous les termes des matrices Ω et K seront pris égaux à leurs limites hydrodynamiques sauf le terme K_{22} . Cela revient à introduire dans les équations de l'hydrodynamique une viscosité longitudinale dépendant du temps et du vecteur d'onde.

Remarquons que lorsqu'on s'intéresse uniquement aux variables longitudinales il intervient une combinaison linéaire des viscosités de volume et de cisaillement ($\eta_L = \frac{4}{3} \eta_S + \eta_V$) : la viscosité longitudinale. Il n'est donc pas possible de séparer expérimentalement la dépendance temporelle et en vecteur d'onde de l'une ou de l'autre des viscosités.

La théorie de la viscoélasticité a d'abord été introduite pour interpréter les résultats obtenus en ultrasons [3]. Par exemple dans les gaz polyatomiques et dans les liquides visqueux la dispersion et l'atténuation du son s'interprètent bien en introduisant une dépendance exponentielle de la viscosité (sans dépendance en fonction du vecteur d'onde) soit en transformation de Laplace en remplaçant :

$$\eta_L \text{ par } \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + s\tau}$$

En diffusion de la lumière l'étude du couplage entre le mode de relaxation interne et les modes sonores a conduit aussi bien sur les gaz [37] que

les liquides visqueux [7] au même type de résultats.

La théorie de la viscoélasticité a aussi été utilisée pour interpréter des expériences faites soit en dynamique moléculaire soit en diffusion des neutrons. La dépendance en fonction du vecteur d'onde n'est alors plus négligeable et l'on prendra K_{22} après transformation de Laplace sous la forme :

$$K_{22}(s) = \frac{K_{22}^0(k)}{1 + s\tau(k)}$$

où $K_{22}^0(k)$ est une constante qui dépend du vecteur d'onde .

Dans le cas du Rubidium Copley et Lovesey [38] ont trouvé que ce modèle interprète très bien les résultats obtenus en diffusion cohérente des neutrons et en dynamique moléculaire sur le facteur de structure dynamique (transformée de Fourier Laplace de la fonction de corrélation de la densité).

Dans le cas de l'Argon l'analyse des résultats est plus délicate. Levesque et coauteur [10] ont calculé d'une part les intégrants de Green Kubo des coefficients de transport (cf I A 2), c'est-à-dire les termes $K_{22}(t)$ et $K_{33}(t)$, et d'autre part le facteur de structure dynamique.

L'existence de la longue queue observée sur l'intégrant correspondant à la viscosité longitudinale se traduit par des propriétés viscoélastiques. Cependant les résultats qu'ils ont obtenus sur le facteur de structure ne peuvent être interprétés dans une théorie viscoélastique ; pour obtenir un bon accord il faut aussi tenir compte du terme K_{33} c'est-à-dire de la diffusivité thermique (rapport de la conductibilité thermique et de la chaleur spécifique) les termes K_{23} et K_{32} étant négligeables.

D'autres cas d'écart à la théorie viscoélastique ont été observés. Par exemple en diffusion de la lumière les résultats obtenus sur la partie centrale des spectres de gaz polyatomiques [39] ne peuvent être interprétés en introduisant uniquement une dépendance en fréquence de la viscosité longitudinale. Les termes K_{23} et K_{32} sont dans ce cas aussi très petits.

Dans chacun des exemples mentionnés ci-dessus il est clair que les variables hydrodynamiques ne sont pas les seules variables lentes du système cependant il n'est pas toujours facile de trouver la nature physique de la ou des variables supplémentaires.

Bien qu'en pratique nous ne calculerons pas les quantités qui interviennent dans ce formalisme (comme l'opérateur de Liouville, la force aléatoire ou les éléments de la matrice $K(t)$) il nous a paru intéressant de développer ce mode d'approche car il nous servira de guide dans la construction de modèles décrivant les liquides visqueux.

C H A P I T R E II

THEORIE DES LIQUIDES VISQUEUX

Les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes usuelles (cf I A2) montrent que les liquides visqueux ne suivent pas les lois de l'hydrodynamique ordinaire. Les différences observées suggèrent l'existence d'un mode de relaxation interne.

En 1966 Mountain ^[4]^[5] a cherché à prédire quelle serait l'influence d'une telle relaxation sur les propriétés de la lumière diffusée ; ses calculs ont montré que l'on doit trouver dans le spectre une raie supplémentaire non déplacée par rapport à la fréquence de la lumière incidente.

La présence de cette raie a été mise en évidence expérimentalement sur les liquides visqueux ^[7] et sur d'autres types de fluide possédant des propriétés relaxationnelles (par exemple de relaxation ro-vibrationnelle dans les liquides ^[6] ou les gaz polyatomiques ^[39]).

Les premiers résultats ont suscité de nombreuses théories basées sur l'hydrodynamique généralisée utilisant soit le modèle de la viscoélasticité ^[4]^[40] ^[41] soit l'introduction de variables supplémentaires ^[5]^[42] ^[43]^[44].

Toutes ces théories interprètent parfaitement les résultats expérimentaux obtenus lorsque le temps de relaxation interne est de l'ordre de la période des ondes sonores correspondant au vecteur d'onde considéré.

Peu d'expériences ont été faites sur la partie centrale du spectre de la lumière diffusée, c'est-à-dire dans le cas où le temps de relaxation interne est de l'ordre du temps de diffusion de la chaleur sur une distance de l'ordre de $1/k$ inverse du vecteur d'onde. Dans ce domaine de temps où nous sommes les premiers à avoir étudié les liquides visqueux, les théories citées précédemment ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Aussi avons-nous développé plusieurs modèles théoriques en nous attachant à interpréter les observations faites dans un très large domaine expérimental soit par les méthodes décrites au paragraphe I A 2 (ultrasons, calorimétrie) soit par les techniques que nous avons utilisées : diffusion de la lumière spontanée, diffusion Rayleigh forcée et quasicalorimétrie.

Le point de vue adopté dans ces modèles théoriques est celui de l'hydrodynamique généralisée, c'est-à-dire que nous n'avons pas cherché une description microscopique du fluide mais une interprétation phénoménologique des résultats expérimentaux. Deux types d'approches sont alors possibles (cf I C 3)

- soit introduire une dépendance temporelle dans les coefficients cinétiques
- soit rajouter une ou plusieurs variables lentes supplémentaires .

Tout d'abord nous supposerons que le mode de relaxation interne peut être caractérisé par un seul temps de relaxation et nous développerons en détail les deux types d'approches en les appliquant en particulier au calcul des fonctions de corrélation observées en diffusion de la lumière spontanée ou en diffusion Rayleigh forcée. Nous étudierons toutes les situations possibles selon la valeur du temps de relaxation par rapport aux temps caractéristiques de l'évolution des modes hydrodynamiques (propagation des ondes sonores, diffusion de la chaleur).

Lorsque le temps de relaxation est de l'ordre de grandeur de la période des ondes sonores correspondant au vecteur d'onde considéré, tous les modèles que nous avons développés donnent des résultats analogues à ceux des théories citées ci-dessus, qui permettent d'interpréter les résultats expérimentaux.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la partie centrale du spectre de la lumière diffusée (temps longs) où les diverses approches conduisent à des résultats tout à fait différents.

En fait pour la plupart des liquides visqueux l'introduction d'un seul temps de relaxation ne permet pas de rendre compte de l'évolution du mode interne. Nous avons étendu les modèles précédents au cas de plusieurs temps de relaxation et nous avons étudié en détail l'influence de la distribution de temps introduite de manière phénoménologique sur les propriétés hydrodynamiques du fluide.

A - Modèle hydrodynamique phénoménologique :1) Généralités :

Le point de vue adopté ici consiste à décrire le fluide par les trois variables hydrodynamiques longitudinales et à tenir compte du temps de corrélation non nul de la force aléatoire. Le temps caractéristique de l'évolution de la matrice $K(t)$ n'est alors plus négligeable.

L'originalité du calcul ci-dessous est de ne pas tenir compte uniquement de la dépendance en temps du terme correspondant à la viscosité comme dans les références [40][41].

Nous choisirons comme variables lentes (*) avec les mêmes notations que précédemment :

$$\begin{pmatrix} \rho(\vec{k}, t) \\ \psi(\vec{k}, t) \\ T(\vec{k}, t) \end{pmatrix}$$

L'équation d'évolution des fonctions de corrélation s'écrit :

(cf I C) :

$$\frac{d}{dt} \varphi(t) = i\Omega(t) - \int_0^t K(t-\tau) \varphi(\tau) d\tau$$

Par transformation de Laplace cette équation integro-différentielle devient :

$$s \varphi(s) - \varphi(0) = (i\Omega - K(s)) \varphi(0)$$

où $K(s)$ représente la transformée de Laplace de $K(t)$ et $\varphi(0)$ la valeur de $\varphi(t)$ à l'instant $t=0$.

(*) En diffusion de la lumière, étant donné que l'on mesure soit la fonction d'autocorrélation de la densité soit la fonction de corrélation croisée de la densité et de la température, ce choix de variables est plus approprié bien que les expressions des matrices Ω et K y soient plus compliquées que pour la pression et l'entropie.

Tableau II-1

Modèle hydrodynamique phénoménologique

ρ	ψ	T	
0	ρ_0	0	ρ
$-\frac{C_0^2 k^2}{\gamma \rho_0}$	$b_\infty + \frac{b_0 - b_\infty}{1 + s\tau_n}$	$-\frac{C_0^2 k^2 \alpha}{\gamma}$	ψ
0	$\frac{\gamma-1}{\alpha}$	$a_\infty \gamma + \frac{(a_0 - a_\infty)\gamma}{1 + s\tau_\lambda}$	T

$$a_0 = \left(-\frac{\lambda}{C_p}\right)_0 \frac{k^2}{\rho_0}$$

$$a_\infty = \left(-\frac{\lambda}{C_p}\right)_\infty \frac{k^2}{\rho_0}$$

$$b_0 = \frac{\eta_0 k^2}{\rho_0}$$

$$b_\infty = \frac{\eta_\infty k^2}{\rho_0}$$

Regroupons les matrices $i\Omega$ et $K(s)$:

$$W = -i\Omega + K(s)$$

En hydrodynamique généralisée, comme nous l'avons vu en détail au paragraphe I C 3, pour le vecteur $|X(t)\rangle$ choisi, seuls les termes situés hors de la première ligne et de la première colonne peuvent être pris dépendants du temps.

Nous avons choisi de n'introduire une dépendance temporelle que dans la partie diagonale de la matrice. C'est-à-dire dans la viscosité longitudinale et dans la diffusivité thermique (rapport de la conductibilité thermique et de la chaleur spécifique) ; les termes non diagonaux étant pris égaux à leurs valeurs hydrodynamiques classiques.

Nous prendrons pour commencer le cas le plus simple, c'est-à-dire que les fonctions mémoires seront des exponentielles simples. La matrice W ainsi obtenue est donnée au tableau II 1.

Nous avons introduit deux temps τ_η et τ_λ car la généralisation de la viscosité et de la diffusivité thermique fait intervenir des éléments différents de la matrice des fonctions de corrélation de la force aléatoire qui, bien que décrivant le même processus physique, peuvent avoir des temps de relaxation distincts.

Les valeurs basse fréquence étant supposées connues puisqu'elles correspondent à l'hydrodynamique classique ce modèle possède 4 paramètres indépendants :

$$\eta_0 = \eta_\infty, \quad \left(\frac{\lambda}{c_p}\right)_0 = \left(\frac{\lambda}{c_p}\right)_\infty, \quad \tau_\eta, \quad \tau_\lambda$$

Nous savons que dans le cas des liquides visqueux le temps de relaxation a une variation très rapide en fonction de la température. La dépendance en temps de la viscosité et de la diffusivité thermique ayant la même origine physique nous supposerons que τ_η et τ_λ suivent la même variation en fonction de la température et sont du même ordre de grandeur. Pour simplifier nous supposerons que le rapport τ_η / τ_λ est constant ; il pourrait en particulier être égal à 1, mais nous ne prendrons pas cette valeur pour des commodités de calcul (éviter les racines doubles dans les résolutions d'équations sur ordinateur).

Cette hypothèse ne jouera pas un rôle important pour l'interprétation de nos expériences ; en effet les calculs montreront que le mode de relaxation $\frac{\lambda}{C_p}$ n'est quasiment pas couplé à la diffusion de la lumière.

2) Calcul du spectre de la lumière diffusée :

Comme dans le cas d'un fluide simple (cf I C 3) le calcul du spectre de la lumière diffusée comprendra les deux étapes suivantes :

- la détermination des temps caractéristiques des modes propres du système en résolvant l'équation de dispersion, ces temps étant égaux à l'inverse des demi-largeurs des raies,

- l'étude de la contribution de ces divers modes à la lumière diffusée en tenant compte des conditions initiales imposées par l'expérience, ces contributions correspondant à l'intensité intégrée des diverses raies.

a) Equation de dispersion

L'équation de dispersion s'obtient en annulant le déterminant de la matrice $sI + W$ (où I est la matrice unité de dimension 3). En tenant compte de la dépendance en s de la viscosité et de la diffusivité thermique le déterminant de $sI + W$ est du 5ème degré. Après multiplication par les dénominateurs de η et de λ/C_p l'équation de dispersion s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
 & s^5 + s^4 \left(\frac{1}{\tau_\lambda} + \frac{1}{\tau_\eta} + b_\infty + \gamma a_\infty \right) + s^3 \left(\frac{1}{\tau_\lambda \tau_\eta} + \frac{b_0 + \gamma a_\infty}{\tau_\eta} + \frac{a_0 + b_\infty}{\tau_\lambda} + c_0^2 k^2 + \gamma a_\infty b_\infty \right) \\
 & + s^2 \left[\frac{b_0 + \gamma a_0}{\tau_\lambda \tau_\eta} + c_0^2 k^2 \left(\frac{1}{\tau_\lambda} + \frac{1}{\tau_\eta} + a_\infty \right) + \frac{\gamma a_0 b_\infty}{\tau_\lambda} + \frac{\gamma b_0 a_\infty}{\tau_\eta} \right] \\
 & + s \left[\frac{c_0^2 k^2}{\tau_\lambda \tau_\eta} + \frac{\gamma a_0 b_0}{\tau_\lambda \tau_\eta} + c_0^2 k^2 \left(\frac{a_0}{\tau_\lambda} + \frac{a_\infty}{\tau_\eta} \right) \right] + \frac{c_0^2 k^2 a_0}{\tau_\lambda \tau_\eta} = 0
 \end{aligned}$$

Les quantités a_0 , b_0 , a_∞ et b_∞ sont définies comme au tableau II 1 :

$$a_0 = \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_0 \frac{k^2}{\rho_0}$$

$$a_\infty = \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_\infty \frac{k^2}{\rho_0}$$

$$b_0 = \frac{\eta_0 k^2}{\rho_0}$$

$$b_\infty = \frac{\eta_\infty k^2}{\rho_0}$$

En plus des trois racines qui décrivent les modes de propagation des ondes sonores et de diffusion de la chaleur il y a deux racines supplémentaires qui correspondent à la relaxation de η et de λ/C_p . Ces racines seront approximativement proportionnelles à τ_η et τ_λ et dépendront peu du vecteur d'onde.

Compte tenu de l'ordre de grandeur des vecteurs d'onde accessibles en diffusion de la lumière le temps caractéristique de la propagation des ondes sonores ($\tau_S = 1/c_0 k$) est toujours très petit par rapport au temps de diffusion de la chaleur sur la même distance ($\tau_C = \rho_0 C_p / \lambda k^2$) : $\tau_S \ll \tau_C$ (ou encore $c_0 k \gg a_0 \sim a_\infty$).

Suivant l'ordre de grandeur de τ_η et τ_λ par rapport à ces temps nous pourrions envisager plusieurs cas limites.

Etudions d'abord le cas où τ_η et τ_λ sont très courts par rapport à τ_S et τ_C .

Les solutions de l'équation de dispersion s'écrivent :

$$-\frac{1}{\tau_\eta}, -\frac{1}{\tau_\lambda}, \pm i c_0 k - \Delta, -a_0$$

avec : $\Delta = 1/2 (b_0 + (\gamma-1)a_0)$

Les modes propres hydrodynamiques du système ont les mêmes temps caractéristiques que dans le cas d'un fluide simple.

Examinons le cas où τ_η et τ_λ sont très grands par rapport à τ_S . Nous supposons que η_∞ est négligeable devant η_0 ($b_\infty \ll b_0$)

Cette hypothèse revient à considérer que l'origine essentielle de la viscosité est le processus de relaxation ce qui est en accord avec l'expérience ^[3] aussi bien pour les liquides visqueux que pour les gaz polyatomiques. De plus les termes de diffusion de la chaleur sont très petits devant $c_0 k$ ($a_0 \sim a_\infty \ll c_0 k$). Nous trouvons alors pour la vitesse du son :

$$\frac{1}{k} (c_0^2 k^2 + \frac{b_0}{\tau_\eta})^{1/2}$$

que nous noterons c_∞ , vitesse du son haute fréquence.

Ce résultat montre que dans ce modèle la dispersion de la vitesse du son est due essentiellement à la dépendance temporelle du terme de viscosité longitudinale (*). Le paramètre $\eta_0 - \eta_\infty$ (de l'ordre de η_0) s'exprime sous la forme :

$$\eta_0 - \eta_\infty \sim \eta_0 = \rho_0 \tau_\eta (c_0^2 - c_\infty^2)$$

Remarquons que dans le cas des fluides visqueux le temps de relaxation et la viscosité suivent à peu près la même variation en fonction de la température [45], ce qui correspond bien à la relation ci-dessus compte tenu du fait que la variation de la densité et de la dispersion de la vitesse du son en fonction de la température est lente.

La largeur des raies Brillouin s'écrit, dans le cas où τ_η et τ_λ sont très grands par rapport à τ_c :

$$\Delta = 1/2 (b_\infty + (\gamma - 1) a_\infty)$$

Les racines correspondant aux modes non propagatifs sont solutions de l'équation approchée (on ne considère plus que les temps longs c'est-à-dire la partie centrale du spectre):

$$s^3 + s^2 \left(-\frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{\tau_\lambda} + \left(\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma - 1) \right) a_\infty \right) + s \left(\frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{\tau_\eta \tau_\lambda} + \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{a_\infty}{\tau_\eta} + \left(\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma - 1) \right) \frac{a_0}{\tau_\lambda} \right) + \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{a_0}{\tau_\eta \tau_\lambda} = 0$$

Examinons les cas limites :

- Si τ_η et τ_λ sont petits par rapport à τ_c les racines sont :

$$-\frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{\tau_\eta}, \quad -\frac{1}{\tau_\lambda}, \quad -a_0$$

- Si τ_η et τ_λ sont les temps les plus longs du problème nous aurons :

$$-\left(\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma - 1) \right) a_\infty, \quad -\frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma - 1)} \frac{1}{\tau_\eta}, \quad -\frac{a_0}{a_\infty} \frac{1}{\tau_\lambda}$$

(*) La dépendance temporelle de la diffusivité thermique n'intervient pas car la dispersion a_0/a_∞ (de l'ordre de 2) est négligeable devant la dispersion b_0/b_∞ (supérieure à 10^5).

$$\frac{C_0^2}{C_\infty^2} = 0,5 \quad \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} = 2 \quad \frac{\tau_\eta}{\tau_\lambda} = 3$$

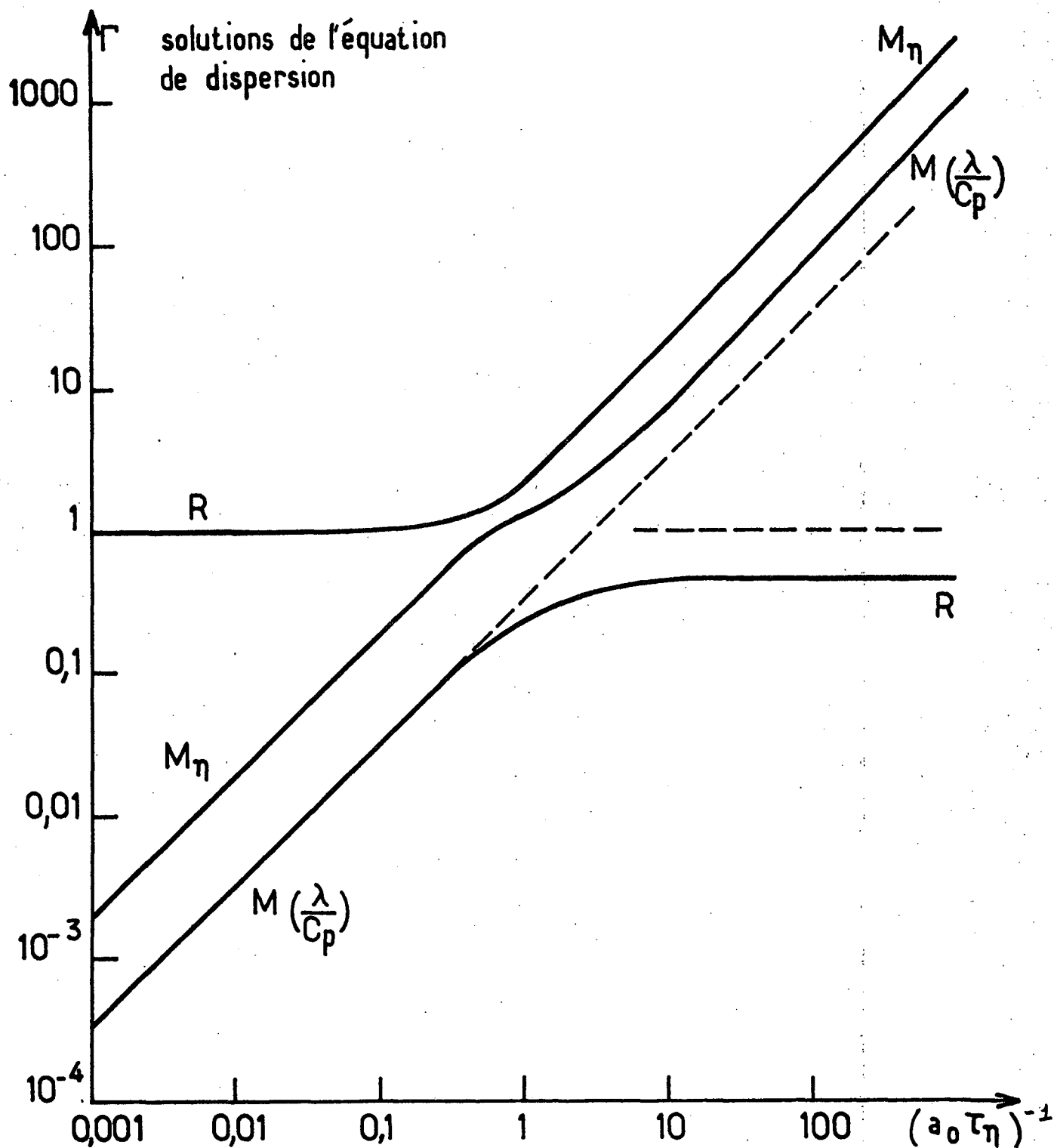


Fig. II-1 : Modèle hydrodynamique phénoménologique

Pour la plupart des fluides le rapport des chaleurs spécifiques est très proche de 1 ; par exemple dans le cas de la glycérine nous avons typiquement :

$$\gamma - 1 = 0,15 \quad , \quad \frac{c_0^2}{c_\infty^2} = 0,5$$

La quantité $\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma - 1)$ est de l'ordre de 1 ce qui conduit aux ordres de grandeur suivants: c_∞^2

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} \sim \frac{\tau_{M\lambda}^\infty}{\tau_{M\lambda}^0} \sim \frac{(\frac{\lambda}{c_p})_\infty}{(\frac{\lambda}{c_p})_0} \quad \text{et} \quad \frac{\tau_{M\eta}^0}{\tau_{M\eta}^\infty} \sim 1$$

où τ_R est le temps Rayleigh caractéristique du mode de diffusion de la chaleur et $\tau_{M\lambda}$ et $\tau_{M\eta}$ sont les temps de relaxation des modes liés à la dépendance temporelle de λ/c_p et de η . Les indices 0 et ∞ signifient que les temps τ_η et τ_λ sont soit plus courts soit plus longs que le temps que l'on étudie c'est-à-dire ici le temps de diffusion de la chaleur τ_c . Cette définition correspond au schéma général des propriétés de la "transition vitreuse" que nous avons décrit au paragraphe I A 1.

Remarquons que le produit des 3 racines est toujours égal à l'opposé du terme constant de l'équation dont on connaît la dépendance en fonction de τ_η, τ_λ et a_0 :

$$\tau_R \tau_{M\eta} \tau_{M\lambda} = \frac{c_\infty^2}{c_0^2} \frac{\tau_\eta \tau_\lambda}{a_0}$$

Dans le cas général la résolution de l'équation peut être faite numériquement. Le diagramme II-1 représente les racines trouvées en fonction du produit $a_0 \tau_\eta$. Nous avons fixé à la valeur 3 le rapport (τ_η/τ_λ) des temps τ_η et τ_λ pour le diagramme présenté ici. Pour d'autres valeurs de ce rapport nous avons obtenu le même type de résultat.

Nous voyons que la connaissance des valeurs de la dispersion du son (mesurée par ultrasons ou par diffusion de la lumière) et de la dispersion de la diffusivité thermique (mesurée dans le cas des liquides visqueux par calorimétrie de part et d'autre de la transition vitreuse) permet de calculer les valeurs des paramètres : $\eta_0 - \eta_\infty$, $(\lambda/c_p)_0 - (\lambda/c_p)_\infty$ de ce modèle.

b) Etude des intensités en diffusion de la lumière spontanée.

L'intensité diffusée spontanément est déterminée par la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité. En tenant compte de l'indépendance statistique entre la densité, la température et la vitesse nous aurons simplement :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, s) \rho(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle} = \frac{N_S(s)}{D(s)}$$

où $N_S(s)$ est le cofacteur $\rho\rho$ de la matrice $sI + W$.

Comme nous l'avons vu dans le cas d'un fluide simple le calcul de l'intensité des différents modes de relaxation revient à réduire en éléments simples le rapport $N_S(s) / D(s)$. En tenant compte de la dépendance en s de λ/c_p et de η , $N_S(s)$ est du quatrième degré et $D(s)$ du cinquième degré.

Etudions d'abord le rapport Landau Placzek c'est-à-dire le rapport des contributions de la partie centrale correspondant aux temps longs et de la propagation des ondes sonores.

Si τ_η et τ_λ sont très petits par rapport à τ_S , les modes M_η et M_{λ/c_p} (caractéristiques de la dépendance temporelle de η et de λ/c_p) ne contribuent pas à la lumière diffusée et le rapport Landau Placzek est égal à $\gamma - 1$ comme dans le cas d'un fluide simple.

Si τ_η et τ_λ sont très grands devant τ_S , le rapport Landau Placzek vaut $\gamma c_\infty^2 / c_0^2 - 1$

Pour la partie centrale (correspondant aux temps longs) nous pouvons écrire $N_S(s)$ de manière approchée :

$$\begin{aligned} \left(s + \frac{1}{\tau_\eta}\right) \left(s + \frac{1}{\tau_\lambda}\right) \frac{N_S(s)}{c_\infty^2 k^2} = s^2 \left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{\gamma}\right) + s \left[\left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right) a_\infty \gamma + \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{\tau_\eta} + \left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{\gamma}\right) \frac{1}{\tau_\lambda} \right] \\ + \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{\tau_\eta \tau_\lambda} + \left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right) \frac{a_0 \gamma}{\tau_\lambda} \end{aligned}$$

Intensité

Diffusion spontanée

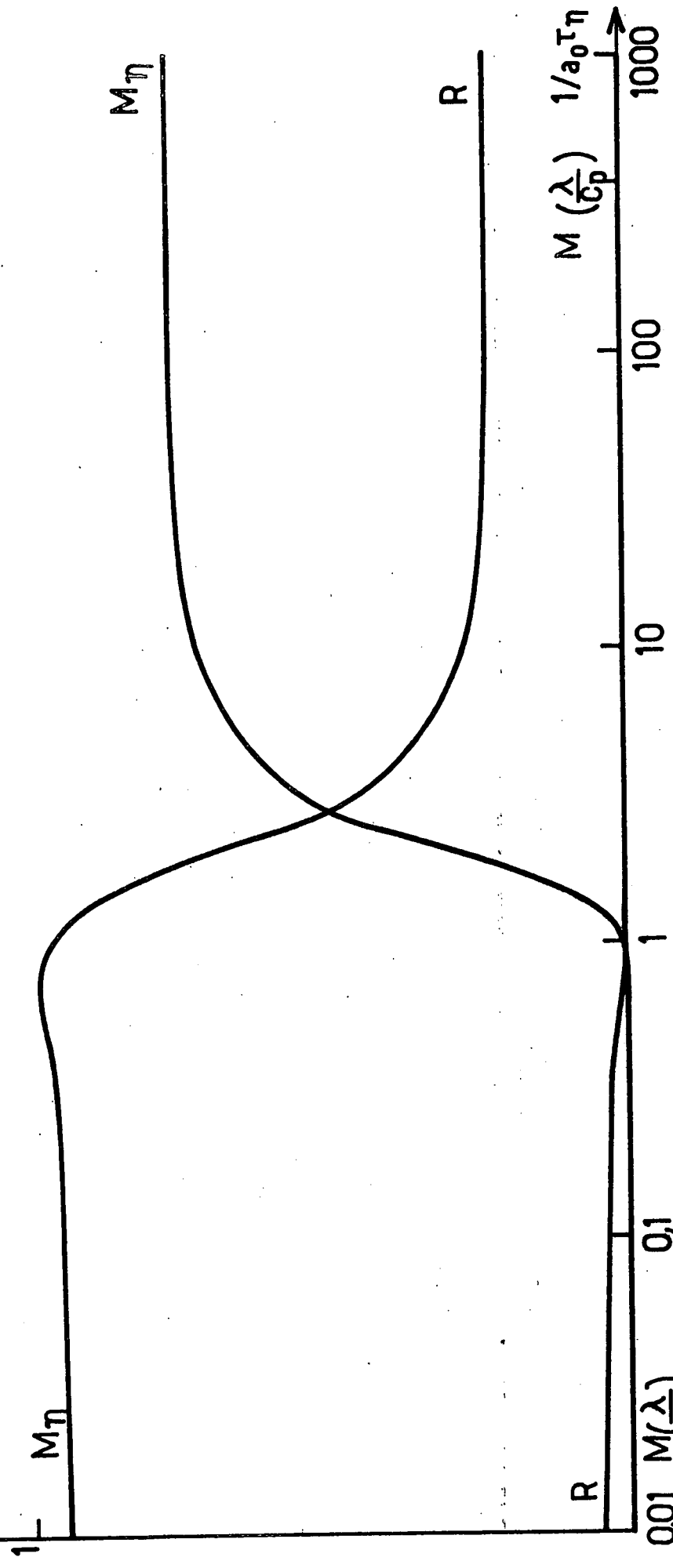


Fig II-2 Hydrodynamique Phénoménologique

Dans ce cas $N_S(s)$ est du second degré et $D(s)$ du troisième.

Si τ_η et τ_λ sont petits par rapport à τ_c nous trouvons :

$$I_R^0 = \frac{\gamma-1}{\gamma} \quad I_{M\eta}^0 = \frac{1}{\gamma} \left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right) \quad I_{M\lambda}^0 \sim 0$$

Si τ_η et τ_λ sont les temps les plus longs du problème nous aurons :

$$I_R^\infty = \frac{\left(\frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right)^2 \frac{\gamma-1}{\gamma}}{\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma-1)} \quad I_{M\eta}^\infty = \frac{\left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right) \gamma}{\gamma - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} (\gamma-1)} \quad I_{M\lambda}^\infty \sim 0$$

où I_R , $I_{M\eta}$, $I_{M\lambda}$ représentent les contributions (ou les intensités intégrées) du mode Rayleigh et des modes caractéristiques de la relaxation de η et de λ/c_p .

Dans la zone intermédiaire le calcul des intensités peut être fait de manière numérique. Le graphique II-2 représente les résultats obtenus pour les mêmes valeurs des paramètres que précédemment.

Il est essentiel de souligner que la contribution du mode λ/c_p est négligeable et que ceci est vérifié quelle que soit la valeur du rapport τ_η/τ_λ choisie.

c) Etude des intensités en diffusion Rayleigh forcée

Cette méthode expérimentale permet d'étudier la fonction de corrélation croisée de la densité et de la température, les conditions initiales étant que seul le terme $\langle T(\vec{k},0) T(\vec{k},0) \rangle$ est non nul. Nous devons donc calculer la quantité :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k},s) T(\vec{k},0) \rangle}{\langle T(\vec{k},0) T(\vec{k},0) \rangle} = \frac{N_F(s)}{D(s)}$$

où $N_F(s)$ est le cofacteur ρT de la matrice $sI + W$.

L'expression de N_F est du second degré (*) en s :

$$(s + \frac{1}{\tau_\eta})(s + \frac{1}{\tau_\lambda})N_F(s) = - \frac{c_0^2 k^2 \rho_0 \alpha}{\gamma} (s + \frac{1}{\tau_\eta})(s + \frac{1}{\tau_\lambda})$$

Dans la décomposition en éléments simples de $\frac{N_F(s)}{D(s)}$, $(\sum_i \frac{a_i}{s-s_i})$, compte tenu du fait que $D(s)$ est du 5ème degré, nous aurons 5 termes. Le degré de $N_F(s)$ étant 2 la somme des amplitudes $(\sum a_i)$ sera nulle.

Ce résultat est tout à fait général lorsqu'on étudie une fonction de corrélation croisée. En effet, puisque l'on perturbe seulement la température, la densité aura sa valeur d'équilibre à l'instant initial et au bout d'un temps très long. La somme des contributions à la densité des différents modes est donc obligatoirement nulle.

Dans le cas où τ_η et τ_λ sont très petits tout se passe comme dans le cas d'un liquide simple. Les modes M_η et $M_{\frac{\lambda}{c_p}}$ n'interviennent pas, les ondes sonores participent à la construction du réseau avec une contribution $\rho_0 \alpha / \gamma$ (où α représente le coefficient d'expansion thermique) et le mode Rayleigh fait évoluer le réseau vers l'équilibre avec une contribution $-\rho_0 \frac{\alpha}{\gamma}$.

Etudions maintenant la partie centrale du spectre

• Dans le cas où τ_η et τ_λ sont petits par rapport à τ_c (et grands par rapport à τ_S puisqu'on s'intéresse à la partie centrale)

$$\tau_S \ll \tau_\lambda \sim \tau_\eta \ll \tau_c$$

le mode M_{λ/c_p} a une intensité nulle. Les ondes sonores ont une contribution

(*) La multiplication de $N_F(s)$ par $(s + \frac{1}{\tau_\eta})(s + \frac{1}{\tau_\lambda})$ provient de l'élimination des dénominateurs de η et λ/c_p dans le calcul de $D(s)$

Diffusion Rayleigh forcée

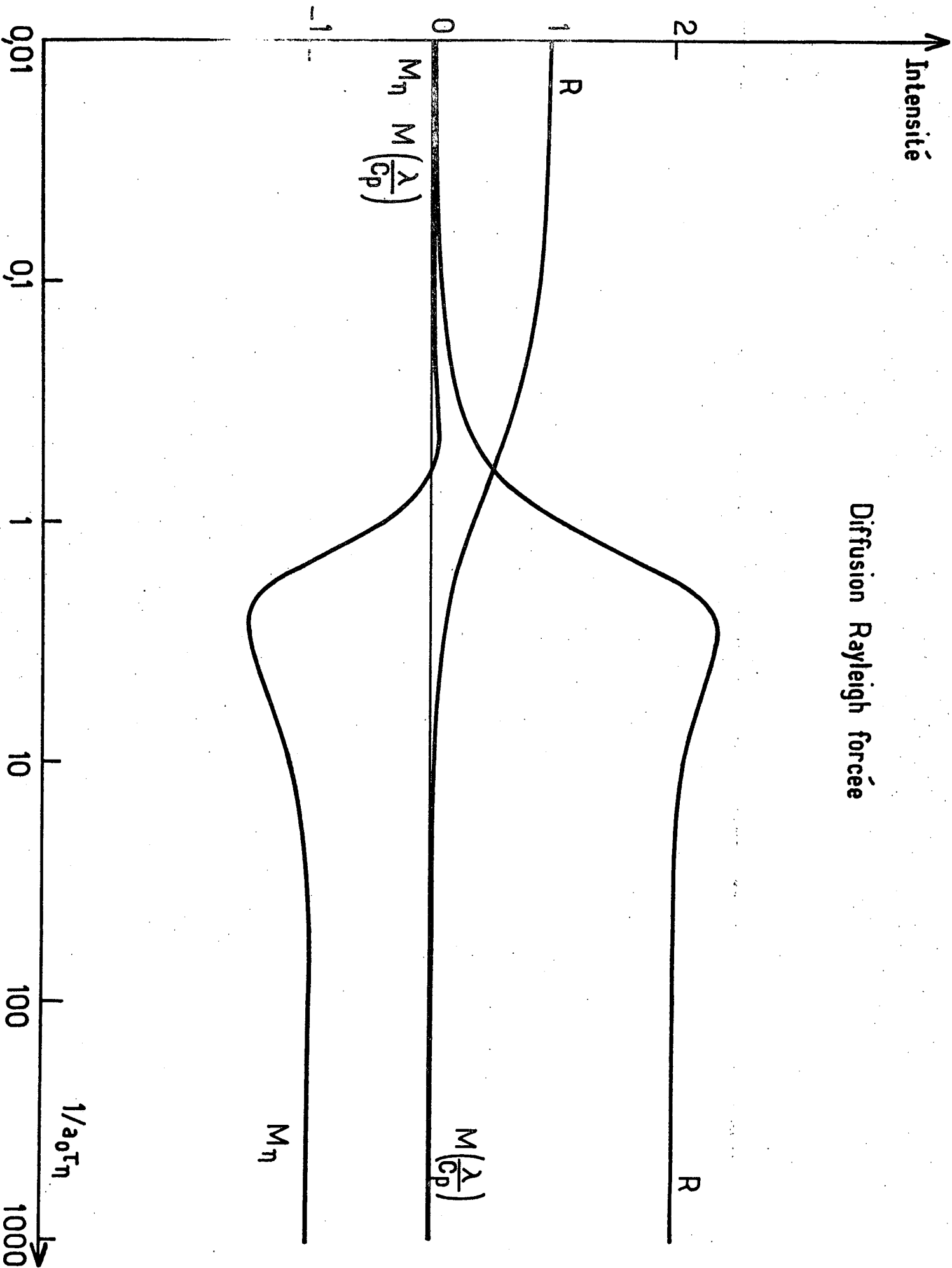


Fig II - 3 : Modèle Hydrodynamique Phénoménologique

$\rho_0 \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{\alpha}{\gamma}$. Le mode M_η a une contribution de même sens que les ondes sonores : il participe à la construction du réseau avec une amplitude $\rho_0 \left(1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2}\right) \frac{\alpha}{\gamma}$. La contribution du mode Rayleigh est la même que dans un fluide simple :

$$-\rho_0 \frac{\alpha}{\gamma}.$$

• Si τ_η et τ_λ sont les temps les plus longs, les modes M_η et M_λ/c_p ne contribuent pas. Les modes Brillouin ont une amplitude $\rho_0 \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{\alpha}{\gamma}$ et le mode Rayleigh $-\rho_0 \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{\alpha}{\gamma}$.

Remarquons que l'amplitude maximale du réseau n'est pas la même dans un fluide simple ou dans un fluide très visqueux ; le rapport des valeurs obtenues est : c_∞^2/c_0^2 . Cette méthode pourrait donc servir à mesurer la dispersion du son dans un très large domaine de fréquence. Cependant les mesures d'intensité absolue en diffusion Rayleigh forcée sont rendues très délicates du fait du grand nombre de paramètres intervenant (par exemple l'amplitude de $T(\vec{k}, 0)$, le taux d'hétérodyne etc...).

Nous avons tracé pour les temps longs les amplitudes des divers modes en fonction du produit $a_0 \tau_\eta$ sur le graphique II-3.

Notons que τ_η et τ_λ étant grands devant le temps caractéristique des ondes sonores, la somme des amplitudes de la partie centrale est constante et vaut : $-\rho_0 \frac{c_0^2}{c_\infty^2} \frac{\alpha}{\gamma}$. Les calculs de la figure II-3 ont été faits avec les valeurs des paramètres utilisées précédemment. Le mode M_λ/c_p a une contribution nulle dans les cas limites. Dans la zone de croisement, les modes étant mélangés, il n'est pas possible d'attribuer clairement les diverses contributions.

Conclusion :

Il est important de remarquer que la relaxation de la diffusivité thermique ne contribue pas à l'intensité diffusée aussi bien en diffusion spontanée qu'en diffusion Rayleigh forcée. Cependant l'existence de ce mode intervient dans le calcul des racines de l'équation de dispersion et conduit aux rapports des valeurs limites suivants :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} \sim \frac{\left(\frac{\lambda}{c_p}\right)_0}{\left(\frac{\lambda}{c_p}\right)_\infty}$$

$$\frac{\tau_{M\eta}^0}{\tau_{M\eta}^\infty} \sim 1$$

C'est essentiellement dans la valeur de ces rapports que ce modèle diffère de la théorie viscoélastique (où seul le terme correspondant à la viscosité dépend du temps) que nous étudierons comme un cas particulier de la théorie présentée dans les deux prochains paragraphes.

La preuve de l'existence du mode de relaxation de la diffusivité thermique nécessitera donc une analyse très fine de la partie centrale du spectre.

Notons que les résultats obtenus sur le mode de propagation des ondes sonores (déplacement Brillouin, largeur Brillouin, rapport Landau Placzek) sont identiques à ceux des autres modèles théoriques et interprètent bien les résultats expérimentaux.

B - Introduction d'une variable supplémentaire

Dans cette deuxième partie nous adopterons la deuxième approche possible pour décrire un fluide visqueux qui consiste à introduire une variable lente supplémentaire.

Avant de passer au calcul des quantités observées en diffusion de la lumière nous consacrerons ce paragraphe à l'étude des propriétés d'un système à 4 variables.

Nous donnerons d'abord quelques idées sur la façon de choisir une variable lente supplémentaire. Puis dans le but de déterminer les matrices Ω et K de l'équation d'évolution des fonctions de corrélation, nous étudierons en détail l'évolution et les propriétés thermodynamiques du système constitué par l'ensemble des variables hydrodynamiques longitudinales et de la variable supplémentaire.

1) Généralités sur le choix d'une variable lente :

Il est possible de faire diverses hypothèses que nous allons examiner successivement.

- Nous avons retenu comme variables conservatives : la masse, l'impulsion et l'énergie. Il existe en mécanique un autre invariant : le moment cinétique.

En hydrodynamique la densité de moment cinétique est égale à $1/2 \text{ Rot } \overline{\overline{P}}$ [46] où $\overline{\overline{P}}$ est le tenseur des pressions.

En fait l'équation de Navier Stokes tient compte de la conservation du moment cinétique. Et lorsqu'on s'intéresse uniquement aux variables longitudinales, il n'y a pas lieu de rajouter une équation supplémentaire.

Cependant une étude détaillée du moment cinétique pourrait être intéressante en vue d'unifier les résultats obtenus sur la partie longitudinale (diffusion de la lumière) et sur la partie transverse (diffusion dépolarisée).

• Examinons maintenant si l'on doit tenir compte de variables moléculaires. Les liquides visqueux sont formés généralement de molécules très complexes possédant de nombreux niveaux excités.

Des expériences [37][39] sur les gaz polyatomiques ont montré que l'existence de niveaux excités entraîne des retards dans l'évolution hydrodynamique. La variable lente supplémentaire intervenant dans le formalisme de Mori décrit alors les différences des populations moléculaires par rapport à l'équilibre thermodynamique défini par la température locale.

Dans les liquides visqueux ces modes de relaxation existent aussi mais ils interviennent à des fréquences beaucoup plus élevées que le mode qui nous intéresse et, de plus, leur dépendance en température ne suit pas la même loi.

Remarquons que les calculs que nous développerons ici peuvent aussi dans certains cas particuliers s'appliquer à l'étude de ce type de relaxation (souvent appelée ro-vibrationnelle).

• Les molécules dans les liquides visqueux que nous avons étudiés forment entre elles de nombreuses liaisons hydrogène. Nous pouvons introduire une variable supplémentaire scalaire décrivant le nombre de liaisons hydrogène par unité de volume ou, ce qui est équivalent, le degré d'avancement de la réaction de transformation de deux molécules isolées en un dimère (lié par liaison hydrogène).

Dans ce modèle le temps de relaxation de la variable supplémentaire variera en fonction de la température en suivant une loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation étant de l'ordre de l'énergie du nombre de liaisons hydrogène mises en jeu. Ceci est plausible d'après les résultats expérimentaux trouvés dans ce type de liquide.

Il est très important de souligner que le développement que nous allons faire ne fait intervenir que l'existence d'une variable lente scalaire et ne préjuge en rien de son interprétation microscopique.

2) Propriétés thermodynamiques de la variable supplémentaire

Notons ξ_0 la valeur d'équilibre et ξ l'écart à l'équilibre de la variable supplémentaire. Une variation locale $d\xi$ entraîne une variation d'énergie libre que nous pouvons écrire :

$$dF = A d\xi$$

où A est l'affinité de ξ qui s'exprime dans les divers systèmes de variables par :

$$A = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

U, H et G représentant l'énergie, l'enthalpie et l'enthalpie libre du fluide.

Un système est à l'équilibre thermodynamique si toute variation des grandeurs entraîne une diminution de l'entropie ; la condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\delta S \leq 0$$

La variation d'entropie du système isolé dans une transformation à énergie interne et densité constante est telle que :

$$T \delta S = - A \delta \xi - 1/2 \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{U,p} (\delta \xi)^2$$

La variation $\delta \xi$ pouvant être soit positive soit négative, à l'équilibre A est nul et la condition de stabilité de l'équilibre s'écrit :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{U,p} \geq 0$$

Dans le cas où cette dérivée est nulle la condition de stabilité fera intervenir des dérivées d'ordre supérieur. Des conditions du même type peuvent être écrites dans les autres systèmes de variables :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{S,p} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{S,p} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \geq 0$$

Dans le cas d'un fluide simple la variable ξ n'existe pas, nous pourrions donc le caractériser comme ayant A nul en permanence.

3) Equations d'évolution

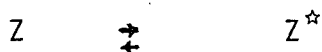
Le but de ce paragraphe est de déterminer de manière phénoménologique les équations d'évolution des variables choisies : ρ , $\vec{v}$, T et ξ .

En effet si nous supposons que ces variables regroupent toutes les variables lentes du milieu, il est possible d'identifier les éléments des matrices Ω et K_0 du formalisme de Mori par analogie avec les équations phénoménologiques. C'est ainsi que dans le cas d'un fluide simple (cf I C 3) nous avons construit les matrices Ω et K_0 du tableau I 1 à l'aide des équations de l'hydrodynamique linéarisée.

Pour déterminer les équations phénoménologiques des variables choisies nous adopterons le point de vue de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [32][47].

Rappelons que cette méthode permet dans le cas d'un fluide simple de démontrer les équations de l'hydrodynamique. Nous ne donnerons ici qu'un bref aperçu du calcul des lois d'évolution des variables choisies.

Les propriétés de relaxation du fluide visqueux seront décrites par une transformation interne de la forme :



où Z et $Z^{\star}$ représentent une molécule engagée ou non dans une liaison hydrogène.

La variable ξ représente alors le degré d'avancement de cette transformation. Dans le cas d'un fluide où se produit réellement une réaction chimique, la variable ξ est une variable conservative.

Examinons d'abord les lois de conservation du milieu :

- La conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho_1 \vec{v}_1 - J^0$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho_2 \vec{v}_2 + J^0$$

où ρ_1 et ρ_2 et $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ représentent les densités et les vitesses des espèces Z et $Z^{\star}$ et où J^0 est la vitesse de la transformation interne.

La densité totale ρ vaut $\rho_1 + \rho_2$ et la vitesse moyenne $\vec{v}$ est égale à $1/\rho (\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2)$. L'équation d'évolution de la densité totale est la même que dans un fluide simple :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho \vec{v}$$

- La conservation de l'impulsion s'écrit simplement :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = - \text{Div} (\rho \vec{v} \cdot \vec{v} + \overline{\overline{P}})$$

où $\overline{\overline{P}}$ est le tenseur des pressions.

Ceci est valable dans la mesure où l'on admet que les espèces Z et Z^{*} obéissent aux mêmes propriétés mécaniques.

- Le bilan d'énergie interne s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = - \text{div} (\rho u \vec{v} + \vec{J}_q) - \overline{\overline{P}} : \overline{\overline{\text{Grad}}} \vec{v}$$

où u représente l'énergie interne par unité de masse et $\vec{J}_q$ le flux calorifique (c'est-à-dire le flux associé au transport de chaleur).

Etudions maintenant les propriétés de l'entropie. Dans un élément de volume la variation d'entropie est due soit aux effets de transport soit à l'existence de processus irréversibles conduisant à une production d'entropie. On peut montrer en thermodynamique que la dérivée par rapport au temps de ce dernier terme (appelée taux de production d'entropie) est toujours positive.

La production d'entropie est provoquée ici par quatre phénomènes :

- ♦ la conduction thermique
- ♦ le flux visqueux
- ♦ la transformation interne
- ♦ la diffusion de masse

A l'aide des équations de conservation nous pouvons calculer le taux de production d'entropie :

$$\sigma = - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \overline{\overline{\text{grad}}} T - \frac{1}{T} (\overline{\overline{\pi}} : \overline{\overline{\text{Grad}}} \vec{v}) + \frac{J^0 A}{T} - \frac{1}{T} \vec{J}_1 \cdot \overline{\overline{\text{grad}}} A$$

où $\vec{J}_1$ est le courant de masse pour l'espèce 1 dans le référentiel barycentrique $\vec{J}_1 = \rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v})$ (notons que $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = 0$) et $\overline{\overline{\pi}}$ est la différence entre le tenseur des pressions $\overline{\overline{P}}$ et la pression ordinaire (hydrostatique) P : $\overline{\overline{\pi}} = \overline{\overline{P}} - \overline{\overline{I}} P$ où $\overline{\overline{I}}$ est un tenseur unité. Le terme de viscosité $\overline{\overline{\pi}} : \overline{\overline{\text{Grad}}} \vec{v}$ peut être décomposé en un terme de trace nulle $\overline{\overline{\pi}}^0 : \overline{\overline{\text{Grad}}} \vec{v}$ qui correspond à la viscosité de cisaillement et un autre : $\pi \text{div} \vec{v}$ relié à la viscosité de volume. L'expression de σ possède la structure d'une forme bilinéaire ; c'est la somme de produits dont chacun contient deux facteurs : le premier est toujours un flux défini par une loi de conservation et le second est appelé force thermodynamique.

Tableau II-2

Matrice des coefficients cinétiques

$\vec{J}_q$	$\overset{\circ}{\pi}$	π	J^0	$\vec{J}_1$	
$-\frac{L_{qq}}{T}$	0	0		$-\frac{L_{q1}}{T}$	$\frac{\vec{g} \text{ grad } T}{T}$
0	$-\frac{L_{22}}{T}$	0	0	0	$\text{Grad } \vec{v}$
0	0	$-\frac{L_{vv}}{T}$	$-\frac{L_{va}}{T}$	0	$\text{div } \vec{v}$
0	0	$-\frac{L_{va}}{T}$	$-\frac{L_{aa}}{T}$	0	A
$-\frac{L_{q1}}{T}$	0	0	0	$-\frac{L_{11}}{T}$	$\vec{g} \text{ grad } A$

$$\pi = \frac{1}{3} \text{Trace } \overset{=}{\pi}$$

Le système constitué par les lois de conservation et le bilan d'entropie ne permet pas d'étudier complètement le système puisqu'il fait intervenir en plus des variables choisies des quantités comme J^0 , $\bar{P}$ que l'on ne connaît pas. On est donc amené à utiliser des relations supplémentaires entre flux et forces. Pour un système proche de l'équilibre, en thermodynamique irréversible on admet que les flux sont proportionnels aux forces.

Si l'on écrit le taux de production d'entropie sous la forme :

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

les équations de proportionnalité s'écriront :

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

où L_{ik} est un coefficient phénoménologique (souvent appelé coefficient cinétique).

Remarquons d'abord que le taux de production d'entropie étant toujours positif on a les inégalités :

$$L_{ii} \geq 0$$

$$L_{ii} L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2$$

D'autre part il est possible de diminuer le nombre de coefficients introduits en utilisant les deux théorèmes suivants :

- la matrice L est symétrique (*)
- dans un système isotrope aucun flux ne peut dépendre d'une force dont l'ordre tensoriel diffère de celui du flux (théorème de Curie).

Dans notre cas en tenant compte de ces théorèmes, la matrice L peut être mise sous la forme présentée au tableau II 2.

(*) Ceci s'exprime par les relations d'Onsager que l'on peut démontrer exactement dans le formalisme de Mori.

Nous pouvons alors récrire les lois de conservation (*) (dans le système du laboratoire) pour :

- la masse

$$\rho \frac{d\rho}{dt} = - \operatorname{div} \rho \vec{v} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \rho$$

- l'impulsion :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = - \operatorname{grad} P + \eta_S \Delta \vec{v} + \left(\frac{1}{3} \eta_S + \eta_V \right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{v} + X \operatorname{grad} \frac{A}{T}$$

avec :

$$\eta_S = \frac{L_{22}}{T}, \quad \eta_V = \frac{L_{VV}}{T} \quad \text{et} \quad X = \frac{L_{Va}}{T}$$

- l'énergie interne

$$\rho \frac{du}{dt} = (\lambda + AD') \Delta T + (TD' + AD) \Delta A - P \operatorname{div} \vec{v} + 2\eta_S (\operatorname{grad} \vec{v})^2 + \eta_V (\operatorname{div} \vec{v})^2 + \frac{X}{T} A \operatorname{div} \vec{v}$$

avec :

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2}, \quad D' = \frac{L_{q1}}{T^2} \quad \text{et} \quad D = \frac{L_{11}}{T}$$

- la transformation interne :

$$\rho \frac{d\xi}{dt} = - L_{aa} \frac{A}{T} - D \Delta A - X \frac{\operatorname{div} \vec{v}}{T} - D' \Delta T$$

Dans le cas d'un fluide simple que nous pouvons caractériser par A nul en permanence, ce système d'équations se réduit aux équations de l'hydrodynamique.

Les termes croisés de la matrice L sont généralement très petits, par exemple D' représente le coefficient de l'effet Soret dans un mélange réactif. Dans la suite nous les supposons négligeables.

Compte tenu du fait que l'on s'intéresse à de très faibles variations

(*) Les dérivées droites $\left(\frac{d}{dt}\right)$ représentent ce que l'on observe dans le système du laboratoire et les dérivées rondes $\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)$ correspondent au système barycentrique. Pour une grandeur x quelconque nous avons la relation :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} x$$

La température et la densité telles que nous les avons utilisées représentent les valeurs thermodynamiques définies dans un élément de volume se déplaçant avec le fluide.

des grandeurs, il est justifié de linéariser les équations obtenues. A l'équilibre les grandeurs A et $\vec{v}$ sont nulles. Ceci impliquera en particulier que les expressions écrites dans le système barycentrique ou dans le système du laboratoire seront identiques.

Après linéarisation les équations d'évolution sont simplement constituées par les équations de l'hydrodynamique linéarisée et l'équation de transformation interne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\rho}{dt} = -\rho_0 \operatorname{div} \vec{v} \\ \rho_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{grad} P + \eta_S \Delta \vec{v} + \left(\frac{1}{3}\eta_S + \eta_V\right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{v} \\ \rho_0 \frac{du}{dt} = \lambda \Delta T \\ \frac{d\xi}{dt} = -\frac{L_{aa}A}{T_0} - \frac{D}{\rho_0} \Delta A \end{array} \right.$$

Dans le cas de notre étude des fluides visqueux le terme $\frac{D}{\rho_0} \Delta A$ qui correspond à un transport diffusif n'intervient pas. En effet, d'une part nous travaillons avec un vecteur d'onde petit, d'autre part la viscosité étant très élevée le temps de diffusion sur une distance de l'ordre de l'inverse du vecteur d'onde est très long par rapport à tous les autres. Ceci peut être vérifié expérimentalement car le temps de relaxation de la variable supplémentaire observée en diffusion de la lumière ne dépend pas du vecteur d'onde^[48].

Dans le cas des gaz polyatomiques^[49] au contraire, la présence de ce terme est fondamentale car la durée de vie de l'excitation rovibrationnelle peut être longue par rapport au temps de diffusion.

Nous allons utiliser les équations phénoménologiques ci-dessus pour identifier les termes intervenant dans les matrices Ω et K_0 du formalisme de Mori. Comme nous n'étudions que les variables longitudinales nous choisirons pour vecteur colonne des variables lentes avec les mêmes notations que précédemment :

$$\left| \begin{pmatrix} \rho(\vec{k}, t) \\ \psi(\vec{k}, t) \\ \xi(\vec{k}, t) \\ T(\vec{k}, t) \end{pmatrix} \right\rangle$$

Dans les équations d'évolution écrites ci-dessus il intervient des quantités comme u , P , A que pour pouvoir fermer le système, nous devons exprimer en fonction des variables retenues. Il est alors nécessaire de développer une théorie thermodynamique à 3 variables. En particulier nous serons amenés à distinguer plusieurs cas suivant la dépendance de A en fonction des variables ρ et T .

- Si A ne dépend pas de la température ($(\frac{\partial A}{\partial T})_{\xi, \rho}$ est nul) le système sera dit structural.
- Si A ne dépend pas de la densité ($(\frac{\partial A}{\partial \rho})_{T, \xi}$ est nul) le système sera dit thermique.
- Si A dépend à la fois de la densité et de la température le système sera dit mixte.

Les valeurs correspondant au fluide simple (A nul en permanence) étant supposées connues, le modèle mixte comportera trois paramètres :

$$(\frac{\partial A}{\partial \xi})_{\rho, T}, \quad (\frac{\partial A}{\partial T})_{\xi, \rho} \quad \text{et} \quad (\frac{\partial A}{\partial \rho})_{T, \xi}$$

et les modèles structural et mixte en posséderont seulement deux.

Comme nous le verrons au prochain paragraphe, l'introduction d'une variable lente de type structural conduit en fait aux mêmes résultats que la théorie de la viscoélasticité (η dépendant de la fréquence).

Le modèle thermique s'applique bien à l'étude des gaz polyatomiques; dans ce cas la variable lente supplémentaire décrit les différences de populations des niveaux ro-vibrationnels des molécules par rapport à l'équilibre thermodynamique défini par la température locale. On conçoit alors aisément que cette variable supplémentaire ne dépende pas de la densité. Cependant les calculs des fonctions de corrélation intervenant en diffusion de la lumière que nous développons au paragraphe II C ne peuvent être appliqués directement à cette étude puisque nous négligeons le terme de transport diffusif.

4) Propriétés thermodynamiques d'un système à 3 variables:

Les variations envisagées étant très petites par rapport aux valeurs d'équilibre, la pression par exemple pourra s'écrire sous la forme :

$$P = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} \rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho, \xi} T + \left(\frac{\partial P}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} \xi$$

Nous cherchons à exprimer ces dérivées partielles en fonction de quantités connues et en fonction des paramètres du modèle :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\rho, T}, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\rho, \xi}, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_{T, \xi}$$

Toutes les quantités thermodynamiques prises à A constante (et nulle puisqu'on s'intéresse à des variations au voisinage de l'équilibre) correspondent au cas du fluide pur c'est-à-dire au cas où la variable interne évolue très rapidement par rapport au temps d'observation. On dira que l'on travaille à basse fréquence (0) par rapport à $1/\tau$.

Les grandeurs thermodynamiques prises à ξ constant reviennent à étudier un système où la variable interne est figée comme dans le cas d'un verre. On dira que l'on travaille à fréquence élevée (∞) par rapport à $1/\tau$. Ces conventions correspondent au schéma général des propriétés de la "transition vitreuse" que nous avons étudiées au paragraphe I A 1.

Soulignons que les notations fréquence nulle et fréquence infinie ne signifient pas que les grandeurs thermodynamiques dépendent de la fréquence mais signifient seulement que l'on considère soit A fixée soit ξ fixée. De plus quand nous écrivons :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} = \frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}}$$

$C_{\infty}^2/\gamma_{\infty}$ représente la compressibilité isotherme prise à ξ constant.

Le fait que C_{∞}^2 soit effectivement la valeur de la vitesse

du son que l'on observe à fréquence infinie doit être démontré en résolvant les équations dynamiques du système.

Nous établissons à l'appendice II les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,\xi} = \frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,A} + \rho_0^2 A_{\xi} \xi_{\rho}^2 = \frac{C_0^2}{\gamma_0} + \rho_0^2 A_{\xi} \xi_{\rho}^2$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,\xi} = \rho_0 \frac{C_{\infty}^2 \alpha_{\infty}}{\gamma_{\infty}} = \rho_0 \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} + \rho_0^2 A_{\xi} \xi_{\rho} \xi_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{\rho,T} = -\rho_0^2 A_{\xi} \xi_{\rho}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho,\xi} = \frac{C_{V\infty}}{T_0} = \frac{C_{V0}}{T_0} - A_{\xi} \xi_T^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{T,\xi} = -\frac{C_{p\infty} - C_{V\infty}}{\rho_0 T_0 \alpha_{\infty}} = -\frac{C_{p0} - C_{V0}}{\rho_0 T_0 \alpha_0} - A_{\xi} \xi_T \xi_{\rho}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,\rho} = A_{\xi} \xi_T$$

avec les notations :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \rho}\right)_{\rho,T} = A_{\xi}, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \rho}\right)_{T,\xi} = -A_{\xi} \xi_{\rho} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{\rho,\xi} = -A_{\xi} \xi_T$$

La condition de stabilité par rapport à la transformation interne s'écrit :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{\rho,T} \geq 0$$

D'où l'on déduit :

$$\frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{C_{p0}}{\gamma_0} - \frac{C_{p\infty}}{\gamma_{\infty}} \geq 0$$

En écrivant les conditions de stabilité dans les autres systèmes de variables nous trouvons les inégalités :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{S,P} \geq 0 \Rightarrow \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \geq 1 \quad \text{et} \quad \frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} \geq 1$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{\rho,S} \geq 0 \Rightarrow \frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} \geq 1 \quad \text{et} \quad \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \geq \frac{\gamma_0}{\gamma_{\infty}}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} \geq 0 \Rightarrow \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \geq 1 \quad \text{et} \quad \frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} \geq \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_0}$$

Nous avons donc quatre inégalités principales :

$$\frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} \geq 1, \quad \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \geq 1, \quad \frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} \geq \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_0} \quad \text{et} \quad \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \geq \frac{\gamma_0}{\gamma_{\infty}}.$$

Notons que les conditions de stabilité ne permettent pas d'obtenir d'information sur la variation du coefficient d'expansion thermique.

Nous aurions aussi pu écrire les conditions de stabilité par rapport aux transformations mécanique ou thermique. Les inégalités obtenues soit à A constant soit à ξ constant sont les mêmes qu'en thermodynamique classique (à 2 variables):

$$C_{V_0} > 0, \quad C_{V_{\infty}} > 0, \quad \gamma_0 > 1, \quad \gamma_{\infty} > 1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,\xi} > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,A} > 0$$

Après transformation de Fourier et compte tenu des relations précédentes les équations phénoménologiques linéarisées s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\rho}{dt} = -\rho_0 \psi \\ \frac{d\psi}{dt} = + \frac{C_\infty^2 k^2}{\gamma_\infty \rho_0} \rho - \left(\frac{4}{3} \eta_S + \eta_V \right) \frac{k^2}{\rho_0} \psi + \frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} T - \frac{A_\xi \xi_T k^2}{\rho_0} \xi \\ \frac{dT}{dt} = - \frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_{V_\infty}} T + \frac{T_0 A_\xi \xi_T^2}{\tau C_{V_\infty}} T - \left(\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty} \right) \psi - \frac{T_0 A_\xi \xi_T \xi_\rho}{C_{V_\infty} \tau} \rho + \frac{T_0 A_\xi \xi_T}{C_{V_\infty} \tau} \xi \\ \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\tau} \xi + \frac{\xi_\rho}{\tau} \rho + \frac{\xi_T}{\tau} T \end{array} \right.$$

en posant (*) $\tau = \frac{T_0}{L_{aa} A_\xi}$

Etudions les diverses grandeurs qui interviennent :

- C_{p_∞} et C_∞ dépendent des valeurs basse fréquence C_{p_0} , C_0 et des paramètres du modèle A_ξ , ξ_T et ξ_ρ

- α_0 et α_∞ , lorsqu'on résout les équations, n'interviennent que par leur rapport qui vaut :

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} = \left(\frac{C_{p_0}}{C_{p_\infty}} \frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_\infty - 1} \frac{C_\infty^2}{C_0^2} \right)^{1/2}$$

(*) Remarquons que L_{aa} étant un élément diagonal de la matrice L , L_{aa} sera toujours positif. La condition de stabilité vis-à-vis de la transformation interne ($A_\xi > 0$) entraîne que τ sera positif.

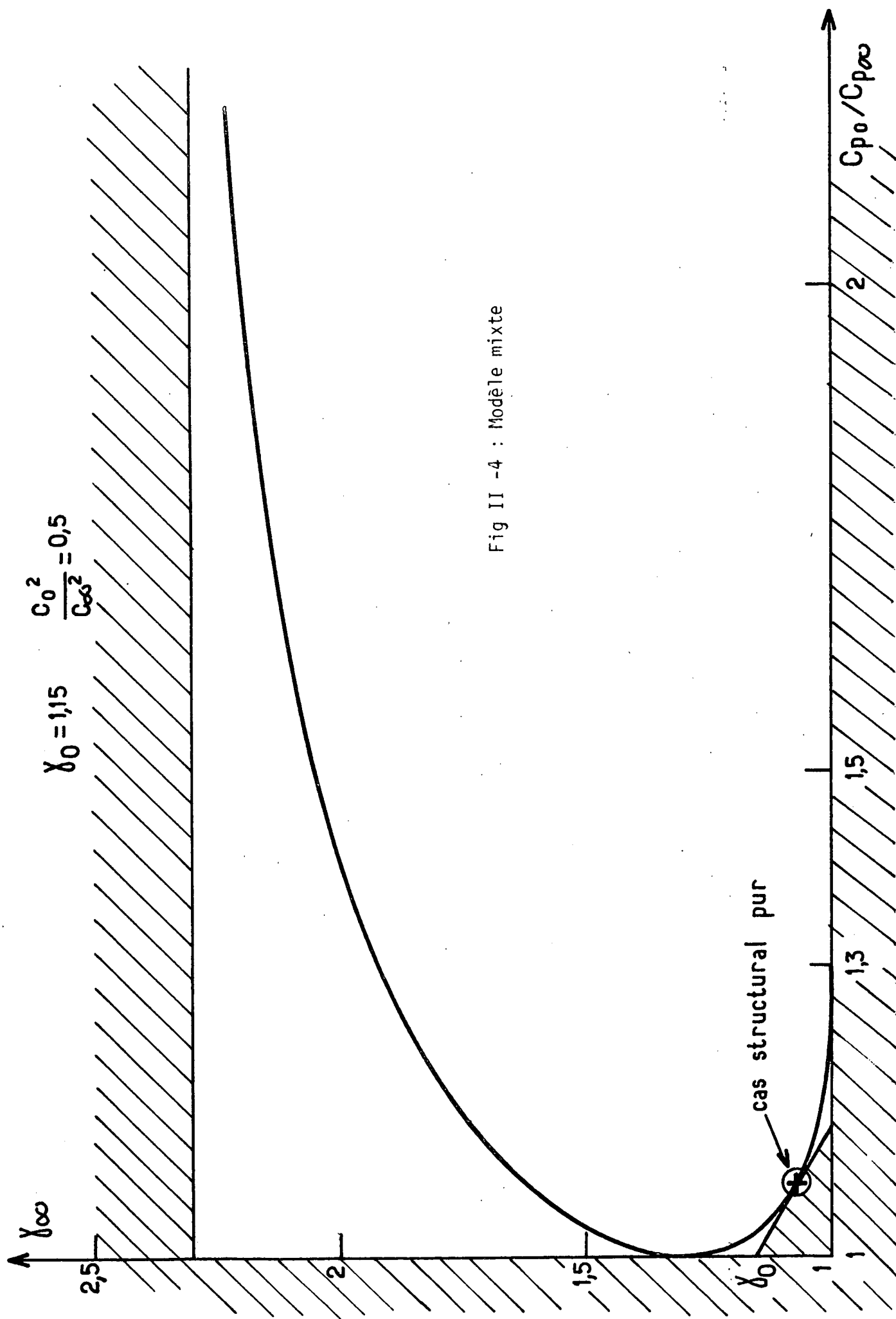


Fig II -4 : Modèle mixte

• γ_∞ peut être calculé à partir de la relation calorimétrique établie à l'appendice II :

$$2 \frac{C_0}{C_\infty} \sqrt{\frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} (\gamma_\infty - 1)(\gamma_0 - 1)} = \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} \left(\gamma_0 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \right) + \gamma_\infty \frac{C_0^2}{C_\infty^2} - 1$$

Dans le cas structural pur nous trouvons :

$$\gamma_\infty = \frac{\gamma_0 C_\infty^2}{\gamma_0 C_\infty^2 - (\gamma_0 - 1) C_0^2}$$

Dans le cas thermique γ_∞ est égal à :

$$\gamma_\infty = \gamma_0 \frac{C_\infty^2}{C_0^2}$$

Dans le cas mixte γ_∞ peut être calculé en résolvant la relation calorimétrique ci-dessus. A titre d'exemple les valeurs obtenues pour γ_0 égal à 1,15 et C_0^2 / C_∞^2 égal à 0,5 en fonction du rapport $C_{p0} / C_{p\infty}$ sont représentées sur la figure II-4.

Nous trouvons deux solutions possibles lorsque le rapport $C_{p0} / C_{p\infty}$ est inférieur ou égal à la valeur :

$$\gamma_0 = \frac{\frac{C_0^2}{C_\infty^2}}{1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}}$$

Cette quantité vaut 1,3 dans l'exemple numérique choisi et diminue lorsque la dispersion de la vitesse du son augmente.

Les conditions de stabilité excluent les zones hachurées. Pour éliminer l'une des branches nous devons donc avoir plus d'informations sur le système. En effet la connaissance de C_0^2 / C_∞^2 et de $C_{p0} / C_{p\infty}$ ne suffit pas pour déterminer les 3 paramètres du modèle.

Dans le cas où le coefficient d'expansion thermique est plus petit dans le verre que dans le liquide ($\alpha_\infty / \alpha_0 < 1$) la branche supérieure doit être éliminée pour des valeurs de $C_{p0} / C_{p\infty}$ inférieures à la valeur de

Tableau II-3

Modèle mixte

ρ	ψ	ξ	T	
0	ρ_0	0	0	ρ
$-\frac{C_\infty^2 k^2}{\gamma_\infty \rho_0}$	$\frac{\eta_L k^2}{\rho_0}$	$\rho_0 A_\xi \xi_\rho k^2$	$-\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty}$	ψ
$-\frac{\xi_\rho}{\tau}$	0	$\frac{1}{\tau}$	$-\frac{\xi_T}{\tau}$	ξ
$\frac{T_0 A_\xi \xi_T \xi_\rho}{C_{V_\infty} \tau}$	$\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty}$	$-\frac{T_0 A_\xi \xi_T}{C_{V_\infty} \tau}$	$a_\infty \gamma_\infty + \frac{T_0 A_\xi \xi_T^2}{C_{V_\infty} \tau}$	T

avec $a_\infty = \frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_{p_\infty}}$

$C_{p0}/C_{p\infty}$ trouvée dans le cas thermique pur et qui vaut dans l'exemple numérique de la courbe II-4 : 4,33.

Aucune considération thermodynamique ne permet de prédire le signe de $\alpha_\infty/\alpha_0 - 1$. Cette quantité a été trouvée négative pour beaucoup de verres mais des mesures anciennes ont montré dans le cas de la silice [16] une dispersion: $\alpha_0 - \alpha_\infty$ de signe négatif.

Tous les termes intervenant dans les équations phénoménologiques peuvent donc s'exprimer en fonction des valeurs basse fréquence (supposées connues) des paramètres de la théorie A_ξ , ξ_T , ξ_p et du temps de relaxation τ (égal à $T_0/L_{aa} A_\xi$ où L_{aa} est un coefficient cinétique qui a priori n'est pas connu).

5) Matrices Ω et K_0

Si nous supposons que les variables choisies décrivent tous les processus lents du milieu nous pouvons identifier les matrices Ω et K_0 du formalisme de Mori à l'aide des équations phénoménologiques étudiées précédemment.

En effet dans ce cas le temps de corrélation de la force aléatoire est négligeable devant les temps caractéristiques de l'évolution des variables choisies et l'équation des fonctions de corrélation s'écrit :

$$\varphi(s) = \frac{1}{sI - i\Omega + K_0} \varphi(0)$$

Les variables lentes retenues étant :

$$\begin{pmatrix} \rho(\vec{k}, s) \\ \psi(\vec{k}, s) \\ \xi(\vec{k}, s) \\ T(\vec{k}, s) \end{pmatrix}$$

la matrice $W = -i\Omega + K_0$ obtenue par identification est donnée au tableau II.3.

Dans le calcul des fonctions de corrélation qui interviennent en diffusion de la lumière nous verrons que les paramètres du modèle (A_ξ , ξ_p et ξ_T) n'apparaissent que par les combinaisons C_0^2/C_∞^2 , $C_{p0}/C_{p\infty}$ et τ .

Nous supposerons C_0^2/C_∞^2 connu (mesuré par exemple par ultrasons ou diffusion Brillouin) et nous étudierons les diverses prédictions de ce modèle en fonction de τ et $C_{p0}/C_{p\infty}$.

C - Modèle mixte

Nous supposerons dans ce modèle que les propriétés relaxationnelles d'un fluide visqueux sont entièrement décrites par l'introduction d'une variable lente supplémentaire. Les expressions des matrices Ω et K_0 du formalisme de Mori ont été établies dans ce cas (à partir d'équations phénoménologiques) au paragraphe précédent.

Nous nous proposons ici d'étudier dans ce modèle les propriétés des différentes fonctions de corrélation qui interviennent en diffusion de la lumière spontanée ou Rayleigh forcée.

Suivant l'ordre de grandeur du temps de relaxation de la variable interne (τ) par rapport aux temps caractéristiques des modes hydrodynamiques (propagation des ondes sonores, diffusion de la chaleur) nous serons amenés à considérer différents domaines.

Les deux autres paramètres du modèle seront exprimés à l'aide de la dispersion du son que nous supposerons connue et du rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$ que nous ferons varier entre 1 et 2 (valeurs plausibles d'après les résultats obtenus par calorimétrie de part et d'autre de la "transition vitreuse" cf I A)

Les modèles structural et thermique seront traités comme cas particuliers, le rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$ étant alors égal respectivement à $\gamma_0 - (\gamma_0 - 1)C_0^2/C_\infty^2$ et à $(\gamma_0 - C_0^2/C_\infty^2)/(\gamma_0 - 1)$.

Nous utiliserons souvent le même exemple numérique que pour le modèle hydrodynamique phénoménologique $C_0^2/C_\infty^2 = 0,5$, $\gamma_0 = 1,15$ valeurs qui correspondent approximativement au cas de la glycérine.

L'application de ce modèle à l'analyse de la lumière diffusée comportera

- d'abord la résolution de l'équation de dispersion qui nous permettra de déterminer les temps caractéristiques des modes propres du fluide
- puis l'étude des contributions de ces divers modes à la lumière diffusée.

Dans le cas de la diffusion spontanée nous serons amenés à chercher les propriétés d'indépendance statistique des variables introduites précédemment. Ceci nous permettra de plus de réduire le système de variables choisies aux variables hydrodynamiques usuelles (la variable lente supplémen-

taire introduite ici apparaissant sous la forme d'une contribution lente de la force aléatoire) et de comparer aux approches développées précédemment aux paragraphes IC et II A.

1) Equation de dispersion

Le déterminant de la matrice $sI+W$ est du 4ème degré en s ; l'équation de dispersion ($\det (sI + W) = 0$) aura 4 racines. En plus des modes de propagation des ondes sonores et de diffusion de la chaleur la quatrième racine correspond au mode de transformation interne que nous noterons M.

En comparant le temps τ aux temps τ_S et τ_C

($\tau_S = \frac{1}{c_0 k}$ et $\tau_C = \frac{\rho_0 c_p}{\lambda k^2}$ cf paragraphe II A 2) nous pouvons envisager divers cas limites :

• Examinons d'abord le cas où le temps de relaxation τ est très court devant τ_S et τ_C . Les racines de l'équation de dispersion sont :

$$-\frac{1}{\tau} - \frac{c_{p0}}{c_{p\infty}} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}, \quad \pm i c_0 k - \Delta, \quad -\frac{\lambda k^2}{\rho_0 c_{p0}}$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{1}{2} \left(\eta_L + \frac{\lambda}{c_{p0}} (\gamma_0 - 1) \right) \frac{k^2}{\rho_0}$$

La propagation des ondes sonores et la diffusion de la chaleur sont identiques à ce qu'on trouve dans un fluide simple.

• Considérons le cas où τ est plus grand que le temps τ_S .

Le déplacement Brillouin vaut alors $c_\infty k$. Ce résultat justifie la notation C_∞^2/γ_∞ que nous avons prise pour la compressibilité isotherme à ξ constant c'est-à-dire dans le cas où la variable interne est figée.

Si τ est très grand devant τ_C la largeur Brillouin est égale à la quantité $\frac{1}{2} (b + (\gamma_\infty - 1)a_\infty)$. Dans le cas intermédiaire où τ est grand devant τ_S et a une valeur quelconque par rapport à τ_C , l'expression de la largeur Brillouin est plus complexe et dépend de τ .

Les autres racines sont solutions de l'équation approchée :

$$s^2 + s \left(\frac{1}{\tau} \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} + a_0 \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \right) + \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \frac{a_0}{\tau} = 0$$

Analysons plus en détail les propriétés de la partie centrale.

- Si τ est très petit par rapport au temps τ_c les racines sont :

$$-\frac{1}{\tau} \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}, \quad -\frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_{p0}}$$

- Si τ est le temps le plus long du problème nous aurons :

$$-\frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_{p\infty}}, \quad -\frac{1}{\tau} \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}$$

Dans ce cas la vitesse du son est c_∞ et le temps caractéristique de diffusion de la chaleur $\rho_0 C_{p\infty} / \lambda k^2$

Ceci justifie l'habitude de choisir la notation fréquence ω pour les quantités thermodynamiques prises dans le cas où la variable interne ξ est figée.

En notant τ_R le temps Rayleigh et τ_M le temps correspondant à la variable interne nous aurons :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$$

Dans ce modèle les racines de la partie centrale étant solutions d'une équation du second degré, leur produit vaut :

$$\tau_R \tau_M = \frac{C_\infty^2}{C_0^2} \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty} \frac{\tau}{a_0}$$

Dans le cas structural pur nous aurons les relations :

$$\xi_T = 0 \quad C_{v\infty} = C_{v0}$$

d'où

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty} = \gamma_0 - (\gamma_0 - 1) \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$$

Pour l'exemple numérique que nous avons choisi précédemment nous aurons :

$$\gamma_0 = 1,15 \quad \frac{C_0^2}{C_\infty^2} = 0,5$$

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = 1,08$$

Il y a donc une très faible variation des temps de relaxation interne et de diffusion de la chaleur lorsque les deux modes se croisent .

Dans le cas thermique pur nous aurons :

$$\varepsilon_p = 0 \quad \gamma_\infty = \gamma_0 \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$$

d'où :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \frac{1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}}{\gamma_0 - 1}$$

soit pour le même exemple numérique : 3,33. Les temps de relaxation interne et de diffusion de la chaleur seront ici très déplacés.

L'étude de ces deux cas particuliers montre que la partie centrale est beaucoup plus sensible au choix des paramètres du modèle que l'étude des ondes sonores. Dans le cas de la glycérine le rapport des chaleurs spécifiques dans le liquide et dans le verre vaut 1,6. Compte tenu de la dispersion du son ni le modèle structural pur ni le modèle thermique pur ne peuvent rendre compte de cette valeur d'où la nécessité de développer le cas mixte.

2) Nomenclature des valeurs limites du temps de relaxation de la variable interne.

De nombreux auteurs [50][51] ont introduit des temps de relaxation à grandeurs thermodynamiques constantes. Par exemple la quantité que nous notons τ_M^∞ est appelée temps de relaxation à pression et température constantes que nous noterons $\tau_{p,T}$. En effet τ_M^∞ est observé lorsque le temps caractéristique de la transformation interne est le plus long du problème c'est-à-dire plus long que le temps d'évolution des ondes sonores, donc à pression constante, et plus long que le temps de diffusion de la chaleur, donc à température constante. De même τ_M^0 pourra-être identifié à $\tau_{p,S}$.

Un certain nombre de relations existe entre ces différents temps. En effet l'équation d'évolution de la variable ξ s'écrit indépendamment du système de variables choisi :

$$\frac{d\xi}{dt} = -\ell A \quad \text{avec} \quad \ell = \frac{L_{aa}}{T_0}$$

Nous pouvons définir $\tau_{V,T}$ et $\tau_{p,S}$ par exemple comme (*):

$$\tau_{V,T} = \frac{1}{\ell \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,T}} \quad \tau_{p,S} = \frac{1}{\ell \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,S}}$$

(*) Le coefficient cinétique ℓ étant positif, tous les temps ($\tau_{V,T}$, $\tau_{p,S}$ etc...) seront positifs car la condition de stabilité par rapport à la transformation interne implique que les quantités $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,T}$, $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,S}$ etc... sont toutes positives.

Or λ est un coefficient cinétique qui ne dépend pas du choix des variables ; nous aurons donc simplement :

$$\frac{\tau_{P,S}}{\tau_{V,T}} = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,S}}$$

En utilisant la méthode des jacobiens nous trouvons :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \frac{\partial(A, \rho, T)}{\partial(\xi, \rho, T)} = \frac{\partial(A, \rho, T)}{\partial(A, P, T)} \cdot \frac{\partial(A, P, T)}{\partial(A, P, S)} \cdot \frac{\partial(A, P, S)}{\partial(\xi, P, S)} \cdot \frac{\partial(\xi, P, S)}{\partial(\xi, P, T)} \cdot \frac{\partial(\xi, P, T)}{\partial(\xi, \rho, T)}$$

$$\text{soit : } \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,S} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,A} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,A}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\xi} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,\xi}}$$

d'où nous déduisons :

$$\tau_{P,S} = \frac{C_{\infty}^2 C_{p\infty} \gamma_0}{C_0^2 C_{p0} \gamma_{\infty}} \tau_{V,T}$$

De même nous aurons :

$$\tau_{V,S} = \frac{C_{p\infty} \gamma_0}{C_{p0} \gamma_{\infty}} \tau_{V,T}$$

$$\tau_{P,T} = \frac{C_0^2 \gamma_{\infty}}{C_{\infty}^2 \gamma_0} \tau_{V,T}$$

Compte tenu du fait que $\tau_{V,T}^{(*)}$ est identique au temps de notre modèle les valeurs du temps de relaxation de la transformation interne déduites de ces relations sont identiques à celles trouvées en résolvant l'équation de dispersion dans les différents cas limites.

En particulier suivant que le temps de relaxation interne est soit plus court soit plus long que le temps de diffusion de la chaleur nous aurons :

$$\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty} = \frac{\tau_{P,S}}{\tau_{P,T}} = \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}}$$

3) Fonctions de corrélation au temps nul.

Pour calculer les amplitudes des divers modes nous devons connaître la matrice des fonctions de corrélation au temps nul $\mathcal{C}(0)$.

En diffusion Rayleigh forcée, comme précédemment, tous les éléments sont nuls sauf $\langle T(\vec{k},0) T(\vec{k},0) \rangle$.

En diffusion spontanée la matrice $\mathcal{C}(0)$ est déterminée par les propriétés des fluctuations. Précédemment, dans le cas d'un liquide simple ou dans le modèle hydrodynamique phénoménologique, la densité et la température étant statistiquement indépendantes seule intervenait la fonction de corrélation $\langle \rho(\vec{k},0) \rho(\vec{k},0) \rangle$. Dans le cas d'une variable supplémentaire nous devons chercher les propriétés d'indépendance statistique dans le nouvel ensemble $\{\rho, \psi, \xi, T\}$. Remarquons que ξ comme les autres variables thermodynamiques est orthogonale à la vitesse (**). Il nous suffit donc de calculer $\langle \rho(\vec{k},0) \xi(\vec{k},0) \rangle$, $\langle \rho(\vec{k},0) T(\vec{k},0) \rangle$ et $\langle T(\vec{k},0) \xi(\vec{k},0) \rangle$. Pour cela nous adopterons une description du type ensemble grand canonique. [52]

Considérons un système en contact avec un thermostat par l'intermédiaire d'un piston. Le système est supposé très petit par rapport au thermostat-pressostat (réservoir). La variable interne ξ sera supposée locale.

(*) Le temps τ_{VT} n'est pas directement mesurable dans nos expériences.

(**) Ceci est lié à la différence des parités de la vitesse et des variables thermodynamiques par renversement du sens du temps ou des coordonnées d'espace.

c'est-à-dire qu'elle ne se transporte pas donc qu'elle ne s'échange pas avec le réservoir (cette hypothèse ne serait pas valable dans le cas d'un gaz polyatomique).

La probabilité de trouver le système dans l'état d'énergie E_ℓ et de volume V s'écrit :

$$\mathcal{P}(E_\ell, V) = e^{(1/k_B) S_R(E_0 - E_\ell, V_0 - V)}$$

où les indices 0 représentent les quantités prises pour l'ensemble système plus réservoir et où S_R est l'entropie du réservoir.

Compte tenu du fait que le système est très petit devant le réservoir il est justifié de faire un développement de S_R limité au premier ordre en E_ℓ et V . En utilisant les définitions de la pression et de la température nous trouvons :

$$\mathcal{P}(E_\ell, V) = x e^{-(1/k_B T_0)(E_\ell - P_0 V)}$$

avec $x = e^{S_R/k_B}$

En fait on ne s'intéresse pas à la probabilité d'avoir l'état ℓ mais une énergie comprise entre E et $E + dE$. Il faut multiplier $\mathcal{P}(E_\ell, V)$ par le nombre d'états du système d'énergie E_ℓ qui est e^{S/k_B} :

$$\mathcal{P}(E, V, S) = e^{S/k_B} \mathcal{P}(E_\ell, V) = x' e^{-(1/k_B T_0)(E - T_0 S - P_0 V)}$$

où $x' = x e^{S/k_B}$

La variable interne ξ intervient uniquement dans l'entropie du système S lorsque l'on cherche le nombre d'états d'énergie E_ℓ .

La relation précédente exprime la probabilité d'une fluctuation E , S et V du système. Pour calculer la probabilité d'une fluctuation ρ , T et ξ nous devons exprimer $E - T_0 S - P_0 V$ en fonction de ces variables. Les détails des calculs sont donnés à l'appendice III. On obtient :

$$E - T_0 S - P_0 V = A_0 \xi + \frac{C_{V\infty}}{2T_0} T^2 + \frac{1}{2\rho_0^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,\infty} \rho^2 + \frac{A_\xi}{2} \xi^2 - A_\xi \xi_\rho \rho \xi$$

Cette expression confirme que l'état d'équilibre (c'est-à-dire l'état le plus probable) correspond au minimum de cette expression soit

$A_0 = 0$. Par ailleurs, si ξ n'est pas à l'équilibre, la probabilité dépend au 1er ordre de ξ ($A_0 \neq 0$), c'est-à-dire que le système réagit différemment suivant le signe de la perturbation. Cette propriété est bien connue dans l'étude des réactions chimiques [53].

La probabilité d'une fluctuation ρ, T, ξ par rapport à l'équilibre thermodynamique est égale à :

$$\mathcal{P}(\rho, T, \xi) = x' \exp \left[- \frac{1}{2k_B T_0} \left(\frac{C_{V\infty}}{T_0} T^2 + \frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T\infty} \rho^2 + A_\xi \xi^2 - 2A_\xi \xi_\rho \rho \xi \right) \right]$$

L'amplitude des fluctuations est donnée par des intégrales de la forme :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathcal{P}(x, y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x, y) dx dy}$$

dont le calcul est simplifié en écrivant le terme intervenant dans l'argument de l'exponentielle sous la forme d'une somme de carrés. Nous trouvons (cf appendice III) :

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{k_B T_0 x_{T0}}{V_e} \rho_0^2$$

$$\langle T^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{C_{V\infty}}$$

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{1}{A_\xi} \frac{x_{T0}}{x_{T\infty}}$$

$$\langle \rho T \rangle = 0$$

$$\langle T \xi \rangle = 0$$

$$\langle \rho \xi \rangle = \xi_\rho \langle \rho^2 \rangle$$

où x_T et $x_{T\infty}$ sont les valeurs de la compressibilité isotherme soit à A constant soit à ξ constant et où V_e représente le volume étudié.

Dans le cas d'un fluide simple, c'est-à-dire A nul en permanence ($A_\xi = \xi_\rho = 0$), on retrouve bien les amplitudes usuelles.

(cf IC 3). L'amplitude $\langle \xi^2 \rangle$ est infinie en effet dans ce cas une variation de

ξ n'entraîne pas de variation d'énergie et ξ peut prendre n'importe quelle valeur.

Ces résultats montrent d'une part que la présence de la variable supplémentaire modifie l'amplitude des fluctuations de température. D'autre part les variables ξ et ρ ne sont pas statistiquement indépendantes alors que T et ξ , et ρ et T le sont. La matrice des fonctions de corrélation des fluctuations au temps nul ($\mathcal{C}(0)$) n'est pas diagonale et le calcul des contributions en diffusion spontanée fait intervenir une combinaison linéaire des cofacteurs $\rho\rho$ et $\rho\xi$ de la matrice $sI+W$.

4) Etude des intensités en diffusion spontanée :

Compte tenu des résultats du paragraphe précédent la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité s'écrit :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, s) \rho(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle} = \frac{H_{\rho\rho}(s) + \xi_{\rho} H_{\rho\xi}(s)}{D(s)} = \frac{N_S(s)}{D(s)}$$

où $H_{\rho\rho}$ et $H_{\rho\xi}$ sont les cofacteurs $\rho\rho$ et $\rho\xi$ de la matrice $sI+W$. Le calcul de l'intensité des divers modes revient à réduire en éléments simples le rapport $N_S(s) / D(s)$.

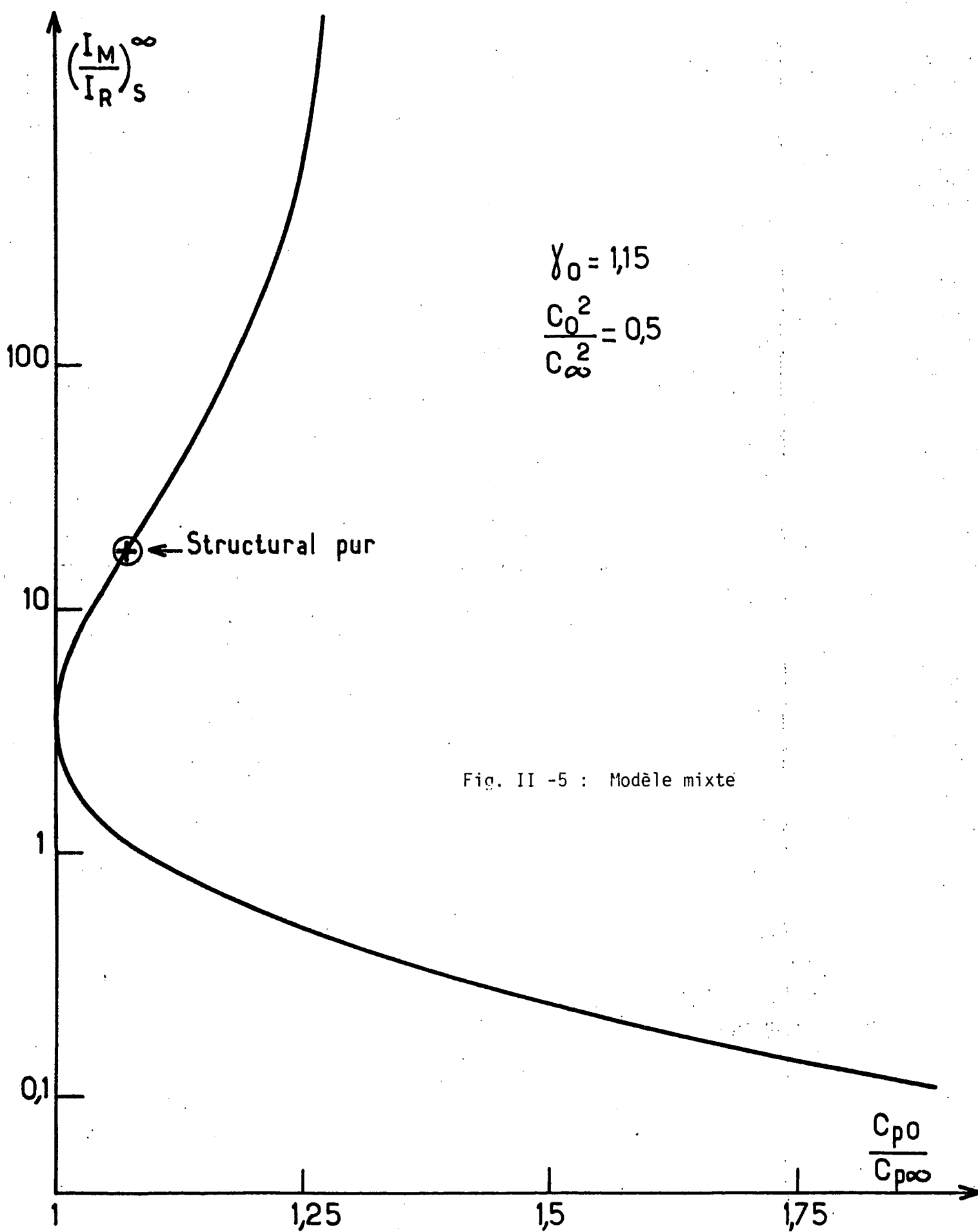
Etudions d'abord le rapport Landau-Placzek :

- Si τ est très court par rapport à τ_S , le mode de relaxation interne a une intensité nulle. Le rapport Landau Placzek (rapport des contributions des modes de diffusion de la chaleur et de propagation des ondes sonores) a la même valeur que dans un fluide simple $\gamma_0 - 1$.
- Dans le cas où τ est très grand devant τ_S ce rapport devient $\gamma_0 \frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} - 1$. Ce résultat, ne dépendant que de γ_0 et C_0^2 / C_{∞}^2 , aura la même valeur dans les cas structural, thermique et mixte. L'expression trouvée ici est de plus identique à celle que nous avons trouvée dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

Etudions la partie centrale :

L'expression approchée de $N_S(s)$ est du premier degré et nous pouvons l'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{C_{\infty}^2 k^2} N_S(s) = s \left(1 - \frac{1}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_{\infty}^2} \right) + \frac{1}{\tau} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \frac{C_0^2}{C_{\infty}^2} - \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_0} \left(\frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0} \right) + a_0 \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \left(1 - \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_{\infty}^2} \right)$$



- Si τ est très petit par rapport à τ_c nous trouvons :

$$I_R^0 = \frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0}, \quad I_M^0 = \frac{1}{\gamma_0} \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \right)$$

comme pour le rapport Landau Placzek, ces expressions ne dépendent que de C_0^2 / C_∞^2 et de γ_0 et donc seront les mêmes dans les cas structural, thermique et mixte. De plus ces valeurs sont aussi identiques à celles calculées dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

- Si τ est le temps le plus long du problème nous aurons :

$$I_R^\infty = \frac{(\gamma_\infty - 1)}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_\infty^2}, \quad I_M^\infty = 1 - \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$$

Dans le cas structural pur, avec le même exemple numérique que précédemment, nous aurons :

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_S^\infty = 17,57$$

Cela signifie que, lorsque τ est le temps le plus long, la raie de relaxation est nettement plus intense que la raie Rayleigh.

Dans le cas thermique pur I_M^∞ est nul, seul le mode de diffusion de la chaleur contribue à la partie centrale.

Dans le cas général nous avons tracé la variation de $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_S^\infty$ en fonction du rapport $C_p^0 / C_{p\infty}$ (cf figure II-5). En dessous de la valeur 1,3 nous avons reporté les deux branches correspondant aux deux racines possibles de γ_∞ . Notons que ce rapport d'intensités varie très rapidement avec $C_p^0 / C_{p\infty}$, il y aura donc tout intérêt à l'étudier expérimentalement.

La résolution générale peut être faite de manière numérique. Nous avons tracé sur la figure II-6 les diagrammes d'intensité correspondant au cas structural pur S, au cas thermique T et à deux cas mixtes M_1 (correspondant à $C_{p0} / C_{p\infty} = 1,2$) et M_2 (correspondant à $C_{p0} / C_{p\infty} = 1,8$). Dans le cas de M_1 nous avons retenu la plus petite valeur de γ_∞ (qui semble mieux

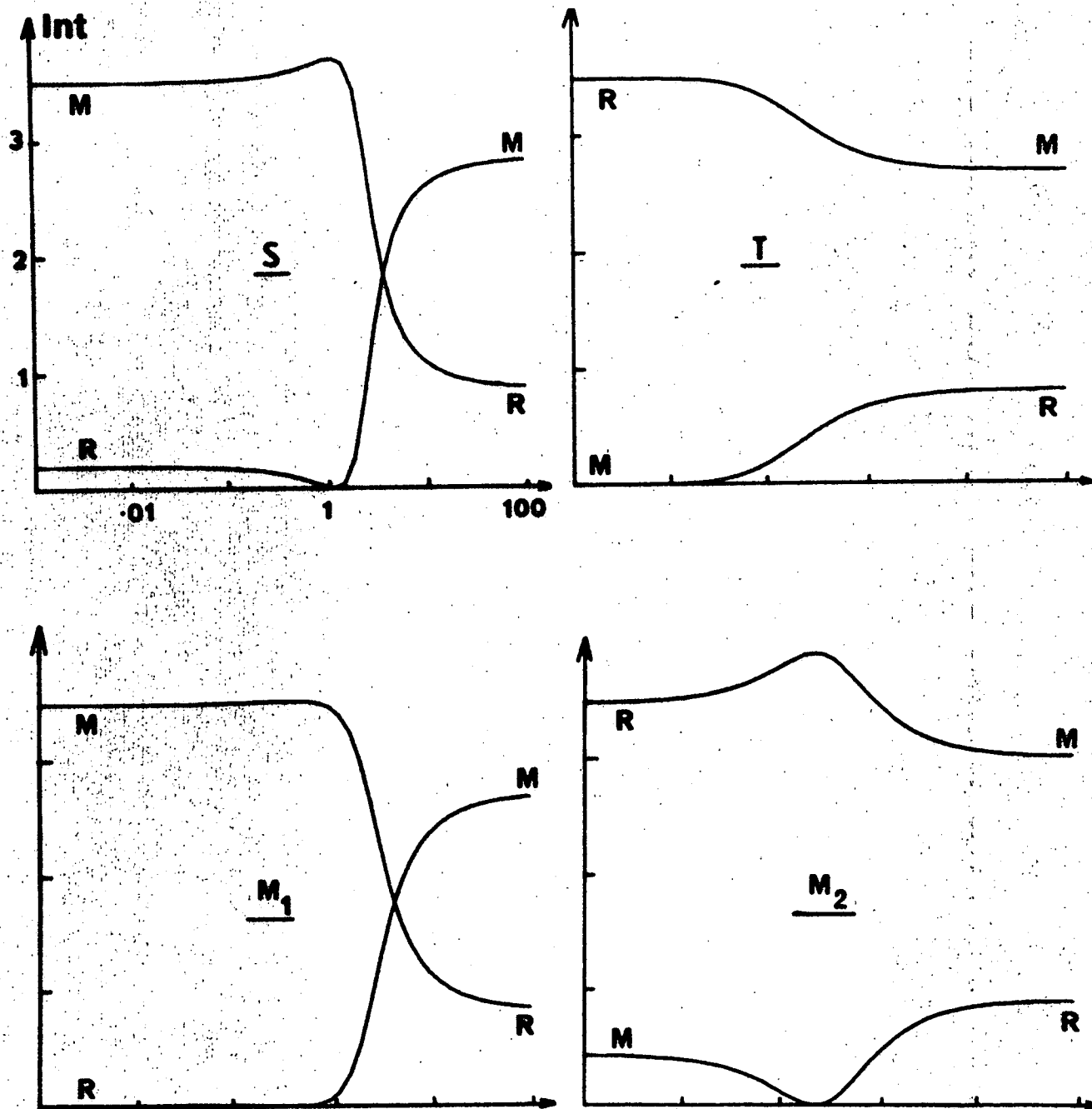


Fig II-6 : Variation des intensités en diffusion spontanée en fonction de $a_0\tau$ pour différentes valeurs de $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$ (modèle mixte).

correspondre à l'exemple de la glycérine puisque pour ce fluide α_∞/α_0 est inférieur à 1). Le diagramme obtenu dans le cas structural est très semblable à celui calculé dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

5) Etude des intensités en diffusion Rayleigh forcée

La quantité qui intervient est :

$$\frac{\langle \rho(\vec{k}, s) T(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle} = \frac{N_F(s)}{D(s)}$$

où $N_F(s)$ est simplement le cofacteur ρT de la matrice $SI+W$ qui est égal à :

$$N_F(s) = -\rho_0 \frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} \left(s + \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \right)$$

Comme dans le modèle hydrodynamique phénoménologique la somme des intensités pour une fonction de corrélation croisée est nulle, le degré de N_F est inférieur de plus d'une unité au degré de $D(s)$.

• Si τ est très petit par rapport aux autres constantes de temps tout se passe comme dans un fluide simple. La contribution du mode de relaxation est négligeable. Les ondes sonores participent à la construction du réseau (avec une amplitude $\rho_0 \alpha_0/\gamma_0$) qui est détruit par diffusion de la chaleur (avec une amplitude $-\rho_0 \alpha_\infty/\gamma_\infty$).

• Si τ est très grand par rapport à τ_S et très petit par rapport à τ_C , nous aurons les contributions suivantes :

pour les ondes sonores $\rho_0 \alpha_\infty/\gamma_\infty$

pour le mode de relaxation $-\rho_0 \alpha_\infty/\gamma_\infty \left(1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} \right)$

pour la diffusion de la chaleur $-\rho_0 \alpha_\infty/\gamma_\infty \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} \right)$

Nous vérifions que la somme des trois amplitudes est nulle.

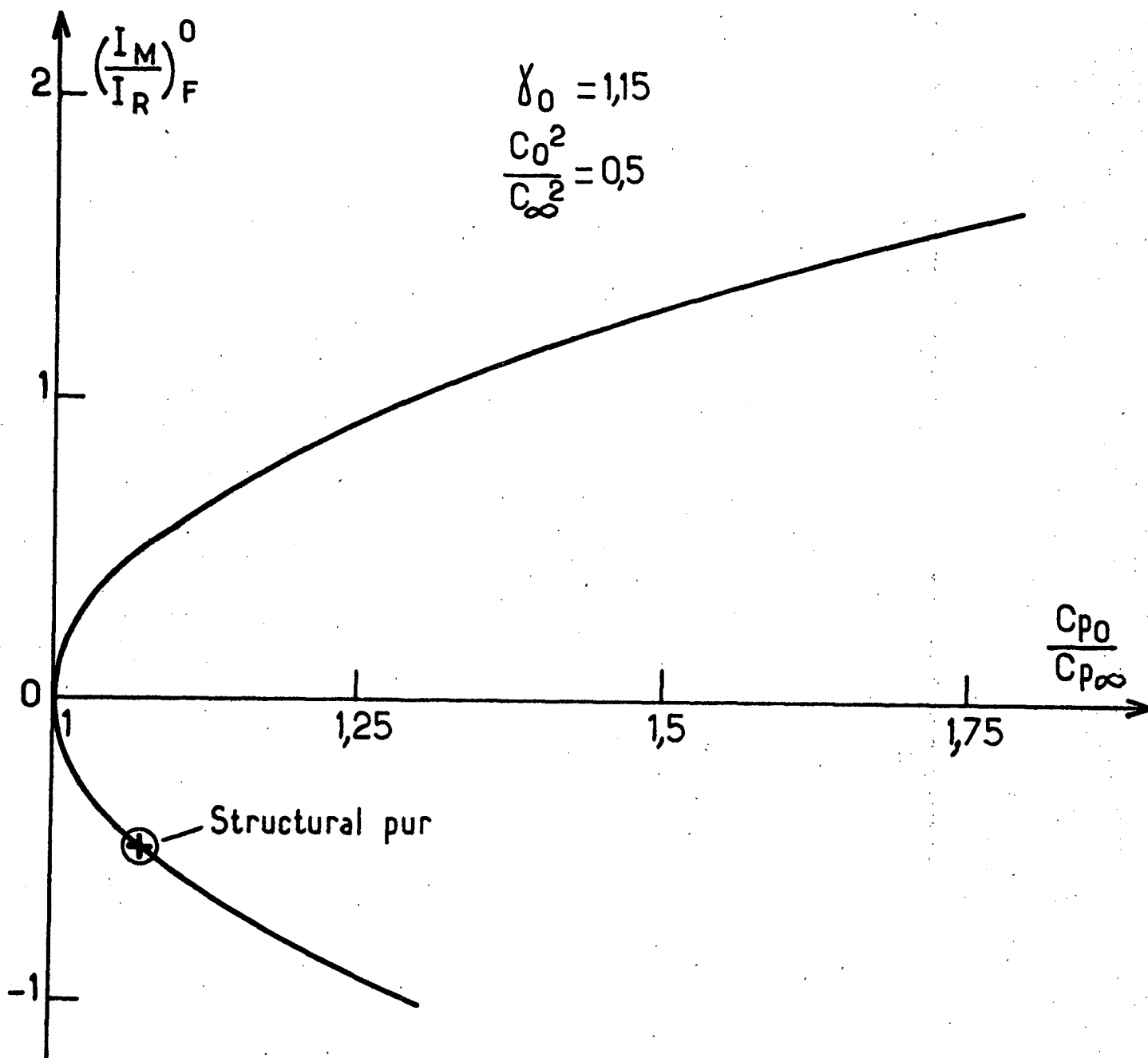


Fig II-7 : Modèle mixte.

Supposons que les coefficients d'expansion thermique aient le même signe dans le verre et dans le liquide ; les modes caractéristiques de la propagation des ondes sonores et de la diffusion de la chaleur contribuent alors dans le même sens que précédemment. Pour le mode de relaxation interne tout dépend du signe de $1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}}$

Dans le cas structural pur nous aurons :

$$\frac{\alpha_\infty}{\alpha_0} = \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \quad \text{et} \quad \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} = 1$$

d'où

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0 = \frac{\alpha_\infty}{\alpha_0} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} - 1 = \frac{C_0^2}{C_\infty^2} - 1 = -0,5$$

L'amplitude du mode de relaxation est de signe opposé à l'amplitude de la diffusion de la chaleur.

Dans le cas thermique pur nous aurons :

$$\frac{\alpha_\infty}{\alpha_0} = \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} = 1$$

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0 = \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} - 1 = 2,33$$

Le mode de relaxation contribue dans le même sens que le mode de diffusion de la chaleur.

Dans le cas général nous avons tracé le rapport des contributions $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$ en fonction du rapport des chaleurs spécifiques : figure II-7. Pour les valeurs de $C_{p0}/C_{p\infty}$ inférieures à 1,3 nous avons deux branches correspondant aux deux déterminations possibles de γ_∞ , la plus petite des racines de γ_∞ donnant un rapport des amplitudes négatif.

L'étude en diffusion Rayleigh forcée est donc un test très sensible du modèle puisque, suivant la valeur du rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$, nous trouverons une contribution soit positive soit négative.

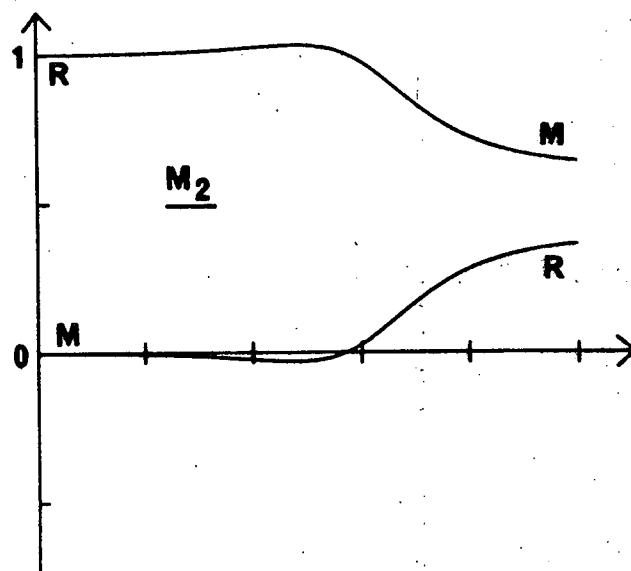
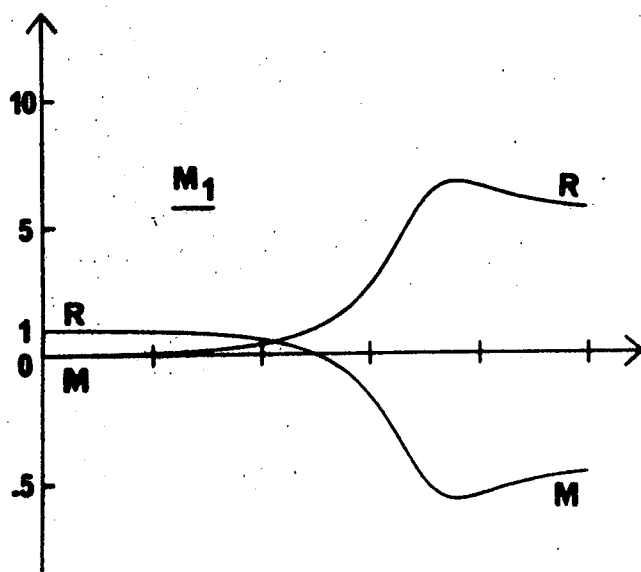
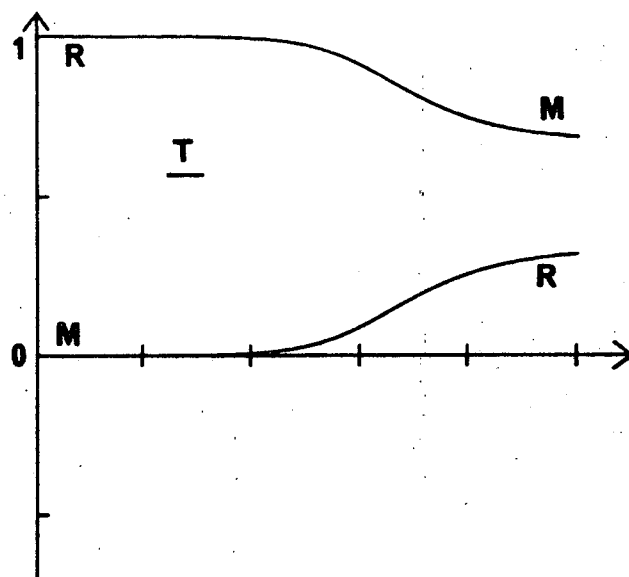
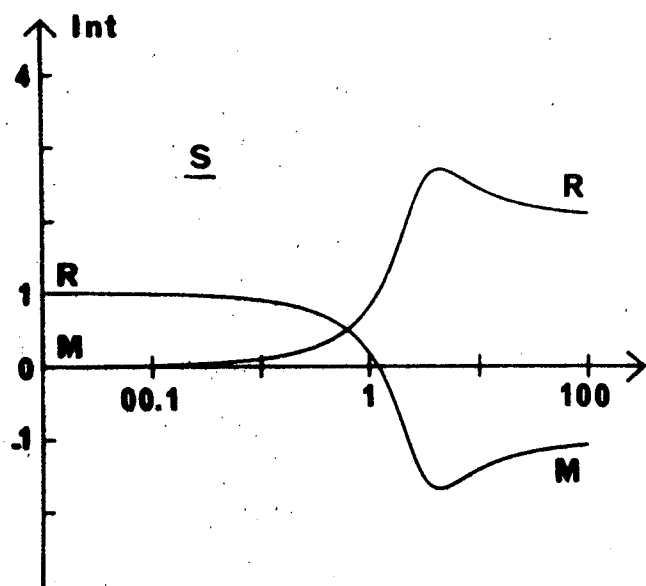


Fig II-8 : Variation des intensités en diffusion Rayleigh forcée en fonction de $a_0\tau$ pour différentes valeurs de $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$ (modèle mixte).

- Si le temps τ est le plus long du problème nous aurons les contributions :

pour les ondes sonores : $\rho_0 \frac{\alpha_\infty}{\gamma_\infty}$

pour le mode Rayleigh : $-\rho_0 \frac{\alpha_\infty}{\gamma_\infty}$

pour le mode de relaxation : 0

Nous avons tracé sur la figure II 8 les diagrammes d'intensité correspondant aux mêmes cas S, T M₁ et M₂ que ceux étudiés dans le cas de la diffusion spontanée. Les résultats obtenus sont très différents suivant les paramètres du modèle. Comme dans l'étude de la diffusion spontanée le diagramme obtenu dans le cas structural pur est quasiment semblable au diagramme calculé dans le modèle hydrodynamique phénoménologique (figure II 3).

L'amplitude maximale du réseau formé n'est pas la même si le temps de relaxation est très court ou très long par rapport aux autres temps. Le rapport des valeurs maximales dans le liquide et dans le verre vaut $(\alpha_0 / \alpha_\infty)(\gamma_\infty / \gamma_0)$. Dans les cas structural et thermique pur cette quantité est égale à C_∞^2 / C_0^2 qui est la valeur que nous avons trouvée en hydrodynamique phénoménologique.

Conclusion :

Le modèle mixte est un modèle à 3 paramètres : A_ξ , ξ_T , ξ_p que nous avons fait varier par l'intermédiaire de τ et de $C_{p0} / C_{p\infty}$, la dispersion du son C_0^2 / C_∞^2 étant supposée connue.

Ces calculs montrent que les méthodes de diffusion de la lumière qui permettent de mesurer simultanément les constantes de temps caractéristiques des modes propres du milieu ainsi que leurs contributions relatives apportent un très grand nombre d'informations expérimentales.

Ceci nous permettra non seulement de déterminer tous les paramètres du modèle, mais aussi de tester dans un très large domaine expérimental la validité de cette théorie.

Nous retiendrons comme résultats importants que :

- Les intensités calculées dans le modèle hydrodynamique phénoménologique sont tout à fait semblables à celles trouvées dans le cas structural pur.
- Dans le cas mixte il existe une relation générale sur les temps d'évolution :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$$

Tableau II-4 a Comparaison des différents modèles

hydrodynamique phénoménologique	structural	thermique	mixte
γ_∞	γ	$\gamma_0 \frac{C_\infty^2}{C_0^2 - C_0^2(\gamma_0 - 1)}$	racines de $Z=0$
temps de relaxation ajustable à $(\frac{\lambda}{C_{p0}})/(\frac{\lambda}{C_p})_\infty$	$\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \gamma_0 - (\gamma_0 - 1) \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$	$\gamma_0 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} = \frac{C_0^2}{\gamma_0 - 1}$	ajustable à $\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$
$\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0}$	$\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \gamma_0 - (\gamma_0 - 1) \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$	"	"
diffusion spontanée R_{LP}^∞	$\gamma \frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1$	$\gamma_0 \frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1$	$\gamma_0 \frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1$
$(I_M/I_R)_S^0$	$1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$	$1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$	$1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$
$(I_M/I_R)_S^\infty$	$\gamma^2 \frac{C_\infty^2}{C_0^2} (\frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1)$	$\gamma_0^2 \frac{C_\infty^2}{C_0^2} (\frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1)$	$\frac{C_\infty^2}{C_0^2} \gamma_0 - \gamma_\infty$
diffusion forcée $(I_M/I_R)_F^0$	$\frac{C_\infty^2}{C_0^2} (\frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1)$	$1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}$	$\frac{C_0}{C_\infty} \sqrt{\frac{\gamma_\infty - 1}{\gamma_0 - 1}} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$
$(I_M/I_R)_F^\infty$	0	0	0

Tableau II-4b

Comparaison des différents modèles pour l'exemple numérique suivant : $\gamma = 1,15$, $C_0^2/C_\infty^2 = 0,5$ $C_0/C_\infty = 1,6$ $p_0/p_\infty = 1,6$

	hydrodynamique phénoménologique	structural	thermique	mixte
γ_∞	1,15	1,1	2,3	2,1(Figure II-4)
temps de relaxation τ_R^0/τ_R	1,7	1,1	4,3	1,6
τ_M^0/τ_M	1,1	1,1	4,3	1,6
diffusion spontanée R_{LP}^∞	1,3	1,3	1,3	1,3
$(I_M/I_R)_S^0$	3,3	3,3	3,3	3,3
$(I_M/I_R)_S^\infty$	18	18	0	0,18(Figure II-5)
diffusion forcée $(I_M/I_R)_F^0$	-0,5	-0,5	3,3	1,4(Figure II-7)
$(I_M/I_R)_F^\infty$	0	0	0	0

Les différents modèles que nous avons étudiés (phénoménologique, mixte, structural, thermique) conduisent à des conclusions analogues en ce qui concerne l'étude des ondes sonores (vitesse, atténuation, rapport Landau Placzek). Seule une étude expérimentale détaillée de la partie centrale du spectre permettra de déterminer lequel de ces modèles donne une description correcte des fluides visqueux.

Les principaux résultats obtenus pour chacun des modèles étudiés ont été regroupés au tableau II 4.

6) Réduction aux variables hydrodynamiques.

Pour compléter cette étude il nous paraît intéressant de faire une comparaison détaillée de l'approche hydrodynamique phénoménologique et de l'introduction d'une variable supplémentaire.

Pour cela nous nous proposons de chercher comment la présence de la variable lente introduite dans le modèle mixte influence une description où l'on ne retiendrait que les variables hydrodynamiques longitudinales.

Cette réduction n'a d'intérêt que parce que dans le cas des fluides visqueux on ne sait ni détecter ni exciter la variable interne (*) En conséquence dans la matrice $\mathcal{C}(0)$ des fonctions de corrélation au temps nul, pour une expérience où l'on perturbe le système, tous les termes de la ligne et de la colonne correspondant à ξ seront nuls.

Lorsque l'on étudie les fluctuations du système, toutes les variables seront perturbées sous l'effet de l'agitation thermique. Dans la matrice $\mathcal{C}(0)$ tous les éléments diagonaux seront non nuls ainsi que, dans la ligne et la colonne de la variable ξ , les termes correspondant à $\langle \rho \xi \rangle$. La réduction de la matrice aux variables hydrodynamiques sera beaucoup plus simple dans le cas de variables orthogonales.

(*) Ceci ne serait pas vrai pour les fluides présentant une relaxation ro-vibrationnelle que l'on peut étudier par effet Raman stimulé ou par absorption infra-rouge.

Remplaçons le système $\{\rho, \psi, \xi, T\}$ par le système constitué de variables statistiquement indépendantes : $\{\rho, \psi, \zeta, T\}$ où ζ est définie par $\zeta = \xi - \xi_\rho \rho$

Modèle mixte : variables orthogonales :

ρ	ψ	ζ	T	
0	ρ_0	0	0	ρ
$-\frac{C_0^2 k^2}{\gamma_0 \rho_0}$	$\frac{\eta_L k^2}{\rho_0}$	$\rho_0 A_\xi \xi_\rho k^2$	$-\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty}$	ψ
0	$-\rho_0 \xi_\rho$	$\frac{1}{\tau}$	$-\frac{\xi_T}{\tau}$	ζ
0	$\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty}$	$-\frac{T_0 A_\xi \xi_T}{C_{V\infty} \tau}$	$a_\infty \gamma_\infty + \frac{T_0 A_\xi \xi_T^2}{C_{V\infty} \tau}$	T

Tableau II-5

L'expression de la matrice W dans ce nouveau système de variables est donnée au tableau II 5 ci dessus.

Nous pouvons maintenant réduire le système aux trois variables hydrodynamiques (choisies comme précédemment $\{\rho, \psi, T\}$) : la matrice obtenue $-i\Omega + K(s)$ est donnée au tableau II 6 de la page suivante.

Remarquons d'une part qu'aucune dépendance temporelle n'apparaît ni dans la première ligne ni dans la première colonne, ce qui est en accord avec les résultats établis au paragraphe I C, et que d'autre part la forme de la dépendance temporelle correspond à une décroissance exponentielle ($1/(1+s\tau)$ par transformation de Laplace).

Dans le cas d'un fluide simple, c'est-à-dire lorsque A est constamment nul, la matrice (du tableau II 6) est semblable à celle que l'on calcule à partir des équations de l'hydrodynamique usuelle. Nous pouvons vérifier sans difficulté que les calculs, faits à partir de la matrice réduite, de l'équation de dispersion et des contributions des modes en diffusion

spontanée et forcée donnent les mêmes résultats que ceux obtenus dans le système à 4 variables.

Dans le cas structural ($\varepsilon_T = 0$) seule interviendra une dépendance en temps de la viscosité qui, en transformée de Laplace, se met sous la forme :

$$\eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + s\tau} = \eta_L \frac{\rho_0^3 A_{\varepsilon} \varepsilon_p^2 \tau}{1 + s\tau} = \eta_L + \frac{\rho_0 (C_{\infty}^2 - C_0^2) \tau}{1 + s\tau}$$

c'est-à-dire que le modèle structural pur est identique à la théorie de la viscoélasticité. L'amplitude de la partie dépendant du temps : $\eta_0 - \eta_{\infty}$ est ici égale à $\rho_0 (C_{\infty}^2 - C_0^2) \tau$ c'est-à-dire à la même valeur que ce que nous avons trouvé dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

Modèle mixte : matrice réduite :

$$\begin{array}{ccc} \rho & \psi & T \\ \left[\begin{array}{ccc} 0 & \rho_0 & 0 \\ -\frac{C_0^2 k^2}{\gamma_0 \rho_0} & \eta_L \frac{k^2}{\rho_0} + \frac{\rho_0 A_{\varepsilon} \varepsilon_p^2 k^2 \tau}{1 + s\tau} & -\frac{C_{\infty}^2 k^2}{\gamma_{\infty}} + \frac{\rho_0 A_{\varepsilon} \varepsilon_p \varepsilon_T k^2}{1 + s\tau} \\ 0 & \frac{\gamma_{\infty} - 1}{\alpha_{\infty}} - \frac{T_0 \rho_0 A_{\varepsilon} \varepsilon_T \varepsilon_p}{C_{V_{\infty}} (1 + s\tau)} & a_{\infty} \gamma_{\infty} + \frac{s T_0 A_{\varepsilon} \varepsilon_T^2}{C_{V_{\infty}} (1 + s\tau)} \end{array} \right] \begin{array}{c} \rho \\ \psi \\ T \end{array} \end{array}$$

Les fonctions de corrélation des fluctuations au temps nul valent :

$$\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle = \frac{k_B T_0 \rho_0^2}{V_e} \chi_{T_0}$$

$$\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle = \frac{k_B T_0^2}{C_{V_{\infty}}}$$

$$\langle T(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle = 0$$

Tableau II-6

L'interprétation du cas thermique pur ($\xi_T = 0$) est plus complexe. En effet, en diffusion spontanée, il ne suffit pas de comparer la matrice réduite à celle utilisée dans le modèle hydrodynamique phénoménologique puisque les amplitudes des fluctuations ne sont pas les mêmes. De plus notons que non seulement le terme K_{33} est modifié mais aussi le terme K_{32} et que la dépendance temporelle du terme K_{33} ne peut pas être interprétée simplement comme une fonction mémoire de la diffusivité thermique de forme exponentielle.

Dans le cas général si nous comparons les résultats obtenus ici à ceux étudiés au paragraphe I C, la première constatation que nous pouvons faire est l'importance des termes non diagonaux. Rappelons que ces termes décrivent le couplage entre le flux de chaleur et le tenseur des contraintes et qu'ils ont été trouvés négligeables dans la plupart des expériences. Dans le modèle phénoménologique que nous avons développé précédemment aucune dépendance temporelle n'avait été introduite dans les termes non diagonaux et en comparant les matrices des tableaux II 1 et II 6 nous voyons que le modèle hydrodynamique phénoménologique ne peut être interprété par l'introduction d'une variable scalaire de quelque type que ce soit ce qui explique la différence entre les résultats trouvés par ces deux approches.

7) Cas où la constante diélectrique ne varie pas seulement avec la densité.

Avant d'achever cette partie il nous a paru intéressant d'examiner (sur un cas particulier) le type de résultats que l'on obtient si l'on ne tient pas seulement compte de la dépendance de la constante diélectrique en fonction de la densité. Le champ électrique diffusé sera alors proportionnel à :

$$E_d(t) \propto \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} \rho(\vec{k}, t) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, \xi} T(\vec{k}, t) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} \xi(\vec{k}, t)$$

Nous ne nous intéressons ici qu'au cas des temps longs en diffusion Rayleigh forcée (les conditions initiales étant dans ce mode de diffusion très simples).

En notant $H_{\rho T}$, H_{TT} et $H_{\xi T}$ les cofacteurs ρT , TT , ξT de la matrice $sI+W$, la transformée de Laplace du champ diffusé vaudra simplement :

$$E_d(s) \propto \left[\left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} H_{\rho T}(s) + \left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, \xi} H_{TT}(s) + \left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} H_{\xi T}(s) \right] \frac{T(0)}{D(s)}$$

Les termes $D(s)$ et $H_{\rho T}(s)$ ont été étudiés précédemment.

La dépendance de la constante diélectrique en fonction de T et de ξ ne change pas les temps caractéristiques des modes propres du fluide (solutions de l'équation de dispersion) mais modifie la contribution de ces modes à la lumière diffusée. Dans le modèle mixte les expressions de H_{TT} et $H_{\xi T}$, à l'approximation des temps longs devant la période des ondes sonores, s'écrivent :

$$H_{TT}(s) = \frac{C_\infty^2 k^2}{\gamma_\infty} \left(s + \frac{1}{\tau} - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \right)$$

$$H_{\xi T}(s) = \frac{C_\infty^2 k^2}{\gamma_\infty} \frac{1}{\tau} (\xi_T - \alpha_\infty \rho_0 \xi_\rho)$$

En utilisant les notations suivantes :

$$u = - \frac{\frac{1}{\rho_0 \alpha_\infty} \left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, \xi}}{\left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, \xi}}$$

$$v = - \frac{\xi_\rho \left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial \xi} \right)_{\rho, T}}{\left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, \xi}}$$

le numérateur peut alors s'écrire sous la forme :

$$s \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \right) (1+u) + \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \left[\left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \right) \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} + u \right) + \left(1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \right) v \right]$$

Examinons les mêmes cas limites que dans le modèle mixte :

• Si τ est très petit par rapport au temps caractéristique de la diffusion de la chaleur τ_c (τ étant très grand devant τ_s puisqu'on s'intéresse à la partie centrale du spectre) les solutions de l'équation de dispersion sont les mêmes que précédemment :

$$-\frac{1}{\tau} \frac{C_0^2}{C_\infty^2} - \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \quad , \quad -\frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_{p0}}$$

et le rapport des intensités vaut :

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0 = \frac{1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} + u \left(1 - \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} \right) - v \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} \frac{1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty}}{1 - \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_\infty^2}}}{\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} + u \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} + v \frac{1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty}}{1 - \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_\infty^2}}}$$

Si u et v sont nuls nous retrouvons bien l'expression de $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$ que nous avons étudiée en détail dans le modèle mixte.

Négligeons d'abord la variation de la constante diélectrique avec la variable interne ($v=0$) ; l'expression de $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$ peut alors s'écrire :

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0 = -1 + \frac{1 + u}{\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p\infty}}{C_{p0}} + u \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}}$$

Une analyse complète des contributions serait dans ce cas compliquée car, étant donné que la quantité que l'on détecte fait intervenir la température et que les conditions initiales correspondent à une perturbation de la température, la somme des amplitudes de tous les modes n'est pas nulle.

Etudions l'exemple numérique suivant :

$$\gamma_0 = 1,15 \quad \frac{C_0^2}{C_\infty^2} = 0,5 \quad \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} = 2$$

$$\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0 \text{ vaut alors : } -0,5 + \frac{0,82}{0,36+2u}$$

Ce rapport qui dans le cas $u=0$ vaut 1,78 ne deviendra négatif que si u est supérieur à 0,64. Ceci montre que pour avoir une modification très importante des résultats, il faut faire intervenir une très forte variation de la constante diélectrique avec la température ce qui ne correspond pas aux résultats trouvés sur la plupart des liquides [22]. Il est plus intéressant d'envisager la dépendance de la constante diélectrique avec la variable ξ . Dans le cas où le milieu présenterait une réaction chimique réelle (ξ représentant le degré d'avancement de la réaction) le terme $(\partial\epsilon/\partial\xi)\rho,T$ proviendrait de la différence des polarisabilités des espèces chimiques mises en jeu. Il est clair que la contribution de cet effet est beaucoup plus importante que les variations de température. En supposant que $u=0$, l'expression $\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0$ devient :

$$\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0 = -1 + \frac{1}{\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} + v \frac{C_{p0} \left(1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty}\right)}{C_{p\infty} \left(1 - \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \frac{C_0^2}{C_\infty^2}\right)}}$$

soit pour le même exemple numérique que précédemment :

$$\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0 = -1 + \frac{1}{0,36 + 3,03 v}$$

Ce rapport (égal à 1,78 si $v=0$) ne deviendra négatif que si v est supérieur à 0,22 et nous aurons $\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0$ égal à -0,5 (valeur correspondant au cas structural) si v vaut 0,54. Ces résultats montrent que seule une très forte

variation de la constante diélectrique avec ξ pourrait changer nos conclusions du paragraphe II C 5. D'un point de vue microscopique cela signifierait que la polarisabilité d'une molécule est extrêmement différente suivant qu'elle est impliquée ou non dans une liaison hydrogène.

• Si τ est le temps le plus long du problème

les racines de l'équation de dispersion valent :

$$-\frac{1}{\tau} - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} , - \frac{\lambda k^2}{\rho_0 C_{p\infty}}$$

et les intensités :

$$I_M^\infty \sim 0 \qquad I_R^\infty \sim \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}\right) (1 + u)$$

Notons que dans ce cas (qui correspond à une structure figée) le mode de relaxation de la variable supplémentaire a une intensité nulle quelles que soient les valeurs de u et de v .

L'intensité du mode Rayleigh, lorsque u est nul, correspond alors au maximum de l'intensité diffractée par le réseau. Dans le cas où u n'est pas nul, la somme des contributions étant différente de zéro, l'interprétation de I_R^∞ n'est plus aussi simple.

L'ensemble de ce calcul montre que dans le cas d'une quantité très sensible aux paramètres du modèle (comme $\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0$), l'erreur que l'on fait en négligeant les contributions de la température et de la variable supplémentaire à la constante diélectrique n'affecte que peu les résultats.

D - Introduction d'une distribution de temps de relaxation. Modèle hydrodynamique phénoménologique.

L'étude de la relaxation des liquides visqueux (cf I A 1) montre un écart très net entre les données expérimentales et les prédictions d'un modèle utilisant une décroissance exponentielle pour les fonctions mémoires. Cole et Davidson [17] ont introduit une forme particulière de distribution de temps de relaxation (cf I A) qui conduit à un bon accord avec les résultats obtenus aussi bien par relaxation de la constante diélectrique que

par ultrasons. Nous l'avons aussi observé en diffusion de la lumière polarisée et dépolarisée.

Le but de notre travail étant l'étude de l'influence sur les propriétés hydrodynamiques de la relaxation structurale, nous ne nous sommes pas attaché à élaborer une interprétation microscopique de la distribution de temps mais nous avons cherché comment elle intervient au niveau des propriétés dynamiques du fluide.

Après avoir donné dans une première partie quelques généralités sur les distributions de temps de relaxation, nous étudierons dans une deuxième partie les modifications à apporter au modèle hydrodynamique phénoménologique.

1) Généralités sur les distributions de temps de relaxation

a) Rôle de la distribution de temps de relaxation.

Dans les études de relaxation de la constante diélectrique ou de dispersion des ondes sonores, la distribution de temps est introduite de manière ad hoc dans le dépouillement des résultats. Le travail que nous nous proposons de faire ici est plus détaillé. En effet nous cherchons comment l'introduction de plusieurs temps de relaxation modifie le couplage des modes de transformation interne avec les modes hydrodynamiques et réciproquement, si les poids relatifs des différents temps sont modifiés suivant la valeur du temps moyen de relaxation par rapport aux autres temps caractéristiques du fluide.

Ceci nous conduira à comparer les distributions de temps de relaxation que l'on peut observer en ultrasons et en diffusion de la lumière. La comparaison avec les études faites en relaxation de la constante diélectrique est plus subtile car les variables mises en jeu ne sont pas les mêmes et il est alors nécessaire d'utiliser un modèle microscopique.

Une des questions, par exemple, que l'on peut se poser dans la généralisation du modèle mixte est la suivante : lorsqu'on a une seule variable interne les temps caractéristiques de ce processus et du mode de diffusion de la chaleur obéissent à la loi :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} = \frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$$

Dans le cas où il y aura un grand nombre de processus cette relation restera-t-elle valable pour les temps moyens ? Comment évolueront les poids relatifs des différents temps dans ce couplage ? Il nous a donc paru nécessaire pour répondre à ce type de questions, de généraliser les modèles que nous avons développés précédemment.

b) Choix de la distribution de temps de relaxation :

La distribution de Cole et Davidson (cf figure I 3) est une distribution dissymétrique et large. Dans l'interprétation des résultats expérimentaux le caractère dissymétrique intervient très nettement, ainsi par exemple la comparaison effectuée avec une distribution gaussienne en échelle logarithmique montre des écarts systématiques.

Il est possible d'envisager d'autres distributions dissymétriques, par exemple la distribution de Williams-Watt ^[54] qui remplace :

$$e^{-t/\tau} \quad \text{par} \quad e^{-(t/\tau)^\gamma}$$

et qui pour $\gamma = 0,5$ vaut :

$$f(\tau) = \left(\frac{1}{2\pi} \frac{\tau}{\bar{\tau}} \right)^{1/2} e^{-\tau/2\bar{\tau}}$$

L'allure de cette distribution est tout à fait analogue à celle de Cole et Davidson mais elle présente l'intérêt de ne pas posséder de discontinuité ce qui semble avoir plus de sens physique. Notons que ces deux distributions sont très difficiles à séparer expérimentalement.

Nous avons adopté un point de vue légèrement différent en introduisant des distributions de temps discontinues, nous remplaçons :

$$e^{-t/\tau} \quad \text{par} \quad \sum_{i=1}^N p_i e^{-t/\tau_i}$$

(avec typiquement $N = 5$) où les p_i et les τ_i sont choisis pour interpréter les résultats expérimentaux.

L'intérêt des distributions discontinues est de décrire le système, non pas par un processus ayant une décroissance non exponentielle, mais comme le résultat de N processus chacun d'eux ayant une décroissance exponentielle, dont les amplitudes relatives sont décrites par les p_i .

Pour les diverses expériences qui ont été faites sur les fluides visqueux la précision des résultats ne permet pas de distinguer

entre des distributions continues et discontinues.

Une façon assez directe de se convaincre de l'existence de plusieurs temps de relaxation consiste à étudier l'influence de l'histoire thermique d'un verre sur ses propriétés. En effet si l'on réchauffe un verre à une température donnée et si au bout du temps Θ on le refroidit brusquement, seuls les processus ayant des constantes de temps plus courtes que Θ à la température considérée auront eu le temps de relaxer. Il est ainsi possible d'obtenir par exemple des systèmes dont l'indice de réfraction ou l'évolution de l'indice à la suite d'une perturbation sont très différents [55]. Ces expériences ne sont cependant pas assez fines pour apporter plus de renseignements sur la distribution de temps de relaxation que les méthodes envisagées précédemment, en particulier pour établir le caractère continu ou discontinu de la distribution.

c) Origine physique de la distribution de temps.

La présence d'une distribution de type Cole et Davidson a été observée dans un très grand nombre de matériaux formant des verres [56]: les liquides associés par liaisons hydrogène, les sels fondus, les silices, les borates etc. L'origine de cette distribution semble donc être plus liée aux propriétés intrinsèques de cet état de la matière qu'aux caractéristiques moléculaires (comme par exemple les potentiels inter-moléculaires).

Ce résultat peut être rapproché des études de dynamique moléculaire qui montrent que dans le cas des fortes densités les différents types de molécules et les potentiels choisis n'influent que peu sur les propriétés statiques et dynamiques du fluide (qui sont plutôt déterminées par des effets comme l'encombrement stérique, la présence de trous etc...)

L'existence de la distribution de temps de relaxation a été rapprochée [57] de l'écart à un comportement d'Arrhénius du temps moyen de relaxation. Par exemple si la distribution de temps est reliée à l'existence d'une série de formes possibles pour l'environnement des molécules, il y aura aussi une distribution d'énergie d'activation et donc par exemple une variation de la viscosité en fonction de la température qui ne suivra pas une loi d'Arrhénius. En fait seules des théories microscopiques des verres pourraient rendre compte de ces propriétés.

Parmi les nombreux modèles qui ont été développés pour interpréter les résultats observés soit par absorption dipolaire soit par ultrasons nous pouvons distinguer essentiellement deux types d'approches. La première consiste à chercher les propriétés du système en le décrivant comme constitué de plusieurs "espèces structurales" en équilibre [58] ou comme un milieu possédant des lacunes [59] qui disparaissent lorsqu'elles entrent en collision avec une molécule. C'est ce type d'approche que nous avons adopté en décrivant le fluide visqueux par une transformation interne dont nous avons étudié en détail les propriétés dynamiques.

Ces descriptions (sauf dans certains cas comme le modèle de relaxation de la constante diélectrique proposé par Glarum [60]) sont en fait dans leur formulation la plus simple, des théories à deux niveaux. L'introduction d'une distribution de temps ou d'une variation en température non conforme à la loi Arrhénius nécessite des raffinements en introduisant par exemple les distributions d'énergies de liaisons ou de tailles de lacunes.

Le modèle de Glarum [60] décrit le mouvement d'orientation d'une molécule dipolaire de la façon suivante : la molécule relaxe vers sa position d'équilibre avec une constante de temps qui est la même pour toutes les molécules, mais l'atteint instantanément dès qu'un défaut la rencontre. C'est ce dernier processus qui est à l'origine d'une distribution de temps de relaxation. Les calculs conduisent à une décroissance de l'orientation dipolaire présentant une distribution de type Cole et Davidson dont la largeur est déterminée par le nombre de défauts par unité de volume, leur coefficient de diffusion et le temps de relaxation intrinsèque du dipôle. Ce modèle a été généralisé par Philips, Barlow et Lamb [61] en introduisant l'effet des défauts seconds plus proches voisins, ce qui les a conduits à une distribution de type Williams Watt avec $\beta = 0,51$ pour les orientations moléculaires.

Le deuxième type d'approche utilise un point de vue plus statistique et étudie les configurations possibles du fluide et l'entropie correspondante [62] [63].

Un liquide, à la différence d'un solide, possède de nombreux minimums d'énergie potentielle correspondant à des configurations spatiales différentes, le système passant sans arrêt d'un minimum à un autre. Cependant plus la température est basse plus le système est contraint à n'explorer que

les minimums les plus bas qui sont moins nombreux et sont séparés par des barrières de potentiel plus hautes.

L'étude de l'entropie des configurations permet d'obtenir une grande quantité d'informations sur les propriétés thermodynamiques du système. Nous avons adopté une approche un peu analogue [8] en décrivant une configuration du système à l'aide de la fonction de distribution en paire et l'analyse de son évolution dynamique nous avait conduit à une distribution de type Cole et Davidson.

Ce bref aperçu des différents modèles montre qu'il est difficile de rendre compte à la fois des propriétés thermodynamiques, statiques et dynamiques des verres. Dans des systèmes aussi denses et aussi fortement liés l'interprétation moléculaire des propriétés macroscopiques est très délicate.

2) Extension du modèle hydrodynamique phénoménologique

Nous proposons ici de généraliser le modèle étudié au paragraphe II A au cas de plusieurs temps de relaxation. Les variables lentes choisies sont comme précédemment la densité, la divergence de la vitesse et la température. Dans la matrice W nous introduisons uniquement une dépendance temporelle dans la viscosité longitudinale et dans la diffusivité thermique λ/C_p , les termes non diagonaux étant pris constants.

Le mode correspondant à la relaxation de λ/c_p ne contribuant pas à l'intensité diffusée aussi bien en diffusion spontanée qu'en diffusion Rayleigh forcée, nous y introduirons un seul temps de relaxation :

$$\frac{\lambda}{C_p} \rightarrow \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_{\infty} + \frac{\left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_0 - \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_{\infty}}{1 + s\tau_{\lambda}}$$

La dépendance temporelle de la viscosité sera décrite par un ensemble de temps de relaxation dont les valeurs et les contributions relatives seront déterminées de manière à rendre compte de la distribution de Cole et Davidson mesurée soit en ultrasons soit en diffusion de la lumière :

$$\eta_L \rightarrow \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{1 + s\tau_i} = \eta(s)$$

avec $\sum_{i=1}^N P_i = 1$ et $\bar{\tau} = \sum_{i=1}^N P_i \tau_i$.

L'ordre de grandeur de $\eta(s)$ est $C_0^2 \bar{\tau} \rho_0$.

Une fois déterminées les valeurs relatives des poids et des temps, ce modèle a le même nombre de paramètres que celui comportant un seul temps de relaxation, c'est à dire les 4 quantités suivantes :

$$\eta_0 - \eta_\infty, \left(-\frac{\lambda}{C_p} \right)_0 - \left(-\frac{\lambda}{C_p} \right)_\infty, \bar{\tau} \text{ (ou } \tau_1 \text{)}, \tau_\lambda$$

Comme précédemment on supposera que le temps τ_λ est proportionnel à τ_1 .

Avant de passer à l'étude des caractéristiques des fonctions de corrélation qui interviennent en diffusion de la lumière nous allons établir les relations nous permettant de déterminer les valeurs relatives des poids et des temps à partir des résultats expérimentaux obtenus soit en ultrasons soit en diffusion de la lumière.

Pour cela nous devons d'abord calculer les expressions de l'équation de dispersion et des fonctions de corrélation intervenant en diffusion de la lumière en fonction de $\eta(s)$. Nous analyserons d'autre part avec la même description du fluide les résultats observés par ultrasons. Rappelons que cette méthode (cf I A) permet essentiellement de déterminer la dépendance en fréquence du module de compressibilité qui dans notre modèle est relié à $\eta(s)$. Nous pourrions ainsi faire une étude détaillée des distributions de temps mesurées soit en ultrasons soit en diffusion de la lumière.

Nous étudierons ensuite, en nous intéressant plus particulièrement à la partie centrale, les racines de l'équation de dispersion et les contributions des différents modes à la lumière diffusée soit spontanément soit en diffusion Rayleigh forcée.

a) Equation de dispersion

Le déterminant de la matrice vaut avec les mêmes notations que précédemment :

$$\begin{aligned}
D(s) \left(s + \frac{1}{\tau_\lambda} \right) &= s^4 + s^3 \left(\frac{1}{\tau_\lambda} + \frac{n(s)}{\rho_0} k^2 + \gamma a_\infty \right) \\
&+ s^2 \left(C_0^2 k^2 + \frac{\gamma a_0}{\tau_\lambda} + \gamma a_\infty \frac{n(s)}{\rho_0} k^2 + \frac{1}{\tau_\lambda} \frac{n(s) k^2}{\rho_0} \right) \\
&+ s \left(\frac{C_0^2 k^2}{\tau_\lambda} + a_\infty C_0^2 k^2 + \frac{\gamma a_0}{\tau_\lambda} \frac{n(s) k^2}{\rho_0} \right) + \frac{a_0}{\tau_\lambda} C_0^2 k^2
\end{aligned}$$

Remarquons que si la viscosité comporte N temps de relaxation, après multiplication par les dénominateurs de $n(s)$, le degré de l'équation est $N+4$: N racines correspondent à la relaxation de n , 1 à la relaxation de λ/c_p , 2 à la propagation du son et 1 à la diffusion de la chaleur.

Calculons d'abord la dispersion du son :

- lorsque les temps de relaxation interne sont très courts devant tous les autres temps, on trouve :

$$s^2 + C_0^2 k^2$$

- lorsque les temps de relaxation interne sont très longs, $D(s)$ vaut approximativement :

$$s^2 + \frac{s n(s) k^2}{\rho_0} + C_0^2 k^2$$

Ce dernier cas montre que la dispersion du son dans ce modèle n'est liée en première approximation qu'à la dépendance temporelle de la viscosité.

Les racines correspondant à la partie centrale du spectre seront solutions de l'équation approchée :

$$\frac{s^3 n(s)}{\rho_0 C_0^2} + s^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_\lambda} \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2} + \gamma a_\infty \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2} \right) + s \left(\frac{1}{\tau_\lambda} + a_\infty + \frac{\gamma a_0}{\tau_\lambda} \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2} \right) + \frac{a_0}{\tau_\lambda} = 0$$

Lorsque les temps de relaxation de la viscosité sont très longs devant tous les autres temps, les solutions correspondant à ce mode sont données par :

$$\frac{s n(s)}{\rho_0 C_0^2} + \frac{1}{\gamma} = 0$$

b) Calcul des diverses contributions à la lumière diffusée

• En diffusion spontanée, la fonction d'autocorrélation de la densité fait intervenir uniquement le cofacteur $\rho\rho$ de la matrice $SI + W$ qui pour la partie centrale est égal à :

$$\left(s + \frac{1}{\tau_\lambda}\right) \frac{N_S(s)}{C_0^2 k^2} = s^2 \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2} + s \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{1}{\tau_\lambda} \right) \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2} + \gamma a_\infty \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2} + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{\tau_\lambda} + \frac{\gamma a_0}{\tau_\lambda} \frac{n(s)}{\rho_0 C_0^2}$$

Il en résulte que lorsque les temps de relaxation de la viscosité sont les plus longs du problème la contribution de ces modes à la lumière diffusée vaut :

$$G(s) = \frac{n(s)}{s n(s) + \rho_0 \frac{C_0^2}{\gamma}}$$

Nous nous intéressons plus particulièrement à ce cas limite car c'est dans cette situation que nous avons fait une étude expérimentale détaillée [64] de la distribution de temps de relaxation.

• En diffusion Rayleigh forcée le numérateur qui intervient est le cofacteur ρT de la matrice $SI + W$ qui vaut :

$$\left(s + \frac{1}{\tau_\lambda}\right) \frac{N_F(s)}{C_0^2 k^2} = - \frac{\alpha}{\gamma} \left(s + \frac{1}{\tau_\lambda}\right)$$

c) Interprétation des résultats obtenus en ultrasons

Considérons une onde sonore se propageant suivant l'axe des x . La variation des diverses grandeurs satisfera aux équations de l'hydrodynamique linéarisée où, dans notre approche, on a introduit une fonction mémoire dans la viscosité longitudinale et la diffusivité thermique. Ceci s'exprimera par le système d'équations :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \rho_0 \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{C_0^2}{\rho_0 \gamma} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \alpha \frac{C_0^2}{\gamma} \frac{\partial T}{\partial x} + \int_{-\infty}^t \frac{\tilde{\eta}(t-\tau)}{\rho_0} \frac{\partial^2 v(\tau)}{\partial x^2} d\tau$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \int_{-\infty}^t \frac{\tilde{\lambda}}{\rho_0 C_p} (t-\tau) \frac{\partial T(\tau)}{\partial x} d\tau - \frac{(\gamma-1)}{\alpha} \frac{\partial v}{\partial x}$$

$\tilde{\eta}(t)$ et $\frac{\tilde{\lambda}}{C_p}(t)$ représentant les transformées de Laplace inverses des expressions utilisées précédemment :

$$\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{1 + s\tau_i} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\lambda}{C_p}\right)_{\infty} + \frac{\left(\frac{\lambda}{C_p}\right)_0 - \left(\frac{\lambda}{C_p}\right)_{\infty}}{1 + s\tau_{\lambda}}$$

Notons que compte tenu de ces définitions $\tilde{\eta}$ a la dimension d'une viscosité divisée par un temps et $\frac{\tilde{\lambda}}{C_p}$ la dimension d'une diffusivité thermique divisée par un temps. En négligeant les termes de conduction de la chaleur nous trouvons que la vitesse est solution de l'équation :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_0^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{1}{\rho_0} \int_{-\infty}^t \tilde{\eta}(t-\tau) \frac{\partial^2 v(\tau)}{\partial x^2} d\tau$$

En comparant cette équation aux résultats établis dans le paragraphe I A nous en déduisons que :

$$s \eta(s) = M(s)$$

où $\eta(s)$ et $M(s)$ sont les transformées de Laplace de la viscosité et du module. Les résultats expérimentaux obtenus sur les liquides visqueux [3] ont conduit à introduire dans la compressibilité (inverse du module) une distribution de Cole et Davidson soit :

$$J(s) = \frac{1}{M(s)} = J_{\infty} + \frac{J_0 - J_{\infty}}{(1 + s\tau_u)^{\beta_u}}$$

$$\text{avec } J_{\infty} = \frac{1}{\rho_0 C_{\infty}^2} \quad \text{et} \quad J_0 = \frac{1}{\rho_0 C_0^2}$$

l'indice u indiquant qu'il s'agit de quantités déduites de mesures ultrasonores. D'où nous déduisons :

$$\eta(s) = \frac{\rho_0 C_0^2}{s} \left[\frac{1}{\frac{C_0^2}{C_\infty^2} + \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}\right) \frac{1}{(1 + s\tau_u)^{\beta_u}}} - 1 \right]$$

d) Comparaison des distributions de temps étudiées en ultrasons et en diffusion de la lumière.

Nous avons fait une étude expérimentale détaillée de la fonction de corrélation de la lumière diffusée (spontanément) dans le cas où les temps de relaxation de la viscosité sont les plus longs du problème [64]. Les résultats observés donnent un très bon accord avec une décroissance comportant une distribution de temps de type Cole et Davidson. C'est-à-dire que nous avons trouvé :

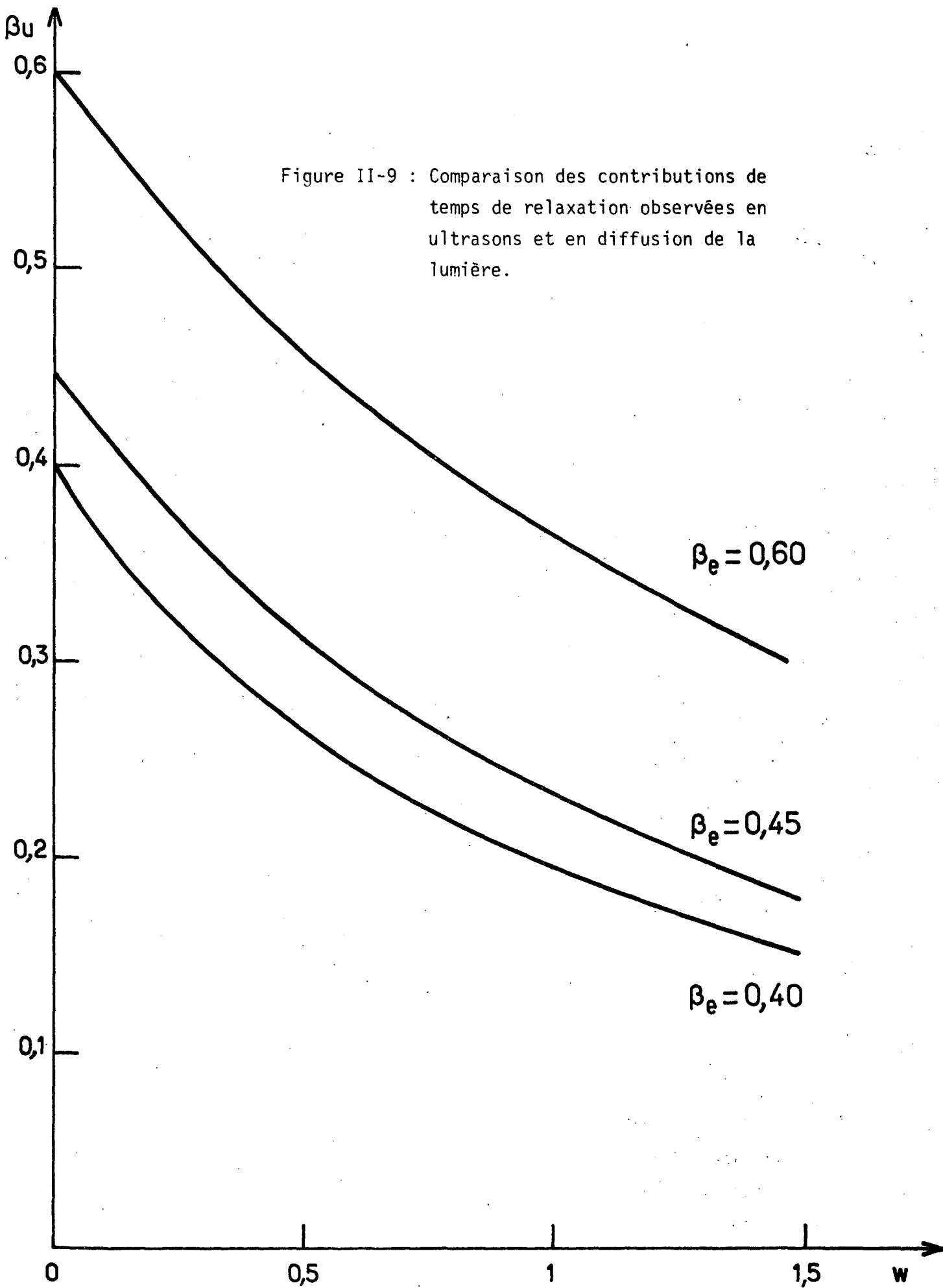
$$G_e(s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} \frac{\sin \beta_e \pi}{\pi \beta_e \tau_e} \left(\frac{\tau}{\tau_e - \tau} \right)^{\beta_e} \frac{d\tau}{1+s\tau} = \frac{1}{\beta_e \tau_e s} \left(1 - \frac{1}{(1+s\tau_e)^{\beta_e}} \right)$$

l'indice e indiquant qu'il s'agit de quantités déduites de mesures de diffusion de la lumière. Or, d'après les relations établies précédemment, la fonction d'autocorrélation de la densité vaut dans ce cas limite en fonction de $\eta(s)$:

$$G(s) = \frac{\eta(s)}{s\eta(s) + \rho_0 \frac{C_0^2}{\gamma}}$$

En remplaçant $\eta(s)$ par la quantité observée expérimentalement en ultrasons nous trouvons :

Figure II-9 : Comparaison des contributions de
temps de relaxation observées en
ultrasons et en diffusion de la
lumière.



$$G_u(s) = \frac{\gamma \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}\right) \left(1 - \frac{1}{(1 + s\tau_u)^{\beta_u}}\right)}{s \left[1 + (\gamma - 1) \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}\right) \left(1 - \frac{1}{(1 + s\tau_u)^{\beta_u}}\right) \right]}$$

La comparaison de $G_e(s)$ et $G_u(s)$ nous permettra donc d'évaluer les différences entre les distributions de temps de relaxation mesurées en diffusion de la lumière dans la limite particulière considérée et en ultrasons.

Pour cela nous avons élaboré un programme d'ordinateur nous permettant de comparer ces deux expressions dans un très large domaine de s . Nous avons trouvé que pour chaque valeur de $w = (\gamma - 1) \left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}\right)$, τ_e et β_e il est possible d'obtenir un très bon accord entre $G_e(s)$ et $G_u(s)$ pour des valeurs de s comprises entre $0,001/\tau$ et $100/\tau$ en ajustant de manière adéquate τ_u et β_u .

Le calcul a été fait en minimisant la somme des carrés des écarts entre les deux expressions. La figure II-9 montre la variation de β_u en fonction de w pour diverses valeurs de β_e . La valeur de τ_u est égale à $\frac{\beta_e \tau_e}{\beta_u}$. Dans le cas de la glycérine le paramètre w est très petit (de l'ordre de 0,075) et la différence entre β_u et β_e est très faible.

Ce calcul montre donc que la distribution de Cole et Davidson permet d'interpréter aussi bien les résultats obtenus en ultrasons (lorsque les temps de relaxation de la viscosité sont de l'ordre de grandeur de la période des ondes sonores correspondant au vecteur d'onde k) et en diffusion de la lumière (lorsque ces temps sont les plus longs du système). Dans le cas où la quantité $\left(1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}\right)(\gamma - 1)$ est petite, ce qui est généralement vérifié pour les fluides visqueux, les largeurs des distributions sont très voisines. Ceci semble prouver que les couplages du mode interne avec les modes hydrodynamiques n'affectent pas la forme de la distribution.

Dans la suite des calculs nous préférons utiliser une distribution discontinue en remplaçant la distribution de Cole et Davidson par N temps de relaxation. Pour cela nous avons mis au point un programme comparant les résultats que nous avons obtenus en diffusion de la lumière à ceux que l'on trouve en partant d'une expression de la viscosité $\eta(s)$ de la forme :

$$\sum_{i=1}^N \frac{P_i}{1 + s\tau_i}$$

à la place de la valeur déduite des expériences d'ultrasons.

Nous avons utilisé 5 temps de relaxation choisis de manière à être espacés régulièrement sur une échelle logarithmique. L'intervalle entre temps étant imposé, le premier temps et les poids ont été ajustés en minimisant la somme des carrés des écarts entre la quantité $G_e(s)$ écrite précédemment et l'expression de $G(s)$ obtenue en introduisant cette nouvelle forme de la viscosité. Avec 5 temps de relaxation pour des rapports entre temps successifs égaux à 4 ou 6 nous avons trouvé des écarts quadratiques moyens de l'ordre de 10^{-5} ce qui est largement suffisant compte tenu de la précision des résultats expérimentaux.

Par exemple pour $\beta = 0,5$ et $\frac{C_0^2}{C_\infty^2} = 0,5$ le meilleur accord a été obtenu pour les temps et les poids suivants (*) :

temps : τ_i	poids : $\frac{P_i}{\tau_i}$
6,1323 10^{-1}	1,8458273 10^{-1}
1,6330 10^{-1}	5,9567989 10^{-2}
3,8327 10^{-2}	4,5716176 10^{-3}
9,5817 10^{-3}	9,4277189 10^{-4}
2,3954 10^{-3}	1,7481471 10^{-4}

(*) Les nombres donnés ici correspondent aux résultats de notre calcul sur ordinateur. En fait il est clair qu'une précision seulement de 1% serait suffisante pour interpréter les résultats expérimentaux.

Nous avons indiqué les valeurs des $\frac{P_i}{\tau_i}$ qui permettent de mieux visualiser les contributions de chacun des temps. En effet par transformation de Laplace inverse $\sum_{i=1}^N \frac{P_i}{1+s\tau_i}$ est égal à $\sum_{i=1}^N \frac{P_i}{\tau_i} e^{-t/\tau_i}$.

Rappelons en conclusion que ces calculs nous ont permis de justifier que dans les fluides visqueux (pour lesquels W est généralement petit) les distributions de temps de relaxation observées en diffusion de la lumière (dans le cas où les temps de relaxation de la viscosité sont les plus longs du problème) et en ultrasons, sont semblables. D'autre part nous avons déterminé à partir de résultats expérimentaux les valeurs relatives des temps et des poids de la distribution discontinue que nous introduirons dans la viscosité.

e) Etude de la lumière diffusée :

Pour analyser les propriétés de la lumière diffusée dans le cas général, il suffit de reporter la série de temps et de poids calculée ci-dessus dans les expressions que nous avons établies au paragraphe a.

Compte tenu du degré des divers polynômes, seule une résolution numérique est envisageable. Aussi avons nous construit un programme permettant, en connaissant les temps et les poids de la distribution, de calculer les différents coefficients des polynômes, les racines de l'équation de dispersion et les intensités en diffusion spontanée et Rayleigh forcée.

■ Etudions d'abord l'équation de dispersion.

Nous avons représenté sur la Figure II-10 de la page suivante les temps caractéristiques de l'évolution des modes propres du système (opposés des inverses des racines de l'équation de dispersion) en fonction de la quantité $1/a_0\tau_1$ que nous noterons $1/XY$. Lorsque $1/XY$ est très petit devant 1 ($a_0\tau_1 \gg 1$) nous sommes dans le cas où les modes de relaxation de la viscosité M_η et de la diffusivité thermique M_λ/C_p ont des temps caractéristiques très longs devant le temps de diffusion de la chaleur ($\tau_S \ll \tau_C \ll \tau_1 \sim \tau_\lambda$), c'est-à-dire dans la situation observée dans le verre. Lorsque $1/XY$ est très supérieur à 1 ($a_0\tau_1 \ll 1$)

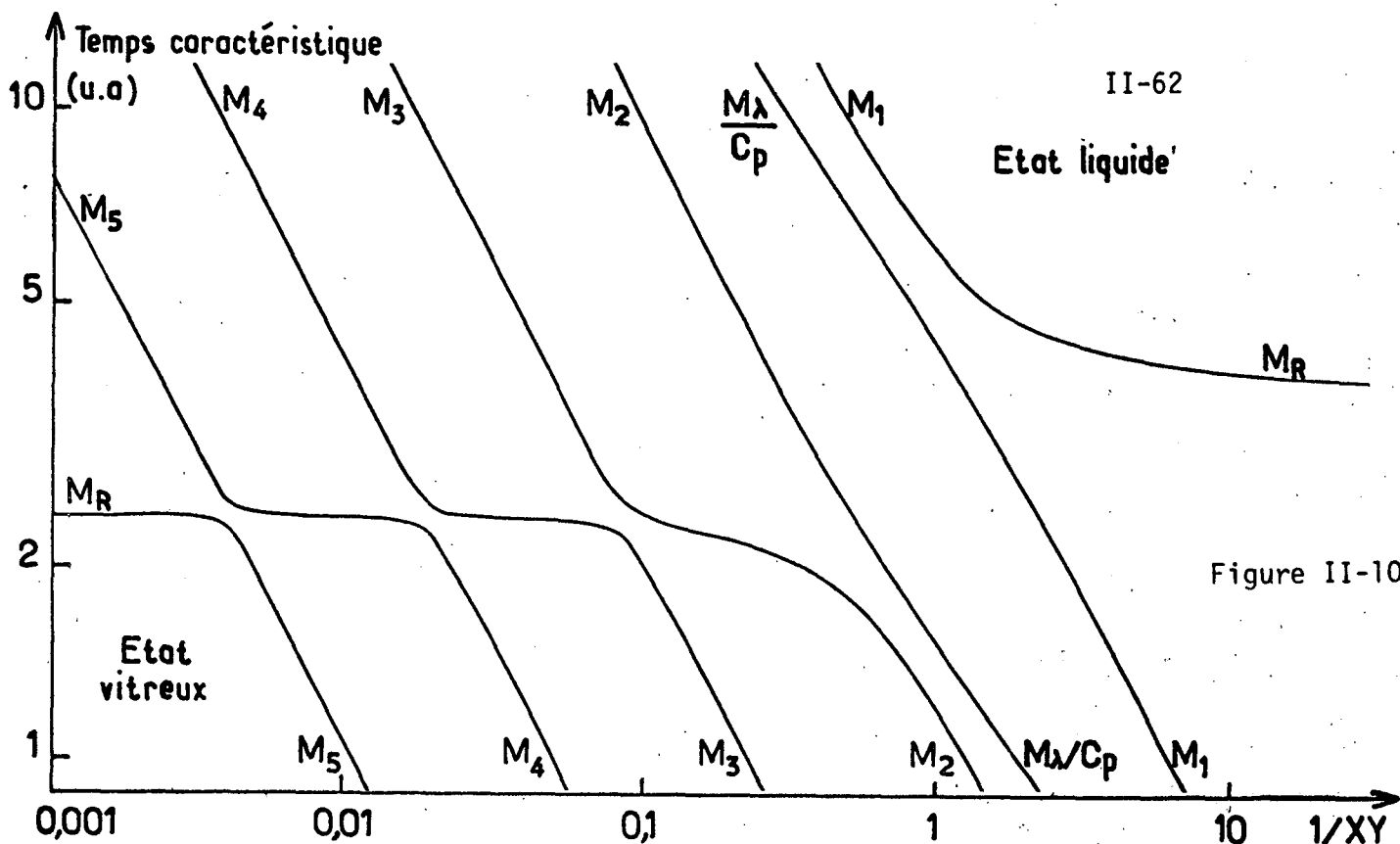


Figure II-10

les temps caractéristiques de M_η et $M_{\lambda/Cp}$ auront une valeur intermédiaire entre les temps caractéristiques de la propagation des ondes sonores et de la diffusivité thermique : $\tau_S \ll \tau_1 \sim \tau_\lambda \ll \tau_C$

En admettant que les temps de relaxation interne ($\tau_1, \dots, \tau_5, \tau_\lambda$) suivent une loi d'Arrhénus et que la diffusivité thermique est indépendante de la température, XY est de la forme : $u(k) \exp E/RT_0$. $1/XY$ grand devant 1 correspond à une zone haute température, $1/XY$ petit devant 1 à une zone basse température. Les valeurs numériques définissant ces zones dépendant du vecteur considéré. Compte tenu de l'échelle logarithmique adoptée, la figure II-10 est identique, pour un vecteur d'onde fixé, à celle que l'on aurait obtenu en portant en abscisse une quantité proportionnelle à l'inverse de T_0 . C'est-à-dire que, en diffusion de la lumière, la figure II-10 schématise les variations en fonction de l'inverse de T_0 des constantes de temps (inverses des demi-largeurs des raies) observées pour un angle de diffusion donné. Notons que cette interprétation repose sur l'hypothèse d'une variation des constantes $\tau_1, \dots, \tau_5, \tau_\lambda$, de type Arrhénus. Il serait aussi possible de donner une interprétation de la figure II-10, pour une température donnée, en faisant varier le vecteur d'onde (XY égal à $(\tau_1/\rho_0)(\lambda/Cp)_0 k^2$, est à température fixe proportionnel à k^2).

Nous voyons que chaque processus du mode de relaxation de la viscosité (M_i) est peu déplacé lors du couplage avec le mode de diffusion de la chaleur et que la zone de croisement est très étroite devant la distance entre les temps. Les modes caractéristiques de la diffusion de la chaleur (M_R)

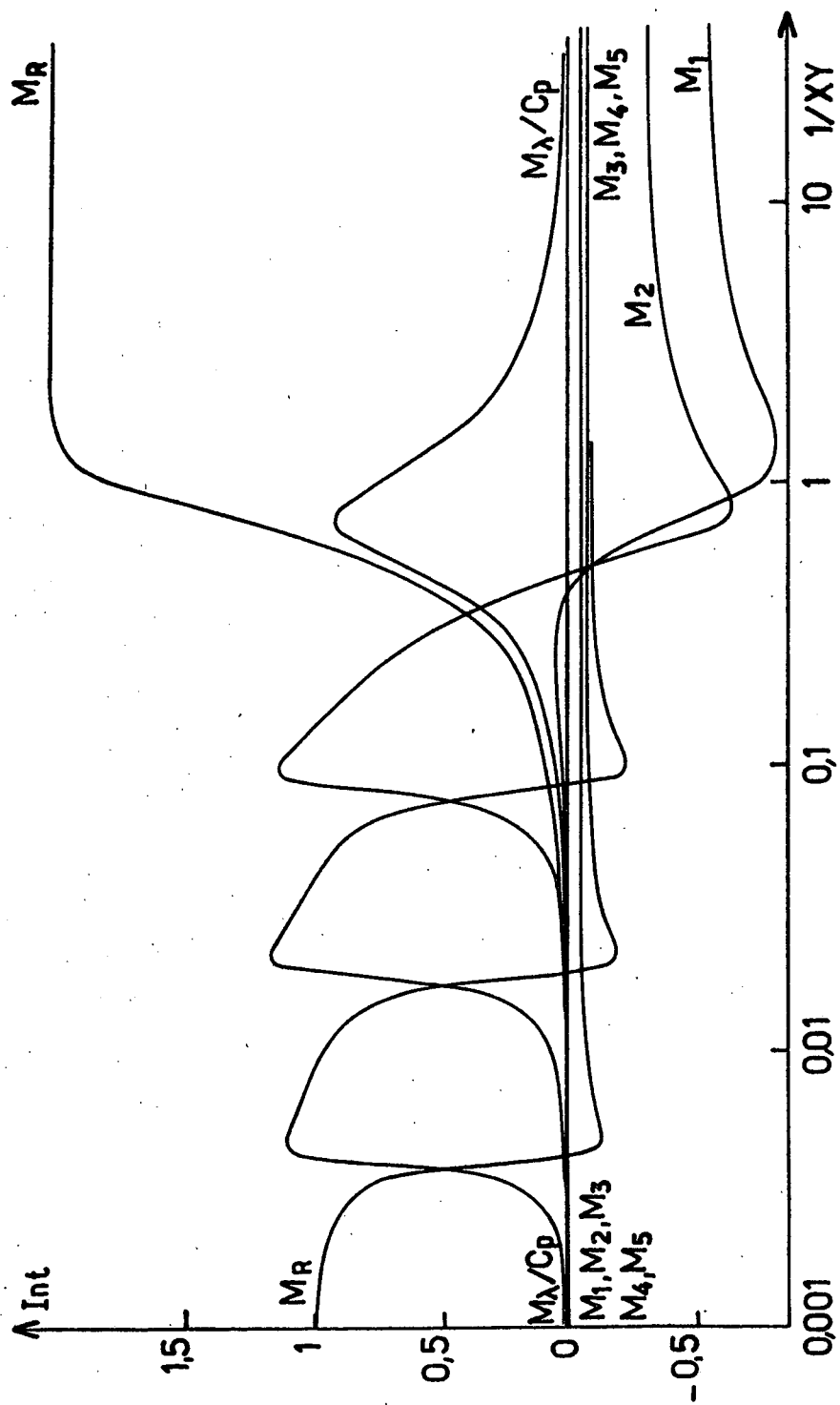


Figure II-12. Diffusion Rayleigh forcée

Modèle hydrodynamique phénoménologique

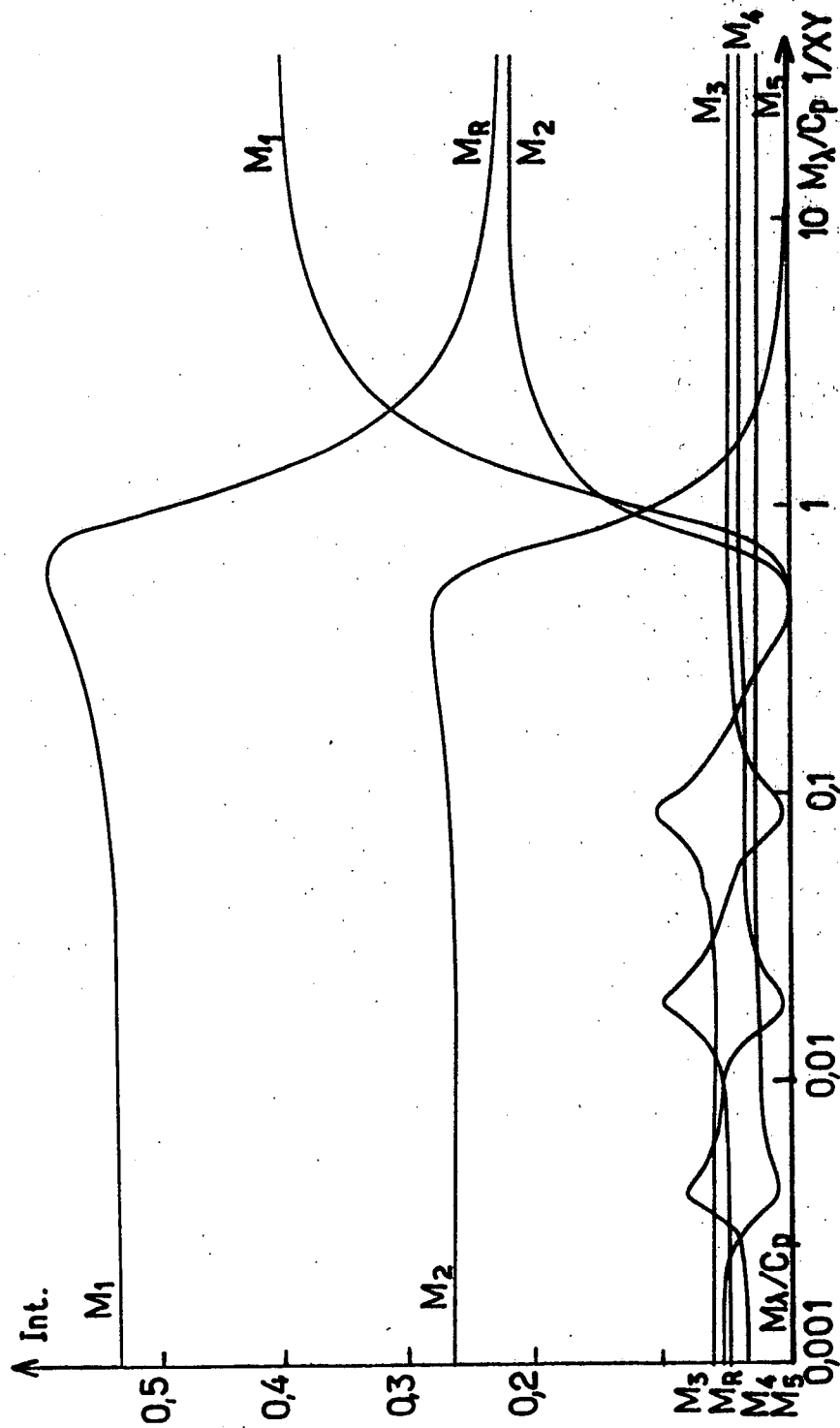


Figure II-11 Diffusion spontanée

et de la relaxation de $\frac{\lambda}{C_p}$ (M_{λ/C_p}) sont eux très déplacés au niveau de leur croisement. Comme dans le modèle à 1 temps l'origine de la dispersion de la diffusivité thermique est due à l'existence du mode M_{λ/C_p} et nous aurons la relation :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} \sim \frac{\tau_{M_\lambda}^\infty}{\tau_{M_\lambda}^0} \sim \frac{(\frac{\lambda}{C_p})_\infty}{(\frac{\lambda}{C_p})_0}$$

- Examinons ensuite les diverses contributions de ces modes à la lumière diffusée.

Nous avons représenté en fonction du même paramètre $1/XY$ les contributions calculées en diffusion spontanée sur la figure II-11 et en diffusion Rayleigh forcée sur la figure II-12. Ces diagrammes s'interprètent comme précédemment ; par exemple , en diffusion spontanée, (si l'on admet que $\tau_1, \dots, \tau_5, \tau_\lambda$ suivent une loi d'Arrhénus) la figure II-11 montre la variation, pour un angle d'observation donné, des intensités intégrées des différents modes en fonction de l'inverse de la température.

Remarquons d'abord que la contribution du mode M_{λ/C_p} est négligeable aussi bien en diffusion spontanée qu'en diffusion Rayleigh forcée (hors de son couplage avec le mode de diffusion de la chaleur M_R). Ceci signifie que l'évolution de la densité sous l'effet soit de l'agitation thermique soit d'une perturbation de la température, ne fait pas intervenir ce mode de relaxation (M_{λ/C_p}) loin des zones de couplage (*).

Il sera cependant possible de montrer l'existence de ce mode en diffusion de la lumière puisqu'il contribue au déplacement du mode de diffusion de la chaleur. Nous pourrons aussi obtenir par ces méthodes des informations sur le rapport des temps τ_1 et τ_λ . En effet si l'hypothèse d'un rapport τ_1/τ_λ constant (en fonction de la température) et voisin de 1 était fausse, il n'y aurait pas de variation de la diffusivité thermique

(*) En fait dans les zones de couplage, les modes étant mélangés, il n'est pas possible d'attribuer les diverses contributions.

Nous nous limiterons au cas de la diffusion spontanée car c'est avec cette méthode que nous avons étudié expérimentalement la distribution.

La figure II-13 représente le poids de chacune des contributions en fonction du logarithme du temps dans deux cas : soit $1/XY$ très grand devant 1 soit $1/XY$ très petit. Nous pouvons faire diverses remarques.

- La distribution discontinue des modes M_n que nous avons construite a une allure assez semblable à une distribution de Cole et Davidson cf figure I.3.

- Les temps et les contributions relatives ont des valeurs comparables de part et d'autre du croisement avec la raie Rayleigh. En conséquence nous aurons pour le temps moyen :

$$\frac{\bar{\tau}_{M_n}^0}{\bar{\tau}_{M_n}^\infty} \sim 1$$

qui est analogue au résultat trouvé dans le modèle à 1 temps de relaxation.

Il apparaît donc dans cette description que la largeur et le temps moyen de la distribution de temps introduite dans le terme correspondant à la viscosité sont très peu affectés par le croisement des modes M_n avec les modes hydrodynamiques. Ceci étant vérifié pour le croisement des modes M_n d'une part avec les modes de propagation des ondes sonores et d'autre part avec le mode de diffusion de la chaleur. Ce résultat semble indiquer que les caractéristiques de la distribution de temps de relaxation sont intrinsèques au milieu et dépendent peu de l'échelle de temps et de longueur de l'expérience.

- Nous retiendrons en conclusion d'une part que les temps caractéristiques des différents modes et leurs contributions sont analogues à ceux observés dans le modèle hydrodynamique phénoménologique à 1 temps et d'autre part que la forme de la distribution n'est pas affectée par le couplage avec les modes hydrodynamiques. Ces résultats n'étaient pas évidents a priori car dans le cas des fluides visqueux la distribution de temps est beaucoup plus large que la zone de croisement trouvée dans le cas d'un seul temps de relaxation.

E - Modèle à N variables supplémentaires

Le but de ce paragraphe est de généraliser le modèle mixte en introduisant plusieurs transformations internes. La théorie possède alors un grand nombre de paramètres et nous serons amenés à faire diverses hypothèses simplificatrices.

Dans une première partie nous développerons les propriétés thermodynamiques d'un système à $N+2$ variables et nous comparerons ce modèle au modèle hydrodynamique phénoménologique. Nous étudierons dans une deuxième partie les caractéristiques de la lumière diffusée.

1) Introduction de N variables supplémentaires

Dans la mesure où nous nous intéressons uniquement aux variables longitudinales, nous aurons dans ce modèle $N+3$ variables lentes. Les variables hydrodynamiques étant choisies comme précédemment le vecteur $|X\rangle$ s'écrit :

$$|X\rangle = \begin{pmatrix} \rho \\ \psi \\ \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_i \\ \vdots \\ \xi_N \\ T \end{pmatrix}$$

où ξ_i est la généralisation de la variable ξ introduite au paragraphe II B. Nous supposons comme dans le modèle mixte que toutes les variables lentes du problème ont été retenues c'est-à-dire que le temps de corrélation de la force aléatoire est négligeable et que la dépendance temporelle de la matrice K n'intervient pas aux échelles de temps que l'on considère.

Nous choisirons les variables ξ_i de telle sorte qu'elles soient statistiquement indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire que leurs fonctions de corrélation au temps nul satisfassent à la relation :

$$\langle \xi_i(0) \xi_j(0) \rangle = \delta_{ij} \langle \xi_i^2(0) \rangle$$

a) Propriétés thermodynamiques . Fonction de corrélation au temps nul.

La variation d'énergie libre correspondant à une variation des variables ξ_i s'écrit :

$$dF = \sum_{i=1}^N A_i d\xi_i$$

où A_i est l'affinité de la variable ξ_i . Les conditions d'équilibre et de stabilité par rapport aux transformations internes que nous avons écrites précédemment peuvent se généraliser sans difficulté. Nous aurons par exemple :

$$A_{0i} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{S,P,\xi_j} \geq 0$$

Les variables internes ξ_i ne se transportant pas nous pouvons faire le même raisonnement qu'au paragraphe II C 3. La probabilité d'une fluctuation E, S et V du système vaut :

$$\mathcal{P}(E, S, V) = x' e^{-\frac{1}{kT_0}} (E - T_0 S - P_0 V)$$

Pour calculer la probabilité d'une fluctuation ρ, T, ξ_i il suffit d'exprimer $E - T_0 S - P_0 V$ en fonction de ces variables. Les termes faisant intervenir uniquement les variables supplémentaires s'écrivent :

$$\sum_{i,j} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{T,p} \xi_i \xi_j$$

Or on sait que l'existence de termes croisés dans la probabilité d'une fluctuation implique que les variables considérées ne sont pas statistiquement indépendantes. Donc l'hypothèse d'orthogonalité des variables ξ_i entre elles se traduit par le fait que la dérivée de l'affinité i par rapport aux autres variables ξ_j est nulle :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{hypothèse d'orthogonalité} \\ \langle \xi_i(0) \xi_j(0) \rangle = \delta_{ij} \langle \xi_i^2(0) \rangle \end{array} \right\} \iff \left\{ \begin{array}{l} \text{pour tout } i \text{ et pour tout } j \\ \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right) = 0 \text{ si } i \neq j \end{array} \right\}$$

Remarquons que nous n'avons pas spécifié les grandeurs constantes dans les dérivées car cette proposition est valable dans tous les systèmes.

Pour calculer les autres termes de la probabilité d'une fluctuation ρ, T, ξ_i nous devons généraliser à N variables les relations thermodynamiques que nous avons trouvées dans le système à 3 variables.

Nous noterons $(\frac{\partial P}{\partial \rho})_{T, \xi}$ la dérivée partielle prise lorsque toutes les variables ξ_i sont constantes et $(\frac{\partial P}{\partial \rho})_{T, A}$ lorsque toutes les affinités sont constantes.

Nous établissons à l'appendice IV les expressions généralisées :

$$(\frac{\partial P}{\partial \rho})_{T, \xi} = \frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}} = (\frac{\partial P}{\partial \rho})_{T, A} + \rho_0^2 \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2 = \frac{C_0^2}{\gamma_0} + \rho_0^2 \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2$$

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_{\rho, \xi} = \rho_0 \frac{C_{\infty}^2 \alpha_{\infty}}{\gamma_{\infty}} = \rho_0 \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} + \rho_0^2 \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i}$$

$$(\frac{\partial P}{\partial \xi_i})_{\rho, T, \xi_j} = -\rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{\rho i}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_{\rho, \xi} = \frac{C_{v\infty}}{T_0} = \frac{C_{v0}}{T_0} - \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{T i}^2$$

$$(\frac{\partial S}{\partial \rho})_{T, \xi} = -\frac{C_{p\infty} - C_{v\infty}}{\rho_0 T_0 \alpha_{\infty}} = -\frac{C_{p0} - C_{v0}}{\rho_0 T_0 \alpha_0} - \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial \xi_i})_{\rho, T, \xi_j} = A_{\xi i} \xi_{T i}$$

avec les notations :

$$(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i})_{\rho, T, \xi_j} = A_{\xi i}, \quad (\frac{\partial A_i}{\partial \rho})_{T, \xi} = -A_{\xi i} \xi_{\rho i}$$

$$\text{et} \quad (\frac{\partial A_i}{\partial T})_{\rho, \xi} = -A_{\xi i} \xi_{T i}$$

Les conditions de stabilité par rapport aux transformations internes étant que tous les $A_{\xi i}$ sont positifs nous voyons que chacune des transformations contribuent dans le même sens aux dispersions :

$$\frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} \quad \text{et} \quad C_{V_0} - C_{V_{\infty}}$$

Nous pouvons maintenant calculer la probabilité d'une fluctuation ρ, T, ξ ; la quantité $E - T_0 S - P_0 V$ vaut :

$$E - T_0 S - P_0 V = \sum_{i=1}^N A_{0i} \xi_i + \frac{1}{2} \frac{C_{V_{\infty}}}{T_0} T^2 + \frac{1}{2\rho_0^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T_{\infty}} \rho^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_i^2$$

$$- \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i} \rho \xi_i$$

L'équilibre correspondant à l'état le plus probable, nous retrouvons simplement les conditions d'équilibre et de stabilité de l'équilibre. Cette expression nous permet aussi de calculer l'amplitude des fluctuations. Nous trouvons cf appendice V :

$$\langle T^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{C_{V_{\infty}}}$$

$$\langle \rho T \rangle = 0$$

$$\langle \xi_i T \rangle = 0$$

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{k_B T_0 \chi_{T_0}}{V_e}$$

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle = 0$$

$$\langle \xi_i \rho \rangle = \xi_{\rho i} \langle \rho^2 \rangle = \frac{\xi_{\rho i} k_B T_0 \chi_{T_0} \rho_0^2}{V_e}$$

$$\langle \xi_i^2 \rangle = \frac{k_B T_0}{A_{\xi i}} \left[1 + A_{\xi i} \xi_{\rho i} \frac{\chi_{T_0} \rho_0^2}{V_e} \right]$$

où V_e est le volume étudié .

Tableau II-7

Modèle à N variables supplémentaires

ρ	ψ	ξ_1	...	ξ_i	...	ξ_N	T
0	ρ_0	0	...	0	...	0	0
$-\frac{C_\infty^2 k^2}{\gamma_\infty \rho_0}$	b	$\rho_0 A_{\xi_1} \xi_{\rho_1} k^2$	...	$\rho_0 A_{\xi_i} \xi_{\rho_i} k^2$	...	$\rho_0 A_{\xi_N} \xi_{\rho_N} k^2$	$-\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty}$
$-\frac{\xi_{\rho_1}}{\tau_1}$	0	$\frac{1}{\tau_1}$	0	0	...	0	$-\frac{\xi_{T_1}}{\tau_1}$
...	...	...	...	...	...	...	...
$-\frac{\xi_{\rho_i}}{\tau_i}$	...	0	...	$\frac{1}{\tau_i}$	...	0	$-\frac{\xi_{T_i}}{\tau_i}$
...	...	...	...	...	...	...	...
$-\frac{\xi_{\rho_N}}{\tau_N}$	0	0	...	0	...	$\frac{1}{\tau_N}$	$-\frac{\xi_{T_N}}{\tau_N}$
$\frac{T_0}{C_{V\infty}} \sigma_1$	$\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty}$	$-\frac{T_0 A_{\xi_1} \xi_{T_1}}{\tau_1 C_{V\infty}}$	...	$-\frac{T_0 A_{\xi_i} \xi_{T_i}}{\tau_i C_{V\infty}}$	...	$-\frac{T_0 A_{\xi_N} \xi_{T_N}}{\tau_N C_{V\infty}}$	$a_\infty \gamma_\infty + \sigma_2$

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^N \frac{A_{\xi_i} \xi_{T_i} \xi_{\rho_i}}{\tau_i}$$

$$\sigma_2 = \frac{T_0}{C_{V\infty}} \sum_{i=1}^N \frac{A_{\xi_i} \xi_{T_i}^2}{\tau_i}$$

b) Matrice $i\Omega + K$

Les éléments des matrices Ω et K seront comme précédemment identifiés à l'aide des équations phénoménologiques. Le même type d'approche que celle présentée au paragraphe II B 3 peut être utilisé. Nous considérons que seuls interviennent les termes diagonaux de la matrice des coefficients cinétiques et que les variations sont suffisamment faibles pour que les termes non linéaires soient négligeables. Les équations d'évolution se réduisent alors aux équations de l'hydrodynamique linéarisée et aux équations d'évolution des ξ_i :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho_0 \operatorname{div} \vec{v}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \eta_S \Delta \vec{v} + \left(\frac{1}{3} \eta_S + \eta_V\right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{v}$$

$$\rho_0 \frac{du}{dt} = \lambda \Delta T$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = -\ell_1 A_1 - \frac{D_1}{\rho_0} \Delta A_1$$

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -\ell_i A_i - \frac{D_i}{\rho_0} \Delta A_i$$

$$\frac{d\xi_N}{dt} = -\ell_N A_N - \frac{D_N}{\rho_0} \Delta A_N$$

Dans la suite nous négligerons comme précédemment les termes de transport :

$$\frac{D_i}{\rho_0} \Delta A_i.$$

Compte tenu des relations thermodynamiques que nous avons établies ci-dessus, nous pouvons, après transformation de Fourier, réécrire ce système avec les variables ρ , ψ , ξ_i et T . Les termes de la matrice W donnés au tableau II-7 sont identifiés l'aide des équations d'évolution ainsi obtenues.

c) Réduction aux variables hydrodynamiques

Le but du calcul que nous proposons de faire est le même que celui du paragraphe II C 6. Nous supposons que les $3+N$ variables choisies

Tableau II-8

Modèle à N variables supplémentaires : matrice réduite

ρ	ψ	T
$ \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{C_0^2 k^2}{\gamma_0 \rho_0} \\ 0 \end{pmatrix} $	$ \begin{pmatrix} \rho_0 \\ \frac{\eta_L k^2}{\rho_0} + \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2 k_{\tau i}^2}{1 + s\tau_i} \\ \frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{T_0 \rho_0 A_{\xi i} \xi_{Ti} \xi_{\rho i}}{C_{V\infty} \tau_i (1 + s\tau_i)} \end{pmatrix} $	$ \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} + \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0 A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{Ti} k^2}{1 + s\tau_i} \\ a_\infty \gamma_\infty + s \sum_{i=1}^N \frac{T_0 A_{\xi i} \xi_{Ti}^2}{C_{V\infty} (1 + s\tau_i)} \end{pmatrix} $

Les fonctions de corrélation des fluctuations au temps nul valent :

$$\langle \rho(\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, 0) \rangle = \frac{k_B T_0 \chi_{T0}}{V e} \rho_0^2$$

$$\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle = \frac{k_B T_0}{C_{V\infty}}$$

$$\langle \rho(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle = 0$$

correspondent à toutes les variables lentes du système et nous cherchons l'équation d'évolution réduite aux variables hydrodynamiques.

Pour cela, comme précédemment, nous nous placerons dans le système de variables orthogonales $\{\rho, \psi, \xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N, T\}$ où ξ_i vaut :

$$\xi_i = \xi_i - \xi_{\rho i} \rho$$

Comme dans le cas d'une seule variable supplémentaire, il est possible de réduire la matrice W obtenue dans ce système de variables aux 3 variables longitudinales. La matrice réduite est donnée au tableau II 8.

2) Etude de la lumière diffusée :

a) Diverses expressions intervenant dans le calcul des spectres.

Les calculs des expressions de l'équation de dispersion et des numérateurs qui interviennent en diffusion spontanée et en diffusion Rayleigh forcée peuvent être faits soit à l'aide de la matrice complète (tableau II 7) soit à l'aide de la matrice réduite (tableau II 8). Dans la première méthode nous devons calculer : le déterminant de la matrice $sI+W$, le cofacteur ρT (diffusion Rayleigh forcée) et les cofacteurs $\rho\rho$ et $\rho\xi_i$ (diffusion spontanée). La matrice $sI+W$ étant de dimension $N+3$, le calcul de ces diverses quantités n'est pas simple ; il peut cependant être fait en utilisant plusieurs sous-matrices.

La méthode utilisant la matrice réduite conduit exactement aux mêmes expressions que nous avons regroupées tableau II 9.

b) Hypothèse fondamentale

Dans le cas du modèle mixte à 1 variable supplémentaire nous avons 3 paramètres : A_ξ, ξ_ρ, ξ_T ; ici pour N temps de relaxation nous aurons $3N$ paramètres puisque pour chaque variable nous devons connaître $A_{\xi i}, \xi_{\rho i}$ et ξ_{Ti} . Nous ne pourrions exploiter les expressions précédentes qu'en faisant certaines hypothèses nous permettant de diminuer le nombre de paramètres.

Les N variables internes décrivent N processus différents mais de même nature aussi avons nous choisi de faire l'hypothèse fondamentale suivante : le caractère thermique structural ou mixte est le même quel que soit le mode i ; nous poserons donc :

• déterminant :

$$\frac{D(s)}{\prod_{i=1}^N \left(s + \frac{1}{\tau_i} \right)} = \left[s + a_\infty \gamma_\infty + s \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{V_\infty} (1 + s \tau_i)} \right] \left[s(s+b) + \frac{C_\infty^2 k^2}{\gamma_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0 A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2 k^2}{1 + s \tau_i} \right]$$

$$+ s \left[\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0 A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i} k^2}{1 + s \tau_i} \right] \left[\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0^T A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i}}{C_{V_\infty} (1 + s \tau_i)} \right]$$

• numérateur en diffusion spontanée :

$$\frac{N_S(s)}{\prod_{i=1}^N \left(s + \frac{1}{\tau_i} \right)} = \left[s + a_\infty \gamma_\infty + s \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{V_\infty} (1 + s \tau_i)} \right] \left[\frac{\rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2 k^2}{s + \frac{1}{\tau_i}} \right]$$

$$+ \left[\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0 A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i} k^2}{1 + s \tau_i} \right] \left[\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0^T A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i}}{C_{V_\infty} (1 + s \tau_i)} \right]$$

• numérateur en diffusion Rayleigh forcée :

$$\frac{N_F(s)}{\prod_{i=1}^N \left(s + \frac{1}{\tau_i} \right)} = - \rho_0 \left[\frac{C_\infty^2 k^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} - \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0 A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{T i} k^2}{1 + s \tau_i} \right]$$

$$\boxed{\varepsilon_{Ti} = X \frac{\rho_0}{T_0} \varepsilon_{\rho i}}$$

où X est un paramètre ne dépendant pas du mode. Nous aurons $X=0$ dans le cas structural pur et $1/X = 0$ pour le cas thermique pur. Cette hypothèse réduit le nombre de paramètres de $3N$ à $2N+1$.

Comme dans le cas du modèle hydrodynamique généralisée nous ajusterons les poids et les temps relatifs des variables introduites pour interpréter la distribution de relaxation observée soit en ultrasons soit en diffusion de la lumière ce qui déterminera $2N-2$ des paramètres.

Compte tenu de l'hypothèse précédente et du choix de la distribution de temps nous aurons finalement une théorie à 3 paramètres. Comme dans ce modèle à un temps nous remplacerons ces trois paramètres par les quantités $\bar{\tau}$ (ou τ_1), $\frac{C_0^2}{C_\infty^2}$ et $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$.

Des relations thermodynamiques du système à N variables supplémentaires (cf II E 1 a) nous déduisons compte tenu des hypothèses précédentes :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \varepsilon_{\rho i}^2 &= \frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{C_\infty^2}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} \right) = \frac{T_0 \rho_0^2}{X^2} (C_{V\infty} - C_{V0}) = \frac{T_0}{\rho_0^2 X} \left(\frac{C_\infty^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} \right) \\ &= \frac{1}{X} \left(\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty} C_{V\infty} - \frac{\gamma_0 - 1}{\alpha_0} C_{V0} \right) \end{aligned}$$

En éliminant X de ces égalités nous trouvons l'égalité :

$$\left(\frac{C_\infty^2}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} \right) (C_{V\infty} - C_{V0}) = \left(\frac{C_\infty^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} \right) \left(\frac{\gamma_\infty - 1}{\alpha_\infty} C_{V\infty} - \frac{\gamma_0 - 1}{\alpha_0} C_{V0} \right)$$

Il est important de remarquer que cette relation est identique à celle obtenue dans le modèle à 1 temps et qui nous a permis de déterminer γ_∞ . La figure II.4 qui représente les valeurs de γ_∞ en fonction du rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$ est encore valable.

Nous pouvons aussi, à l'aide des relations précédentes, calculer la valeur de X :

$$\frac{X}{T_0 \alpha_\infty} = \frac{1 - \frac{C_0^2 \alpha_0 \gamma_\infty}{C_\infty^2 \alpha_\infty \gamma_0}}{1 - \frac{C_0^2 \gamma_\infty}{C_\infty^2 \gamma_0}} = \frac{1 - \frac{C_{v0}}{C_{v\infty}}}{(\gamma_\infty - 1) - (\gamma_0 - 1) \frac{\alpha_0 C_{v0}}{\alpha_\infty C_{v\infty}}}$$

Ceci montre que, comme dans le cas mixte à une variable supplémentaire, les 3 paramètres du modèle pourront être partiellement déterminés par la donnée de la dispersion du son $\frac{C_0^2}{C_\infty^2}$ et du rapport des chaleurs spécifiques :

$\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$. En particulier : α_∞ , γ_∞ et X peuvent être calculés en fonction de ces quantités. On trouve, dans certains cas, deux déterminations possibles pour γ_∞ , et donc pour α_∞ et X , dont nous avons déjà discuté l'existence au paragraphe II B.

A l'aide des hypothèses précédentes nous pouvons réécrire les expressions du tableau II 9 approchées au cas de la partie centrale. Nous utiliserons la notation (*) :

$$U(s) = \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{pi}^2}{1 + s\tau_i}$$

En transformant la fraction rationnelle $\frac{1}{1 + s\tau_i}$ nous pouvons relier $U(s)$ à la dépendance en temps de la viscosité que nous avons introduite précédemment :

(*) L'utilisation de $U(s)$ au lieu de $\eta(s)$ est liée à une simple commodité de calcul. Cette fonction permettra dans les calculs sur ordinateur des polynômes (D , N_S , N_F), après multiplication par le dénominateur de $U(s)$, d'éviter les termes en $1/s$.

$$U(s) = \sum_{i=1}^N \rho_0 A_{\xi i} \epsilon_{\rho i}^2 - s \sum_{i=1}^N \frac{\rho_0^2 A_{\xi i} \epsilon_{\rho i}^2 \tau_i}{1 + s \tau_i}$$

$$U(s) = \frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} - \frac{s}{\rho_0} n(s)$$

Pour la partie centrale nous pouvons écrire :

- l'équation de dispersion :

$$\frac{D(s)}{C_{\infty}^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+s\tau_i}} = s \left[1 - \left(1 + 2 \frac{(\gamma_{\infty}-1)X}{T_0 \alpha_{\infty}} - \frac{(\gamma_{\infty}-1)^2 X^2}{T_0^2 \alpha_{\infty}} \right) \frac{U(s)}{C_{\infty}^2} \right] + a_{\infty} \gamma_{\infty} \left(\frac{1}{\gamma_{\infty}} - \frac{U(s)}{C_{\infty}^2} \right)$$

- le numérateur en diffusion spontanée :

$$\frac{N_S(s)}{C_{\infty}^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+s\tau_i}} = \frac{1}{s} \left[s \left(1 - \frac{C_0^2}{C_{\infty}^2} \frac{1}{\gamma_0} + (\epsilon-1) \frac{U(s)}{C_{\infty}^2} \right) + a_{\infty} \gamma_{\infty} \left(\frac{1}{\gamma_{\infty}} - \frac{C_0^2}{C_{\infty}^2} \frac{1}{\gamma_0} - \frac{U(s)}{C_{\infty}^2} \right) \right]$$

$$\text{avec } \epsilon = (\gamma_{\infty}-1) \left(1 - \frac{C_0^2}{C_{\infty}^2} \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_0} \right) \frac{X^2}{T_0^2 \alpha_{\infty}} - 2(\gamma_{\infty}-1) \frac{X}{T_0 \alpha_{\infty}}$$

- le numérateur en diffusion Rayleigh forcée :

$$\frac{N_F(s)}{C_{\infty}^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+s\tau_i}} = - \frac{1}{\gamma_{\infty}} + \frac{X}{T_0 \alpha_{\infty}} \frac{U(s)}{C_{\infty}^2}$$

Avant de passer au calcul explicite des spectres nous devons (comme dans l'extension du modèle hydrodynamique phénoménologique) déterminer la fonction $U(s)$ à partir des résultats expérimentaux observés soit en ultrasons soit en diffusion de la lumière.

c) Interprétation des résultats obtenus en ultrasons

Pour étudier la distribution de temps de relaxation obtenue en ultrasons nous devons chercher l'expression, dans notre théorie, du module de compressibilité. Le dénominateur complet s'écrit à l'aide de $U(s)$:

$$\frac{D(s)}{\prod_{i=1}^N (1+s\tau_i)} = s^3 \left[1 + \frac{\gamma_{\infty}(\gamma_{\infty}-1)}{C_{\infty}^2} \frac{\chi^2}{T_0^2 \alpha_{\infty}} U(s) \right] + s^2 \left[a_{\infty} \gamma_{\infty} + b \left(1 + \frac{\gamma_{\infty}(\gamma_{\infty}-1)}{C_{\infty}^2} \frac{\chi^2}{T_0^2 \alpha_{\infty}} U(s) \right) \right] \\ + s \left[C_{\infty}^2 k^2 + a_{\infty} b \gamma_{\infty} - \left(1 + 2 \frac{(\gamma_{\infty}-1)}{T_0 \alpha_{\infty}} \chi - \frac{(\gamma_{\infty}-1) \chi^2}{T_0^2 \alpha_{\infty}^2} \right) k^2 U(s) \right] + a_{\infty} C_{\infty}^2 k^2$$

Or l'équation de dispersion des ondes sonores s'écrit en fonction du module :

$$s^2 + M(s) k^2 = 0$$

Par suite en ne considérant que les temps très courts (c'est-à-dire en négligeant l'effet de la conduction de la chaleur) nous trouvons :

$$M(s) = \frac{C_{\infty}^2 - \left(1 + 2 \frac{(\gamma_{\infty}-1)\chi}{T_0 \alpha_{\infty}} - \frac{(\gamma_{\infty}-1)\chi^2}{T_0^2 \alpha_{\infty}^2} \right) U(s)}{1 + \frac{\gamma_{\infty}(\gamma_{\infty}-1) \chi^2}{C_{\infty}^2 T_0^2 \alpha_{\infty}} U(s)}$$

Or rappelons que les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des ultrasons [3] montrent l'existence d'une distribution de temps de relaxation de type Cole et Davidson pour la compressibilité :

$$J(s) = \frac{1}{M(s)} = \frac{1}{C_{\infty}^2} + \frac{\frac{1}{C_0^2} - \frac{1}{C_{\infty}^2}}{(1 + s \tau_u)^{\beta_u}}$$

ce qui conduit (par identification de $M(s)$) à l'expression de $U(s)$ suivante :

$$\frac{U(s)}{C_\infty^2} = \frac{\frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1}{\left[1 + 2 \frac{(\gamma_\infty - 1)X}{T_0 \alpha_\infty} - \frac{(\gamma_\infty - 1)X^2}{T_0^2 \alpha_\infty^2} \right] \left[\frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1 \right] + \left[1 + \frac{(\gamma_\infty - 1)X}{T_0 \alpha_\infty} \right] (1 + s\tau_u)^{\beta_u}}$$

En utilisant la relation entre $U(s)$ et $n(s)$ nous pouvons donc écrire la transformée de Laplace de la viscosité sous la forme :

$$n(s) = \frac{\rho_0 C_0^2}{s} \left[\frac{1}{r + (1-r) \frac{1}{(1+s\tau_u)^{\beta_u}}} - 1 \right]$$

avec $r = \left(\frac{1}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{1}{\gamma_0} \right) \left(1 + 2 \frac{(\gamma_\infty - 1)X}{T_0 \alpha_\infty} - \frac{(\gamma_\infty - 1)X^2}{T_0^2 \alpha_\infty^2} \right)$

Dans le cas structural pur X est nul et la valeur de r est la même que celle qui intervient dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

d) Distribution de temps de relaxation observée en diffusion de la lumière.

Cherchons l'expression du spectre de la lumière diffusée spontanément lorsque les temps de relaxation des variables supplémentaires sont les plus longs du problème ($\tau_S \ll \tau_C \ll \tau_1 \sim \tau_2 \dots \sim \tau_N$).

Rappelons que cette situation correspond au cas limite où nous avons fait une étude expérimentale détaillée de la distribution de temps. Des expressions de $D(s)$ et $N_S(s)$ approchées à la partie centrale nous déduisons :

$$G(s) = \frac{\frac{C_\infty^2}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} - U(s)}{\frac{C_\infty^2}{\gamma_\infty} - U(s)}$$

Ce que l'on peut aussi écrire à l'aide de $n(s)$:

$$G(s) = \frac{n(s)}{sn(s) + p_0 \frac{C_0^2}{\gamma_0}}$$

Cette dernière formule est identique à celle obtenue dans le modèle hydrodynamique phénoménologique et nous pouvons donc nous servir du même calcul pour comparer les distributions obtenues en ultrasons et en diffusion de la lumière, le paramètre w valant maintenant :

$$w = (\gamma_0 - 1) \left(\frac{1}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \right) \left(1 + \frac{2(\gamma_\infty - 1) X}{T_0 \alpha_\infty} - \frac{(\gamma_\infty - 1) X^2}{T_0^2 \alpha_\infty^2} \right)$$

En adoptant le même exemple numérique que précédemment :

$$\frac{C_0^2}{C_\infty^2} = 0,5 \quad \text{et} \quad \gamma_0 = 1,15$$

nous trouvons dans le cas d'une faible dispersion de la chaleur spécifique :

$\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} = 1,1$ w égal à 0,076 et dans le cas d'une forte dispersion de la chaleur spécifique $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} = 2$ w égal à 0,13. Compte tenu de la figure II.9 les distributions observées en diffusion de la lumière (dans la situation $\tau_S \ll \tau_C \ll \tau_1 \sim \tau_2 \dots \sim \tau_N$) et en ultrasons sont semblables. Ceci semble montrer que, comme dans le modèle hydrodynamique phénoménologique, les croisements du mode interne avec les modes hydrodynamiques n'affectent pas la forme de la distribution. Dans la suite nous remplacerons la distribution de Cole et Davidson par une distribution discontinue. Les poids et les temps relatifs des N variables supplémentaires seront déterminés de manière à interpréter les résultats que nous avons obtenus en diffusion de la lumière. Nous avons dans ce but, comparé sur ordinateur le spectre $G(s)$ sous la forme d'une distribution de Cole et Davidson :

$$G(s) = \frac{1}{\beta \tau s} \left[1 - \frac{1}{(1+s\tau)^\beta} \right]$$

Tableau II-10

Temps et poids correspondant à une distribution de Cole et Davidson

pour $\beta = 0,5$, $\gamma_0 = 1,15$ et $C_0^2/C_\infty^2 = 0,5$ et un rapport entre temps successifs : $6 \cdot \tau_1$ est le temps le plus long.

C_{p_0}/C_{p_∞}	τ_1	P_1/τ_1	P_2/τ_2	P_3/τ_3	P_4/τ_4	P_5/τ_5
1,1	1,8751	0,03030332	0,26346264	0,141274589	0,03132132	0,05325284
1,25	0,5000	0,26427015	0,18724218	0,06168209	0,02768361	0,022222941
1,35	4,5455	0,00149886	0,04872928	0,01751736	0,00144952	0,005908618
1,50	5,2632	0,00076715	0,03583068	0,01183673	0,00075196	0,00394716
2,00	1,2244	0,06528389	0,01396930	0,00440975	0,00158968	0,00172174

à celui obtenu en introduisant $U(s)$ sous la forme d'une somme d'éléments simples :

$$U(s) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{1 + s\tau_i}$$

la technique de calcul est la même que dans le cas du modèle hydrodynamique phénoménologique. En utilisant 5 temps pour des rapports successifs égaux à 4 ou 6 nous trouvons, quelle que soit la valeur du rapport $C_{p0}/C_{p\infty}$, des écarts quadratiques inférieurs à 10^{-5} . Nous avons reporté au tableau II-10 les temps et les poids trouvés dans le cas d'une distribution de Cole et Davidson de largeur $\beta = 0,5$ pour différentes valeurs de $C_{p0}/C_{p\infty}$, γ_0 valant 1,15 et $C_0^2/C_\infty^2 = 0,5$.

e) Etude de la lumière diffusée

Ayant déterminé les valeurs relatives des temps et des poids de $U(s)$ il nous suffit de calculer les racines de l'équation de dispersion et des intensités à partir des expressions établies au paragraphe b pour la partie centrale.

Pour cela nous avons construit un programme analogue à celui utilisé dans le modèle hydrodynamique phénoménologique et nous avons tracé le même type de figures.

■ Etudes d'abord l'équation de dispersion.

Les temps caractéristiques des modes (inverses des solutions) sont représentés, pour la valeur $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$ égale à 2, sur la figure II-14 en fonction de la quantité $1/a_0\tau$ (déjà utilisée précédemment) notée $1/XY$. Rappelons que, si l'on admet que les temps de relaxation interne suivent une loi d'Arrhénus et que la diffusivité thermique est indépendante de la température ($a_0 = \text{Cte}$), XY est de la forme $u(k) \exp(E/RT_0)$. C'est-à-dire que, en diffusion de la lumière pour un vecteur d'onde donné, la figure II-14 représente la variation des constantes de temps (inverses des demi-largeurs) correspondant aux modes propres du fluide en fonction de l'inverse de T_0 .

Nous voyons que le mode de diffusion de la chaleur (M_R), bien qu'assez peu déplacé lors du couplage avec chacun des processus de relaxation interne, est globalement très déplacé. Comme dans le modèle mixte à 1 temps

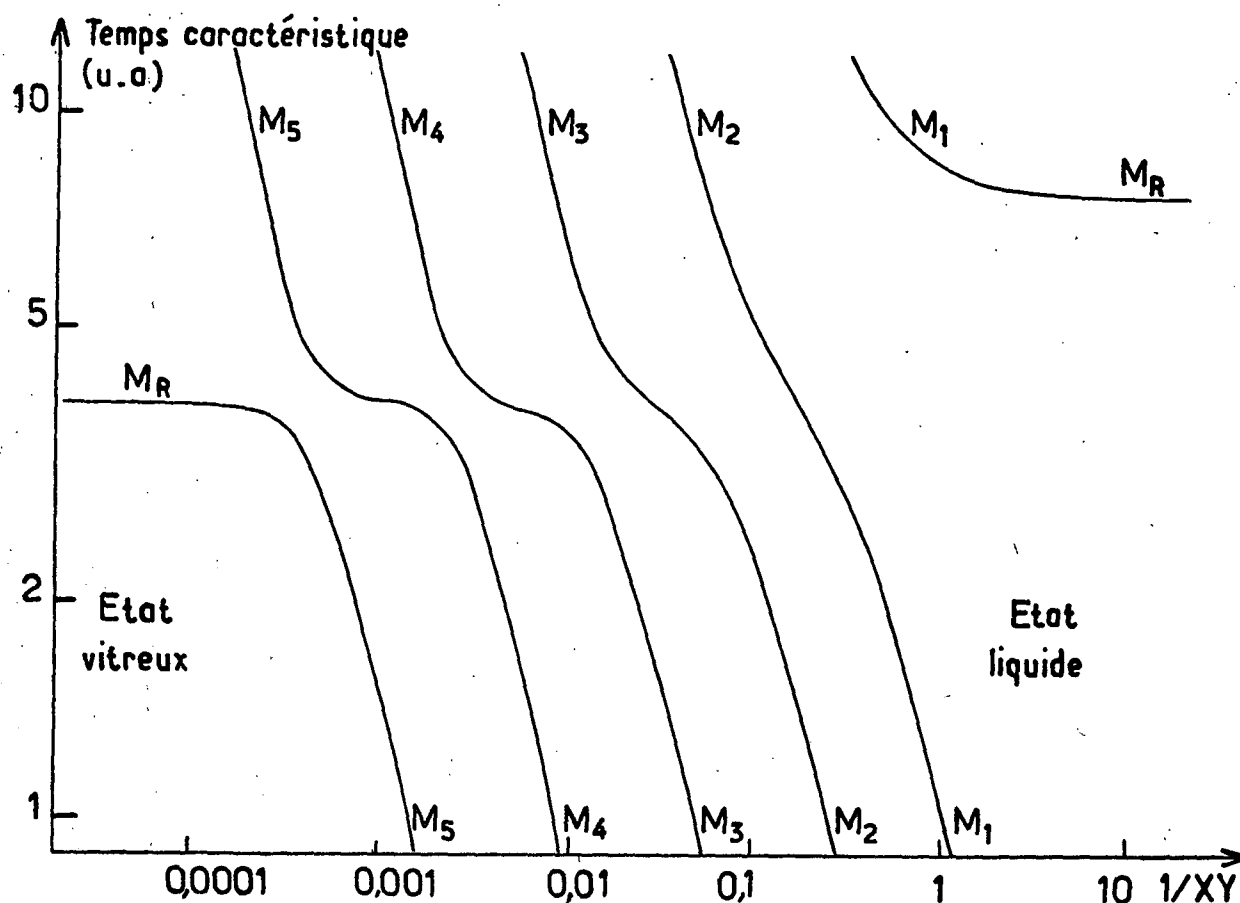
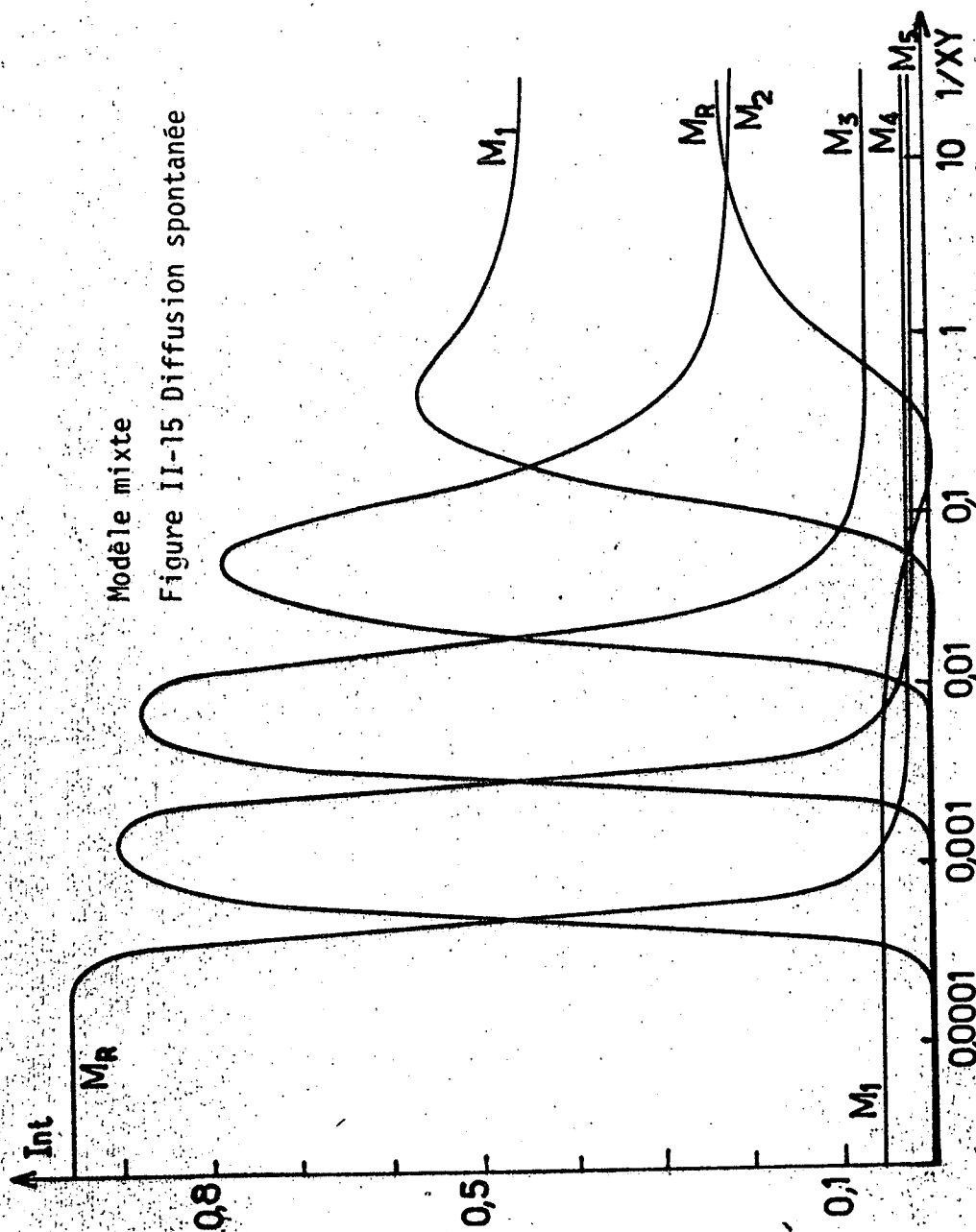


Figure II-14

nous avons la relation $\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{Cp_0}{Cp_\infty}$.

Chaque processus de relaxation interne est assez peu déplacé lors du couplage avec le mode M_R . Cependant, pour conclure sur le temps moyen, nous devons d'abord étudier l'évolution de la distribution de temps c'est-à-dire des diverses amplitudes.

■ Examinons maintenant les contributions des différents modes à l'intensité de la lumière diffusée. Nous avons représenté, pour $\frac{Cp_0}{Cp_\infty}$ égal à 2, les amplitudes calculées en diffusion spontanée sur la figure II.15 et en diffusion Rayleigh forcée sur la figure II.16, en fonction de la même quantité $1/XY$. Ces diagrammes peuvent s'interpréter comme précédemment ; la figure II.15 schématise (si l'on admet que $\tau_1 \dots \tau_5$ suivent



Modèle mixte

Figure II-15 Diffusion spontanée

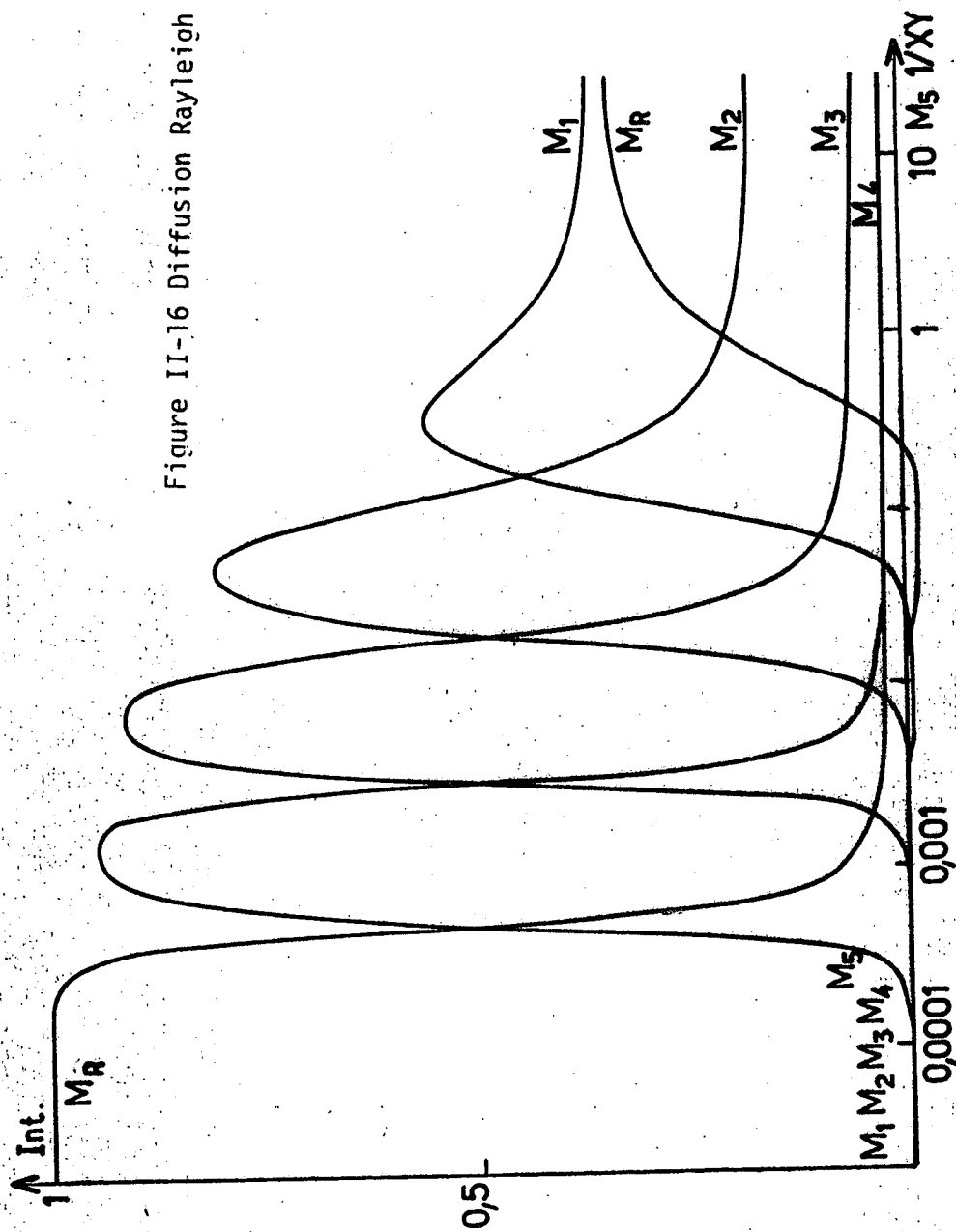


Figure II-16 Diffusion Rayleigh forcée

une loi d'Arrhénus) la variation des intensités, observée en diffusion spontanée, pour un angle donné, en fonction de l'inverse de la température.

- Nous pouvons d'abord remarquer que, pour la valeur Cp_0/Cp_∞ égale à 2, on retrouve les mêmes propriétés caractéristiques que dans le modèle à un seul temps de relaxation :

- en diffusion spontanée, le mode de diffusion de la chaleur M_R prédomine lorsque $1/XY$ est très petit devant 1 c'est-à-dire à basse température ($\tau_C \ll \tau_1, \dots, \tau_5$)

- en diffusion Rayleigh forcée, les contributions des modes interne et de diffusion de la chaleur M_R ont le même signe lorsque $1/XY$ est très grand devant 1 ou encore à haute température ($\tau_S \ll \tau_1, \dots, \tau_5 \ll \tau_C$). En fait si l'on rapproche les figures II.15 et II.16 de celles que nous avons construites dans le cas du modèle mixte à un seul temps de relaxation : II.6 diagramme M_2 (diffusion spontanée) et II.8 diagramme M_2 (diffusion Rayleigh forcée) nous voyons que les résultats obtenus sont tout à fait analogues.

- En fait quelle que soit la valeur du rapport Cp_0/Cp_∞ nous trouvons des diagrammes d'intensité semblables à ceux obtenus pour la même valeur de $\frac{Cp_0}{Cp_\infty}$ dans le cas mixte à un seul temps de relaxation. En particulier les rapports d'intensité $(\frac{I_M}{I_R})_S^\infty$ et $(\frac{I_M}{I_R})_F$ que nous avons précédemment étudiés en détail gardent le même type de variation en fonction du rapport Cp_0/Cp_∞ . L'introduction de N variables supplémentaires ne change donc pas nos conclusions sur les intensités.

■ Etudions les propriétés de la distribution de temps. Nous nous limiterons à la diffusion spontanée (c'est avec cette méthode que nous avons fait une étude expérimentale détaillée de la distribution). Le précédent calcul des poids relatifs des différents modes internes nous permet d'étudier les modifications de la distribution et la variation du temps moyen lors du couplage des modes internes et du mode de diffusion de la chaleur.

La figure II-17 de la page suivante représente les amplitudes de chacun des modes en fonction du logarithme du temps dans les deux cas XY très grand devant 1 et XY très petit. Nous voyons que, mis à part le plus grand temps de distribution, chaque temps est très peu déplacé lors du croisement. Cependant les poids relatifs des différents temps sont suffisamment modifiés pour que le temps moyen soit fortement changé et nous trouvons la même relation que dans le cas mixte à une variable supplémentaire :

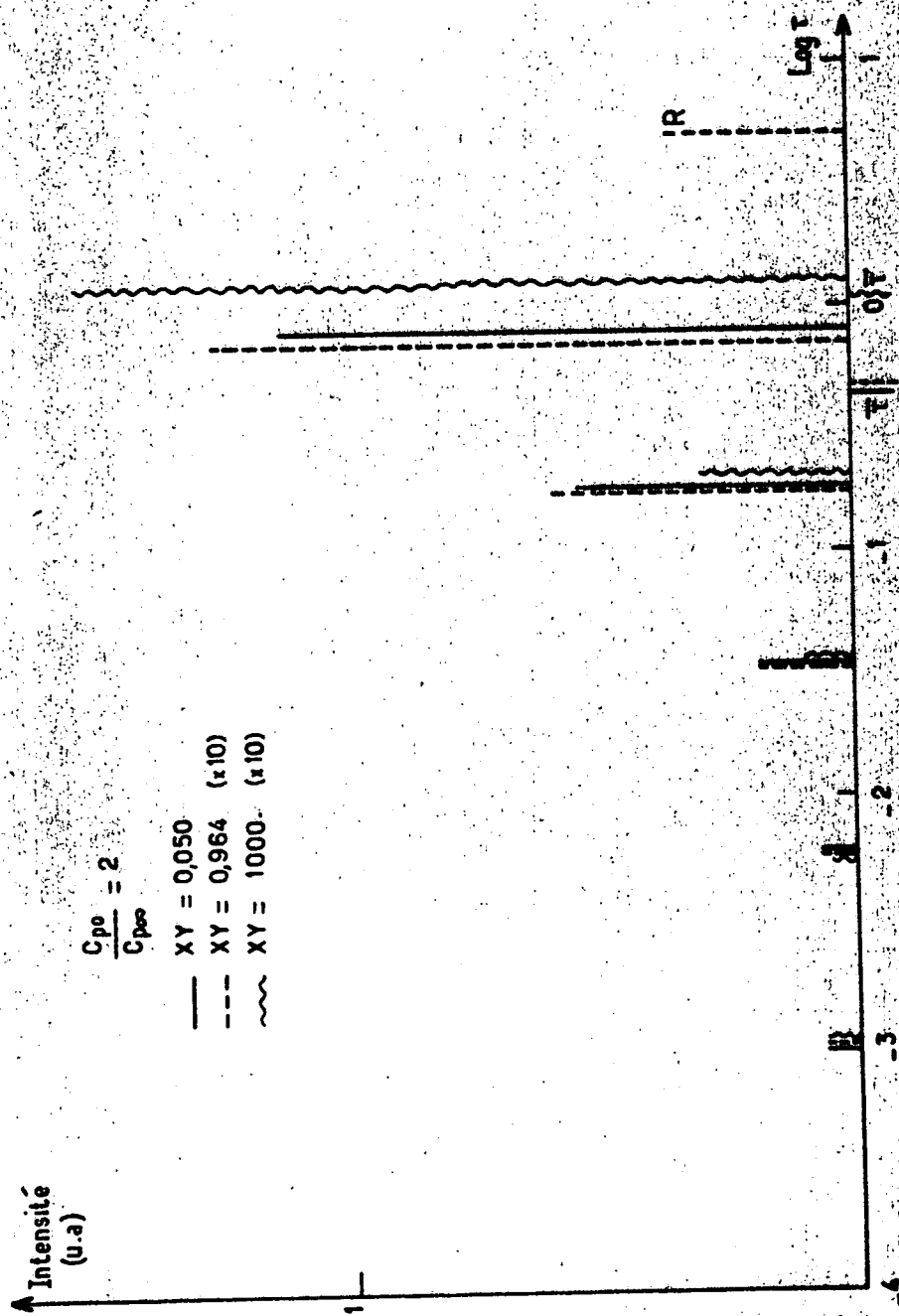


Figure II-17 Modèle mixte

$$\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} \sim \frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{Cp_0}{Cp_\infty}$$

Notons que nous avons alors :

$$\tau_R^\infty \tau_M^\infty \sim \tau_R^0 \tau_M^0$$

Dans le cas du modèle à 1 temps nous avons souligné que l'équation de dispersion étant du second degré, le produit des racines est constant. Cette propriété se généralise donc pour le temps moyen. Ce résultat n'était pas du tout évident a priori puisque nous avons toujours considéré des distributions discontinues si larges que l'on peut admettre que chaque processus se couple indépendamment des autres au mode de diffusion de la chaleur (la figure II-14 montrant bien que la zone de croisement est inférieure à la distance entre deux temps successifs).

Nous avons aussi reporté sur la figure II-17 la valeur $XY = 0,964$ qui correspond approximativement au cas où le temps du mode Rayleigh est 7 fois plus grand que le temps le plus long de la distribution. Comme nous le verrons au paragraphe III C cette situation correspond à l'une de nos expériences et nous voulions vérifier que, bien que le rapport entre les deux temps ne soit pas plus grand que 7, les conclusions concernant le temps moyen et la distribution de temps ne sont pas modifiées. L'erreur faite en assimilant le temps mesuré dans une situation où XY vaut 0,964 à la valeur limite du temps à haute température (XY très petit) est de l'ordre de 5%. Nous avons aussi calculé cette erreur dans le cas de faibles valeurs de Cp_0/Cp_∞ (inférieures à 1,3) et dans le modèle hydrodynamique phénoménologique ; nous l'avons alors trouvée encore plus faible (inférieure à 1%). Pour mieux visualiser le déplacement du temps moyen et la déformation de la distribution lors du croisement des modes nous avons appliqué notre théorie à une distribution comprenant cinq temps de même poids.

Le diagramme II-18 représente les poids obtenus pour XY très grand et très petit devant 1, Cp_0/Cp_∞ valant comme précédemment 2. La valeur maximale du rapport des temps d'un même mode de part et d'autre de la zone de croisement est 1,20. Les poids relatifs étant très changés le rapport des temps moyens vaut 2,03.

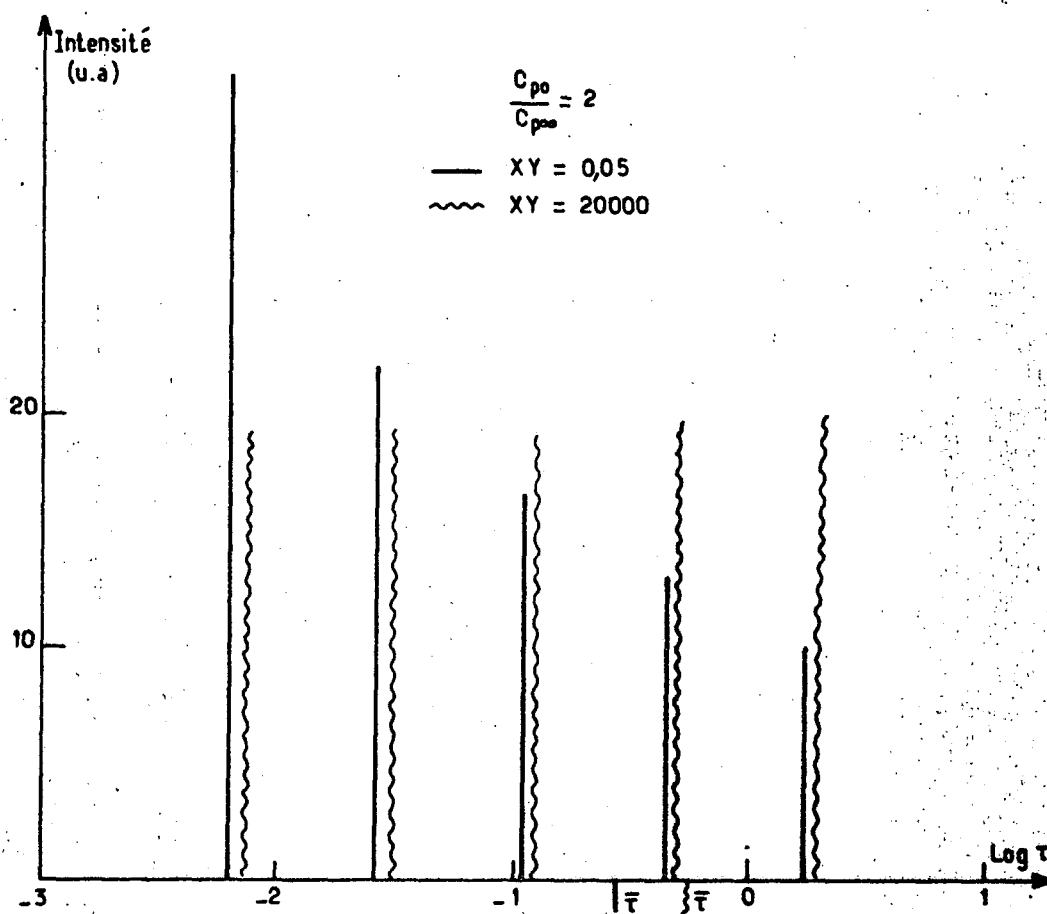


Figure II-18 Cinq temps de poids égaux

En fait l'idée de départ que nous avons eue quand nous avons construit ce modèle était la suivante : chacun des N processus internes contribuerait un peu au déplacement du mode de diffusion de la chaleur (c'est-à-dire au rapport $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$), lui même étant peu déplacé lors du croisement : le déplacement global du mode de diffusion de la chaleur serait alors dû à une simple addition de ces effets.

En pratique cela correspond assez bien aux propriétés des temps caractéristiques que nous avons obtenus (cf figure II-14). Mais l'aspect inattendu du modèle est que le croisement des modes internes avec le mode de diffusion de la chaleur M_R entraîne une modification des poids relatifs

des modes internes (*) et il s'ensuit un déplacement important du temps moyen. Il semble donc que dans ce modèle la distribution de temps n'est pas intrinsèque au milieu mais dépend des conditions d'observation. Soulignons que toutes ces considérations ont été faites dans le cas où $\frac{Cp_0}{Cp_\infty}$ vaut 2. Elles restent valables tant que $\frac{Cp_0}{Cp_\infty}$ est supérieur à 1,3 valeur correspondant dans notre exemple numérique à la limite au dessous de laquelle il y a deux déterminations de γ_∞ . Dans le cas structural pur les intensités des modes internes sont tout à fait analogues à celles trouvées dans le modèle hydrodynamique phénoménologique et conduisent aux mêmes conclusions en ce qui concerne la distribution de temps de relaxation (c'est-à-dire pas de modification lors du croisement des modes internes et du mode de diffusion de la chaleur).

■ Nous retiendrons en conclusion que les propriétés du modèle mixte à un seul temps de relaxation se généralisent à N temps pour les temps moyens et les intensités globales. En particulier les considérations sur $(\frac{I_M}{I_R})_\infty^S$ et $(\frac{I_M}{I_R})_F^0$ restent valables ainsi que la relation :

$$\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0} \sim \frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = \frac{Cp_0}{Cp_\infty}$$

En ce qui concerne la distribution de temps (poids relatifs), dans le cas structural pur les conclusions sont les mêmes que dans le modèle hydrodynamique phénoménologique. Lorsque le rapport Cp_0/Cp_∞ est important (supérieur à 1,3), ce modèle prédit une modification assez importante de la distribution des temps de relaxation.

La généralisation à N temps de relaxation peut paraître décevante. Il était cependant fondamental de montrer que l'existence d'une distribution de

(*) La mise en évidence expérimentale de la variation de la distribution serait très difficile. En effet d'une part les distributions, bien que de largeurs différentes, ont la même allure dissymétrique, d'autre part il est très difficile de faire en diffusion de lumière spontanée une analyse spectrale très fine d'une raie plus large que la raie Rayleigh (de diffusion de la chaleur).

temps de relaxation ne change pas les propriétés globales du milieu (rapport des intensités, rapport des temps dans les cas limites) ; seule la dépendance temporelle du mode interne est modifiée.

L'étude expérimentale de la partie centrale du spectre nous permettra donc de tester sans ambiguïté la validité des différents modèles.

f) Propriétés thermodynamiques des valeurs limites des temps de relaxation des variables internes.

Le but de ce paragraphe est de généraliser dans le modèle à N temps la relation (établie au paragraphe II C 2) :

$$\frac{\tau_{V,T}^{(i)}}{\tau_{V,S}^{(i)}} = \frac{C_{V0}}{C_{V\infty}}$$

Il s'agit donc de calculer la variation du temps de relaxation à volume constant du mode i lorsqu'il est pris soit à température constante soit à entropie constante. Nous définirons $\tau_{V,T}^{(i)}$ et $\tau_{V,S}^{(i)}$ comme :

$$\tau_{V,T}^{(i)} = \frac{1}{\lambda_i \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} \right)_{\rho, T, \xi_j}}$$

$$\tau_{V,S}^{(i)} = \frac{1}{\lambda_i \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} \right)_{\rho, S, \xi_j}}$$

où λ_i est le coefficient cinétique correspondant au mode i :

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -\lambda_i A_i$$

La quantité λ_i ne dépendant pas du choix des variables nous aurons :

$$\frac{\tau_{V,T}^{(i)}}{\tau_{V,S}^{(i)}} = \frac{\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} \right)_{\rho, S, \xi_j}}{\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} \right)_{\rho, T, \xi_j}}$$

En utilisant la méthode des jacobiens ce rapport s'exprime simplement :

$$\frac{\tau_{V,T}^{(i)}}{\tau_{V,S}^{(i)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho, A_i, \xi_j}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho, \xi_i, \xi_j}} = 1 + \frac{T_0 A_{\xi_i} \xi_{Ti}^2}{C_{V\infty}}$$

Pour un seul temps de relaxation $C_{V\infty} + T_0 A_{\xi_i} \xi_{Ti}^2$ est égal à C_{V_0} et l'on retrouve bien le rapport $C_{V_0}/C_{V\infty}$.

Choisissons un exemple numérique :

$$\text{pour } \frac{C_{p_0}}{C_{p\infty}} = 2 \quad \gamma_{\infty} = 2,19 \quad \frac{C_{V_0}}{C_{V\infty}} = 3,80$$

Si nous prenons 5 temps ayant chacun la même contribution (tous les $A_{\xi_i} \xi_{Ti}^2$ égaux) le rapport

$$\frac{\tau_{V,T}^{(i)}}{\tau_{V,S}^{(i)}} \text{ vaut : } 1,56 \text{ alors que pour 1 seul temps de relaxation on}$$

$$\text{aurait : } \frac{\tau_{V,T}}{\tau_{V,S}} = 3,80$$

Dans l'étude du couplage entre les modes de relaxation interne avec le mode de diffusion de la chaleur le rapport qui intervient est :

$$\frac{\tau_{P,T}^{(i)}}{\tau_{P,S}^{(i)}}$$

qui dans le cas d'un seul mode de relaxation vaut $\frac{C_{p_0}}{C_{p\infty}}$. L'expression littérale de :

$$\frac{\tau_{P,T}^{(i)}}{\tau_{P,S}^{(i)}} \text{ en fonction } C_{p_0}, C_{p\infty}, C_{\infty}^2, C_0^2, A_{\xi_i}, \xi_{Ti}, \xi_{pi} \text{ est}$$

d'une très grande complexité. Nous avons calculé la valeur de ce rapport dans l'exemple numérique précédent. Pour cinq temps de relaxation ayant chacun la même contribution et $C_{p_0}/C_{p\infty}$ égal à 2 nous trouvons :

$$\frac{\tau_{P,T}^{(i)}}{\tau_{P,S}^{(i)}} \text{ égal à } 1,2 \text{ ce qui correspond remarquablement bien aux}$$

valeurs trouvées par résolution sur ordinateur (cf figure II-17). Cette approche, cependant, ne fournit aucun renseignement sur les poids relatifs des différents temps et en conséquence sur le temps moyen.

g) Essai d'interprétation du modèle hydrodynamique phénoménologique en introduisant deux variables lentes supplémentaires .

Comme nous l'avons vu au paragraphe II C 6, l'introduction d'une variable supplémentaire scalaire conduit à un modèle (mixte) tout à fait différent du modèle hydrodynamique phénoménologique. Avant d'achever cette partie il nous a paru intéressant d'essayer d'interpréter le modèle phénoménologique en introduisant deux variables supplémentaires. Notre raisonnement sera basé sur la comparaison des matrices II 1 (hydrodynamique phénoménologique) et II 8 (matrice à N temps réduite).

Dans le modèle phénoménologique les termes non diagonaux correspondant à K_{23} et K_{32} sont nuls. Nous aurons donc :

$$A_{\xi_1} \xi_{T1} \xi_{p1} + A_{\xi_2} \xi_{T2} \xi_{p2} = 0$$

Pour satisfaire à cette condition nous imposerons $\xi_{T1} = 0$ (c'est-à-dire que la première variable sera de type structural pur) et $\xi_{p2} = 0$ (c'est-à-dire que la deuxième variable sera de type thermique pur). Le terme correspondant à la viscosité aura alors la forme :

$$\frac{\eta_L k^2}{\rho_0} + \frac{\rho_0^2 A_{\xi_1} \xi_{p1}^2 \tau_1}{1 + s \tau_1} = \frac{\eta_L k^2}{\rho_0} + \frac{(C_{\infty}^2 - C_0^2) k^2 \tau_1}{1 + s \tau_1}$$

ce qui est identique à la valeur introduite dans le modèle hydrodynamique phénoménologique. Le terme correspondant à la diffusivité thermique s'écrira :

$$a_{\infty} \gamma_{\infty} + s \frac{C_{v0} - C_{v\infty}}{C_{v\infty} (1 + s \tau_2)} = \left(\frac{\lambda}{C_p \infty} \right) \frac{C_p \infty}{C_v \infty} + s \frac{C_{v0} - C_{v\infty}}{C_{v\infty} (1 + s \tau_2)}$$

Cette quantité ne correspond pas à la dépendance de type exponentiel introduite dans la diffusivité thermique c'est-à-dire par transformée de Laplace :

$$a_{\infty} \gamma_0 + \frac{(a_0 - a_{\infty}) \gamma}{1 + s \tau_{\lambda}}$$

La difficulté rencontrée ici est la même que dans l'interprétation du modèle thermique pur. De plus le problème de l'amplitude des fluctuations de température est aussi le même.

Ces résultats montrent qu'en fait il n'est pas possible d'interpréter le modèle hydrodynamique phénoménologique en introduisant deux variables lentes scalaires.

Conclusion de la partie II

Dans les calculs présentés tout au long de cette partie nous nous sommes attaché à bâtir des modèles permettant d'interpréter tous les résultats obtenus par les expériences traditionnelles d'ultrasons et de calorimétrie. Cependant plusieurs modèles (mixte, hydrodynamique phénoménologique) restent possibles pour décrire le comportement des fluides visqueux et seule une étude détaillée du couplage entre les modes internes et le mode de diffusion de la chaleur permettra de tester complètement la validité de ces théories.

Les méthodes de diffusion de la lumière sont particulièrement bien adaptées à cette étude puisqu'elles permettent de mesurer d'une part les temps caractéristiques des modes propres du fluide et d'autre part leurs contributions à l'intensité diffusée qui dans certains cas varient très rapidement avec les paramètres de la théorie. Nous allons exposer maintenant les différents montages expérimentaux que nous avons mis au point et les résultats que nous avons obtenus.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons fait une étude détaillée du couplage entre les modes de relaxation interne et le mode de diffusion de la chaleur. C'est en effet le domaine de temps le plus sensible pour tester les divers modèles théoriques. Dans le but d'obtenir le plus d'informations possible nous avons construit plusieurs montages expérimentaux que nous présenterons ici dans l'ordre chronologique.

Comme nous l'avons vu dans la partie théorique non seulement les temps caractéristiques (inverses des demi-largeurs des raies) mais aussi leurs contributions (intensités intégrées des raies) dépendent fortement du modèle choisi. La première expérience que nous avons réalisée est une expérience de diffusion de la lumière avec analyse au Fabry Perot (*). Nous avons obtenu par cette méthode de très bonnes informations sur les intensités des raies à basse température ($(\frac{I_M}{I_R})^\infty_S$). De plus la comparaison entre les spectres polarisé et dépolarisé nous a permis de mesurer de manière indirecte le rapport des largeurs de la raie de relaxation interne de part et d'autre du croisement avec la raie Rayleigh caractéristique de la diffusion de la chaleur (c'est-à-dire le rapport $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$).

Pour confirmer la mesure de ce rapport et pour faire une analyse fine des spectres nous avons construit une expérience de diffusion de la lumière avec analyse au corrélateur.

(*) Cette expérience a été faite en collaboration avec A.M. CAZABAT sur le montage qu'elle a mis au point et décrit en détail dans sa thèse d'Etat.

Nous avons travaillé à température constante et exploré la zone de croisement de la raie Rayleigh et de la raie de relaxation interne en faisant varier l'angle de diffusion. Nous avons pour cela mis au point un montage de diffusion vers l'avant (correspondant à des angles de diffusion inférieurs à 1°) et un système cryogénique permettant de maintenir l'échantillon à une température fixe avec une précision supérieure à $0,01^\circ$ pendant plusieurs heures. Cette expérience nous a permis de mesurer directement avec une bonne précision le rapport du temps de relaxation interne $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$ de part et d'autre de la zone de couplage et d'obtenir un ordre de grandeur du rapport des intensités à haute température $(\frac{I_M}{I_R})_S^0$. Ceci nous a conduit à éliminer les modèles thermique et mixte.

Il nous a semblé intéressant de poursuivre cette étude en mesurant le rapport $(\frac{\lambda}{C_p})_\infty / (\frac{\lambda}{C_p})_0$ des temps de diffusion de la chaleur de part et d'autre du couplage ceci dans le but de confirmer les valeurs obtenues par calorimétrie à plus basse température et d'autre part de tester avec une très grande précision le modèle type hydrodynamique phénoménologique. A basse température l'intensité de la raie Rayleigh dans le spectre de la lumière diffusée devient négligeable et il n'est alors pas possible de mesurer sa largeur. Nous avons donc construit une expérience basée sur un principe tout à fait différent, diffusion Rayleigh forcée. Ceci nous a permis de mesurer avec une bonne précision le rapport des temps de diffusion de la chaleur de part et d'autre de la zone de couplage :

$$\frac{(\frac{\lambda}{C_p})_0}{(\frac{\lambda}{C_p})_\infty}$$

et la contribution relative de la diffusion de la chaleur et de la relaxation à haute et basse températures :

$$(\frac{I_M}{I_R})_F^0 \quad \text{et} \quad (\frac{I_M}{I_R})_F^\infty$$

Nous avons complété cette expérience en vue d'étendre le domaine de température étudié par une expérience de quasi calorimétrie dans laquelle nous avons mesuré la diffusivité thermique $\frac{\lambda}{\rho C_p}$.

L'ensemble de ces méthodes nous a permis de tester les divers modèles théoriques dans un très large domaine expérimental. Avant de passer à la présentation des divers montages et des résultats obtenus nous décrivons la technique de préparation des échantillons et le montage cryogénique qui nous ont servi pour toutes les expériences.

A - Préparation des échantillons - Montage cryogénique :

1) Préparation des échantillons :

L'intensité diffusée par le fluide étant très faible il est nécessaire d'éliminer le plus possible de lumière parasite en particulier en utilisant des échantillons très propres ce qui dans le cas de liquides visqueux n'est pas facile à réaliser. Pour cela nous avons mis au point une méthode de préparation permettant d'éliminer le plus possible de microbulles, poussières etc, et nous avons changé souvent d'échantillons. En effet au bout de trois ou quatre jours (moins quand on travaille à une température supérieure à 20°C) l'échantillon est repollué, vraisemblablement par des microbulles. Nous avons rencontré une autre difficulté particulière au cas de la glycérine ; c'est en effet un produit très hydrophile et, comme le montrent des expériences de mesure de la constante diélectrique ^[65], le temps de relaxation interne varie considérablement avec la teneur en eau. Aussi nous avons utilisé de la glycérine anhydre dont la teneur en eau est garantie inférieure à 0,1% en mole et nous avons fait toutes les manipulations et préparations du liquide sous atmosphère sèche. De plus, sauf pour la variation de τ en fonction de la température (fig I-1) qui ne joue qu'un rôle annexe, dans l'analyse des résultats expérimentaux nous n'avons jamais comparé la valeur absolue du temps de relaxation mesurée dans deux échantillons différents.

La préparation des échantillons comporte deux étapes. La première consiste dans le dégazage de la glycérine. Lors d'un transvasement par exemple, il se forme une grande quantité de bulles d'air de toutes tailles qui dans le cas de liquides très visqueux mettent plusieurs semaines à remonter à la surface. Il est donc nécessaire pour éliminer toutes les bulles

de dégazer la glycérine en maintenant au dessus du liquide chauffé vers 50°C , un vide meilleur que 1 torr.

La deuxième étape consiste à filtrer la glycérine dans le but d'éliminer les poussières . Pour cela nous avons utilisé une méthode de filtrage continu. Le liquide est poussé par une pompe péristaltique à travers un filtre Millipore (de diamètre 140 mm avec des pores de 0,1 μ), et passe ensuite dans la cellule de diffusion puis arrive dans le réservoir relié à la pompe. Pour faciliter la circulation du liquide et son passage à travers le filtre l'ensemble du système est maintenu aux alentours de 50°C.

Nous avons obtenu de bons résultats au bout de quatre ou cinq heures de filtrage. Il faut surtout faire très attention à ne pas introduire de petites bulles au moment de la mise en route de la circulation car les bulles ne sont pas arrêtées par le filtre mais plutôt fractionnées, ce qui devient catastrophique pour la qualité de l'échantillon.

L'ensemble des manipulations : préparation de la cellule de diffusion et des divers éléments sous atmosphère sèche, dégazage de la glycérine, montage du circuit et filtrage continu s'étale sur au moins 48 heures. Cette technique permet d'obtenir des échantillons de très bonne qualité optique qui malheureusement se dégradent rapidement. Au dessus de 20°C l'échantillon devient inutilisable au bout de un ou deux jours. A basse température (au dessous de -30°C) la qualité optique reste à peu près bonne pendant quatre ou cinq jours si l'échantillon est maintenu à froid. Dans ce cas une autre difficulté peut se présenter : la formation de cristaux. En effet nous avons travaillé essentiellement au dessous de la température de cristallisation (+17°C) et bien qu'il soit généralement difficile d'obtenir des cristaux de glycérine, ceci s'est produit sur l'un de nos échantillons et nous n'avons pu ensuite éliminer complètement les germes de cristaux qui contaminaient notre appareillage. Aussi pour éviter la formation de cristaux, nous faisons des descentes en température rapides (de l'ordre de quelques degrés par minute) jusqu'à la température étudiée et nous faisons toujours varier la température dans le sens d'un refroidissement.

2) Cryostat - Régulation en température :

Le temps de relaxation interne variant très rapidement en fonction de la température (approximativement un facteur 10 en 5 degrés)

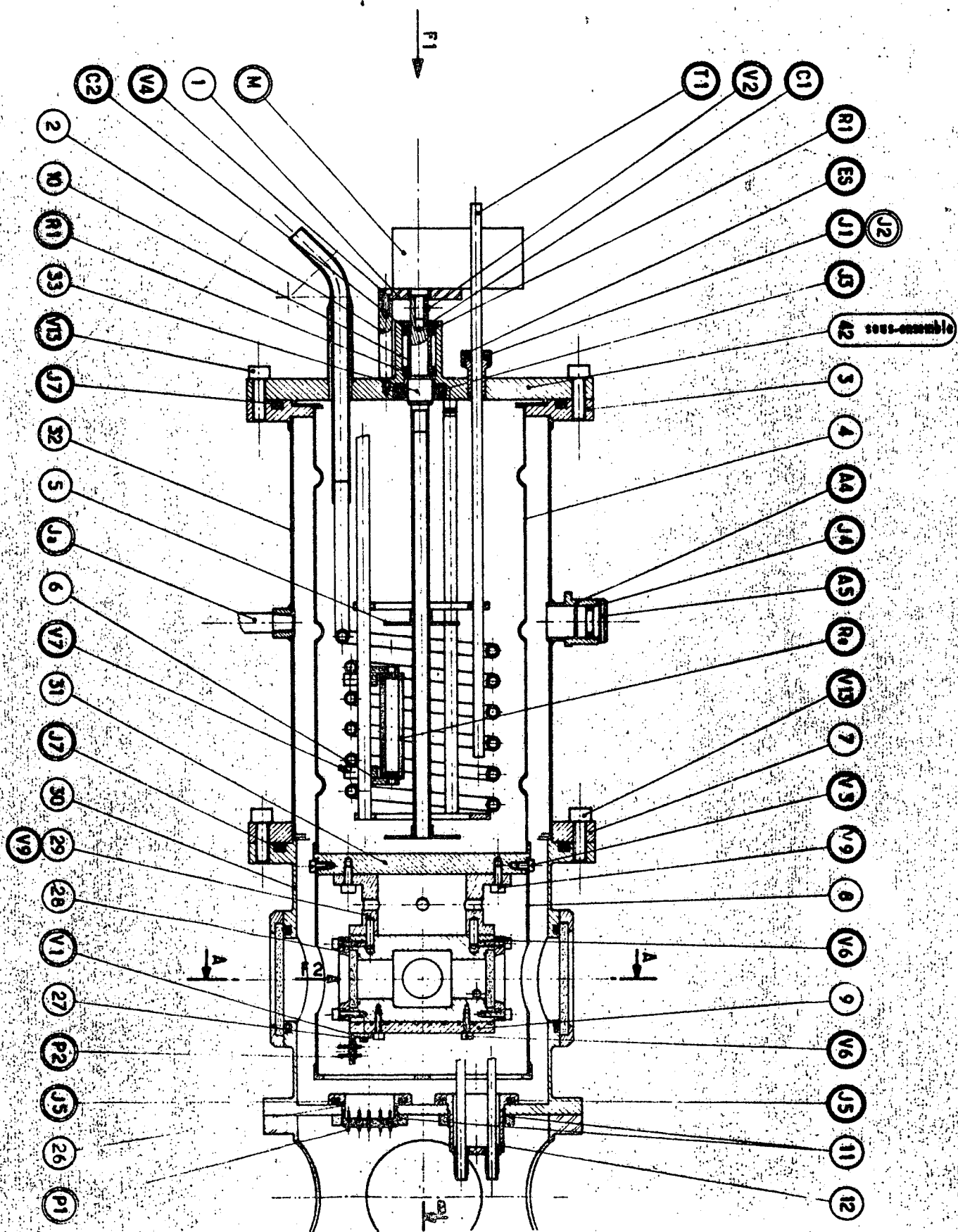


Fig III-1 a : Plan général du cryostat

la comparaison de mesures faites à des vitesses d'enregistrement ou des angles différents ne sera valable que si la température de l'échantillon est très bien régulée sur plusieurs heures.

Le premier cryostat que nous avons utilisé était construit en verre. Les échantillons se polluaient un peu moins vite que dans les cryostats métalliques que nous avons utilisés ensuite. Le problème essentiel de ces cryostats de verre est le mauvais parallélisme des fenêtres et leur mauvaise qualité optique ; pour des expériences à des angles de diffusion inférieurs à 1° il est exclu d'utiliser ce type de dewar.

Nous avons ensuite utilisé un premier cryostat métallique avec lequel nous avons réalisé les expériences de diffusion de la lumière avec analyse au Fabry-Pérot. Pour un angle de diffusion de 90° il n'y a quasiment pas de lumière parasite due à la cellule et ceci nous a permis de faire des mesures précises d'intensités relatives des différentes raies. L'échantillon contenu dans une cellule de cuivre est thermostaté par l'intermédiaire d'un bain d'alcool en contact avec le cuivre ; l'alcool refroidi à l'aide de vapeur d'azote est régulé à $0,1^\circ\text{C}$ par l'intermédiaire d'une résistance chauffante dans lequel circule le courant délivré par un régulateur TOP Chauvin Arnoux.

L'analyse détaillée d'enregistrements faits soit au corrélateur soit en diffusion Rayleigh forcée, nécessite une précision sur la régulation de la température qu'il n'était pas possible d'obtenir avec ce montage. Aussi en collaboration avec J.C. Maréchal nous avons conçu un cryostat optique permettant d'obtenir une stabilité de la température de $0,01^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures. Le schéma général de ce dewar qui a été entièrement réalisé à l'atelier du laboratoire est représenté sur la figure III-1 a.

Nous avons utilisé le principe d'enceintes incluses l'une dans l'autre en mauvais contact thermique. Le schéma général de la régulation de la température est présenté à la figure III-1b. Dans la partie haute le bain d'alcool est régulé comme précédemment à $0,1^\circ\text{C}$. Cependant sur plusieurs heures de fonctionnement le système peut présenter une dérive lente importante (de l'ordre d'un degré). Une pièce de laiton assure un mauvais contact thermique entre le haut du dewar et la cellule contenant l'échantillon. Il est possible de modifier sa résistance thermique en changeant sa surface ou en modifiant le contact cuivre laiton. Sauf dans le cas de l'expérience de quasi calorimétrie,

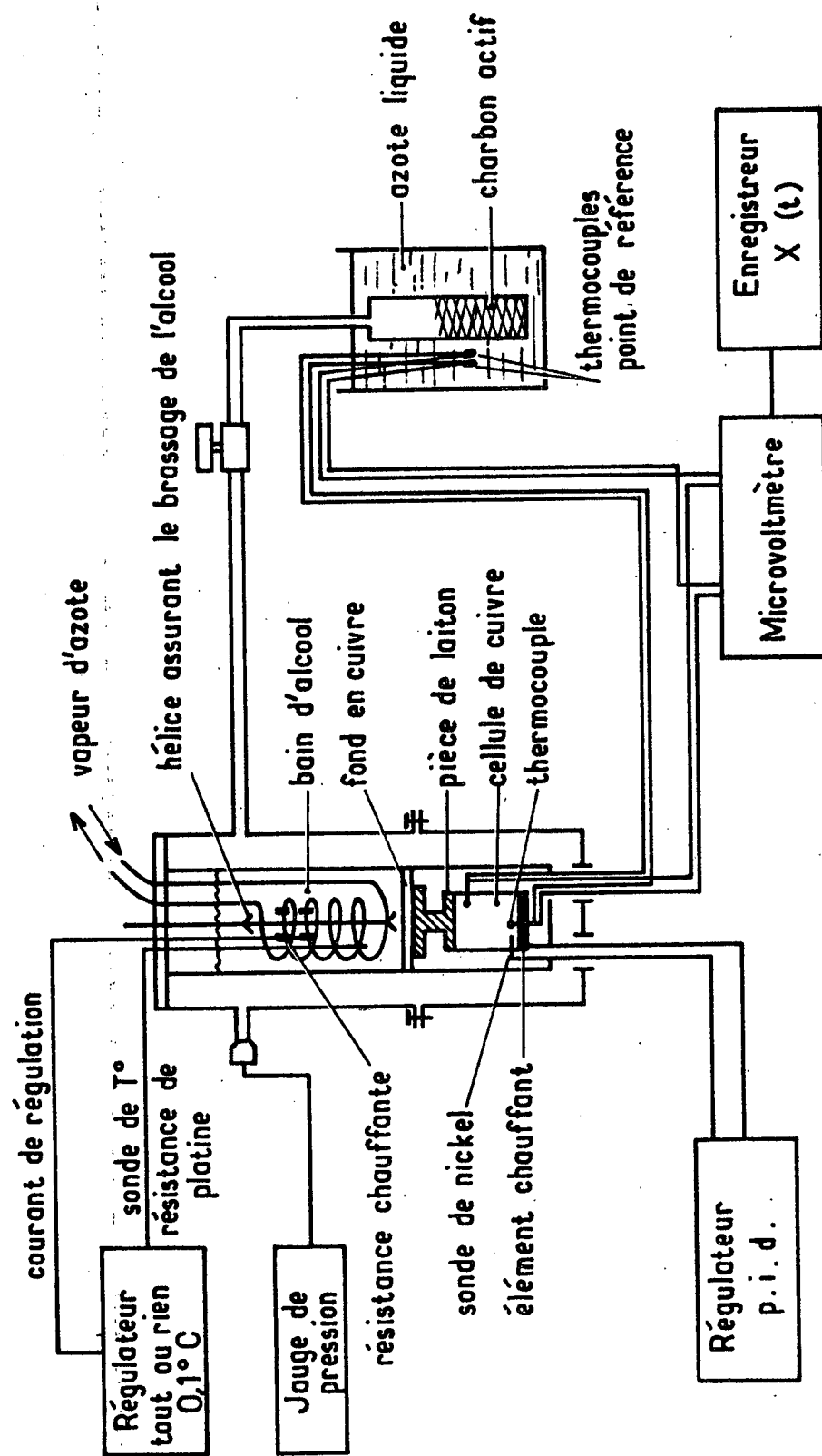


Schéma du montage cryogénique

Figure III-1b

nous avons choisi la constante de temps caractéristique entre le haut et le bas du dewar de l'ordre de 10 minutes et la cellule, placée en dessous de la pièce de laiton, n'est pas sensible aux fluctuations rapides du bain d'alcool. L'échantillon est contenu directement dans la cellule de cuivre munie de quatre fenêtres optiques situées en croix ainsi que de tubes d'arrivée et de départ pour la glycérine de manière à pouvoir brancher la cellule dans le circuit de filtrage (cf préparation des échantillons).

La mesure de la température est faite par deux thermocouples cuivre constantan placés de façon diamétralement opposée en haut et en bas de la cellule et dont les points de référence sont mis à l'azote liquide. La teneur en oxygène de l'azote liquide fabriqué au laboratoire étant faible et régulièrement contrôlée cette référence nous a paru beaucoup plus fiable que la glace fondante. La différence de potentiel est mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone Hewlett Packard avec une précision de l'ordre de $0,1 \mu V$ ce qui correspond à $3/1000^\circ C$. Cette valeur est supérieure à la précision des thermocouples pour une mesure absolue de la température mais est de l'ordre de celle qui intervient dans l'étude de faibles variations relatives de température.

Dans notre montage la cellule est sensible aux fluctuations lentes du bain d'alcool (qui ne sont pas éliminées par le bloc de laiton) et à diverses pertes : propagation par les tubes de remplissage de la cellule, rayonnement. Pour assurer un vide de très bonne qualité (en vue de minimiser les pertes) le cryostat est pompé de manière dynamique à l'aide d'un charbon actif mis à l'azote liquide.

La température mesurée au bas de la cellule présente des dérives lentes (sur plusieurs heures) pouvant atteindre $0,5^\circ C$ ce qui est trop grand pour l'étude que nous voulons faire. Nous avons donc installé une deuxième régulation placée directement sur le bloc de cuivre. Le chauffage est fait par un fil résistant situé au bas de la cellule contenant l'échantillon dont la température est mesurée par une résistance de platine ou de nickel (*)

(*) Dans la gamme de température étudiée $+20^\circ C$, $-110^\circ C$ la variation de résistance avec la température dR/dT est approximativement la même pour ces deux métaux.

faisant partie d'un pont de Wheatstone. Le signal d'erreur obtenu à l'aide d'une détection synchrone est envoyé dans un amplificateur p.i.d. (proportionnel, intégral, différentiel) à gains et constantes de temps variables. La partie électronique de ce montage a été fabriquée par ATNE. Compte tenu des résistances thermiques et des capacités calorifiques des divers éléments c'est surtout l'amplificateur intégrateur qui est important [66] dans notre montage.

La mesure de la température faite à l'aide des deux thermocouples montre une variation inférieure à $0,01^{\circ}\text{C}$ sur plusieurs heures. Il se peut que la qualité de notre régulation soit meilleure que la valeur indiquée ci-dessus ; pour le mesurer il faudrait améliorer la précision de notre détermination de la température. Cette très bonne stabilité de la température n'a pu être acquise que grâce à une bonne électronique de régulation mais surtout grâce à la qualité du cryostat optique conçu spécialement.

B - Diffusion de la lumière avec analyse au Fabry-Pérot :

Cette méthode nous a permis d'obtenir de très bonnes informations sur les intensités relatives des différentes raies. En particulier nous avons mesuré à basse température $\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_S^{\infty}$ qui, comme l'ont montré les calculs de la partie II, est très sensible au choix du modèle théorique. De plus la comparaison entre la lumière diffusée avec ou sans changement de polarisation nous a permis de mesurer de manière indirecte le rapport des temps de relaxation interne observés de part et d'autre de la zone de couplage avec la raie Rayleigh (soit le rapport τ_M^0/τ_M^{∞}).

Avant de passer à la description du montage nous allons présenter ici le type d'informations que l'on peut obtenir en diffusion dépolarisée de la lumière.

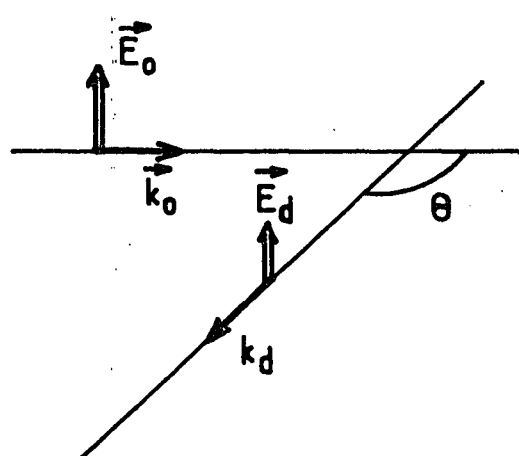
1) Diffusion dépolarisée de la lumière.

Dans la partie I B 2 nous avons étudié uniquement la partie correspondant à la polarisabilité moyenne d'une molécule. L'origine de la lumière diffusée avec changement de polarisation est liée à la partie anisotrope de la polarisabilité.

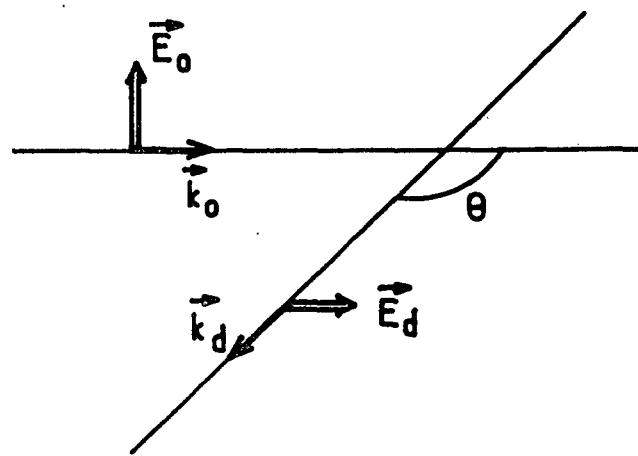
a) Disposition relative des différentes polarisations

Suivant la disposition relative des polarisations des champs

électriques incident et diffusé on est amené à considérer plusieurs géométries. Nous avons toujours travaillé dans le cas où la direction d'observation est dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation du champ incident. Il y a alors deux géométries possibles qui sont schématisées sur la figure III-2.



disposition VV



disposition VH

Figure III-2

Le terme de polarisabilité moyenne ($\alpha^{(0)}$) ne contribue qu'à la lumière diffusée sans changement de polarisation c'est à dire dans la géométrie VV. Le deuxième terme correspondant à la partie anisotrope contribue dans toutes les géométries et en particulier dans la disposition VH. Sa contribution à l'intensité I_{VV} est égal au $4/3$ de l'intensité I_{VH} .

b) Fonction de corrélation du champ électrique

La fonction de corrélation du champ électrique diffusé s'exprime simplement à l'aide des approximations suivantes :

- Il n'existe pas d'orientation moléculaire préférentielle
- La portée des corrélations angulaires ne s'étend qu'aux plus proches voisins.
- L'échelle de temps du mouvement de translation est beaucoup plus longue que celle du mouvement rotationnel.

On peut alors écrire la fonction de corrélation du champ électrique diffusé par N molécules en géométrie VH ^[22]:

$$g_{VH}^{(1)}(t) \propto (\alpha^{(2)})^2 \sum_{n=1}^N \langle P_2(\cos \theta_n(t)) P_2(\cos \theta_n(0)) \rangle$$

où P_2 est le polynôme de Legendre d'ordre 2 (*) et $\theta_n(t)$ l'angle entre la direction de polarisation du champ incident et l'axe de la molécule n. En géométrie VV la fonction de corrélation du champ s'écrit :

$$g_{VV}^{(1)}(t) \propto (\alpha^{(0)})^2 \left\langle \sum_{m,n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_m(0))} \right\rangle + \frac{4}{3} g_{VH}^{(1)}(t).$$

Le premier terme ne contient pas de dépendance orientationnelle, il représente le facteur de structure dynamique d'après la définition de Van Hove. Pour des distances suffisamment grandes et des temps suffisamment longs il se réduit à la fonction de corrélation de la densité. Le deuxième terme qui intervient dans toutes les polarisabilités dépend du mouvement orientationnel des molécules considérées.

Soulignons que généralement la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité est plus petite que la partie isotrope, en conséquence peu de lumière est dépolarisée. Dans le cas de la glycérine nous avons trouvé :

$$\frac{\langle I_{VH} \rangle}{\langle I_{VV} \rangle} \sim 0,1$$

L'influence de la partie anisotrope dans l'intensité I_{VV} peut alors être négligée (cf appendice VI).

(*) L'évolution temporelle trouvée ici fait intervenir le polynôme de Legendre d'ordre 2. Les temps d'orientation obtenus en relaxation diélectrique correspondent à un polynôme de Legendre d'ordre 1. La comparaison de mesures obtenues par ces deux méthodes nécessite donc l'usage d'un modèle pour les réorientations moléculaires.

c) Modèles du mouvement réorientationnel dans les liquides visqueux.

Dans le cas de fluides dont les molécules interagissent fortement par liaison hydrogène il est probable que le mouvement rotationnel ne puisse se faire sans relaxation structurale. Le temps mesuré par relaxation diélectrique est alors du même ordre de grandeur et suit la même variation en température que le temps de relaxation interne (cf paragraphe I A 2). Ceci a été observé expérimentalement dans la glycérine entre +12°C et -16°C [67].

Nous pouvons donc prévoir que le temps de relaxation observé en diffusion dépolarisée sera proportionnel, indépendamment de la température au temps de relaxation du mode interne observé en polarisée.

En général la situation n'est pas aussi simple; comme nous l'avons étudié précédemment en détail le temps de relaxation observé en diffusion de la lumière polarisée dépend des couplages entre les modes de relaxation interne et les autres modes hydrodynamiques. En outre le spectre observé en diffusion dépolarisée présente pour certains liquides non pas une seule lorentzienne mais une structure [68][69] se présentant suivant la température, soit comme un doublet soit comme un triplet. L'origine de cette structure provient du fait que la dépendance temporelle de la fonction de corrélation $g_{VH}^{(1)}(t)$ ne provient pas uniquement du mouvement de réorientation d'une molécule isolée mais fait intervenir d'autres variables lentes du fluide.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés dans le but d'interpréter les spectres observés. Les résultats obtenus dépendent du choix des variables lentes supplémentaires et de leur couplage avec le tenseur de cisaillement et avec le tenseur de polarisabilité. Dans la théorie de Gershon Oppenheim [70][71] les variables lentes sont : la densité, la quantité de mouvement, la densité d'énergie et le moment angulaire dans le mouvement autour du centre de gravité. Le spectre de la lumière dépolarisée comporte deux termes :

• une lorentzienne qui n'est liée qu'aux mouvements de réorientation :

$$\frac{1/\tau_d}{(1/\tau_d)^2 + \omega^2}$$

• une partie qui décrit le couplage de la réorientation moléculaire et de la vorticité (rot $\vec{v}$) :

$$\text{Re} \left(\frac{i\omega + R}{(\omega - iR_1)(\omega - iR_2)} \right)$$

avec $R = \frac{\eta_S k^2}{\rho_0} - D$

$$R_{1,2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\eta_S k^2}{\rho_0} + \frac{1}{\tau_d} + D \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\eta_S k^2}{\rho_0} + D - \frac{1}{\tau_d} \right)^2 + 4 \frac{D}{\tau_d}}$$

où η_S est la viscosité de cisaillement et D le paramètre qui décrit le couplage entre la polarisabilité et le tenseur microscopique des contraintes (qu'on peut déterminer directement par une expérience de biréfringence d'écoulement) . L'influence du couplage n'est vraiment importante que lorsque $\frac{\eta_S k^2}{\rho_0} \tau_d$ est de l'ordre de 1.

Dans le cas de la glycérine si l'on compare la largeur des raies Brillouin [7]

$$(\omega_B \sim \frac{\eta_L k^2}{\rho_0} \sim \frac{\eta_S k^2}{\rho_0})$$

et le temps de relaxation observé en dépolarisée nous trouvons que la condition précédente n'est satisfaite que vers +80 C c'est-à-dire à des températures supérieures à celles que nous avons étudiées. De plus la possibilité d'observer la structure décrite précédemment dépend de la valeur du paramètre de couplage D dont nous n'avons aucune idée dans le cas de la glycérine.

En conséquence, dans la zone où nous avons travaillé (+70  C   -80 C) seul le mouvement de réorientation des molécules intervient dans le spectre de la lumière diffusée dépolarisée.

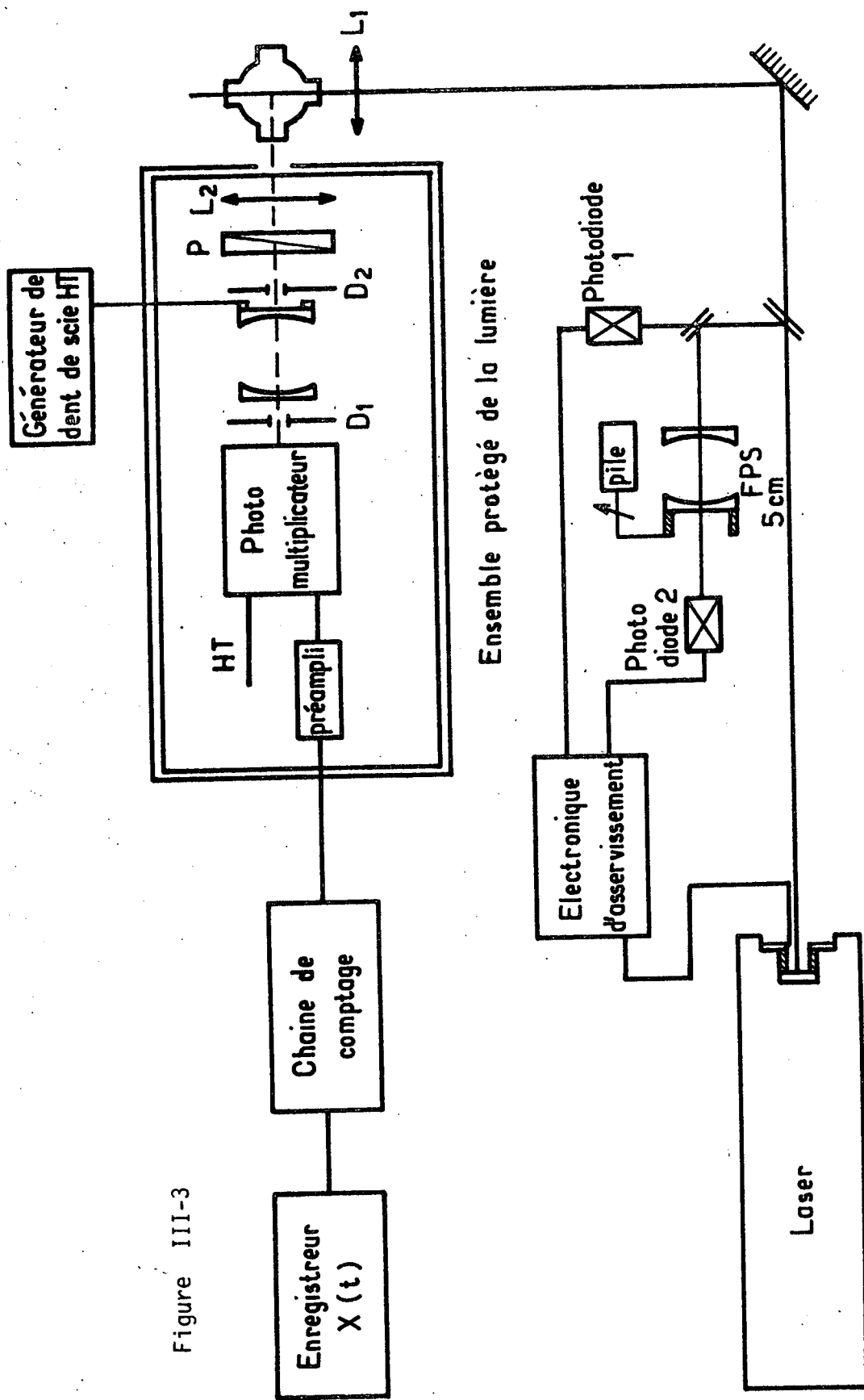


Figure III-3

Schéma du montage de diffusion à 90° - Analyse au Fabry Pérot

d) Hypothèse fondamentale :

Dans le cas de la glycérine la comparaison des temps et de leurs variations en température observés en diffusion dépolarisée et polarisée suggère que les mouvements rotationnels sont déterminés par le même processus de relaxation structurale. Cette hypothèse est partiellement justifiée par le fait que le temps de relaxation diélectrique est très voisin du temps de relaxation orientationnelle déduit de mesures de diffusion dépolarisée [72]. Nous supposons que les mouvements de réorientation moléculaire ne sont pas affectés par les couplages entre les modes hydrodynamiques longitudinaux (par exemple M_{η} et M_R) et nous utiliserons le temps de relaxation observé en diffusion dépolarisée comme référence intrinsèque du temps de relaxation interne.

Cette hypothèse nous permettra en étudiant le rapport des temps observés en diffusion polarisée et dépolarisée en fonction de la température de déterminer le rapport $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$.

2) Description du montage expérimental

Nous ne rappellerons que brièvement les éléments du montage expérimental qui ont été décrits en détail dans la thèse d'A.M. CAZABAT.

L'analyse de largeur de raie s'étendant de quelques mégahertz au gigahertz nécessite d'une part des interféromètres de haute résolution et d'autre part une source monochromatique à cette échelle, c'est-à-dire un laser monomode stabilisé. Le dépouillement des spectres est rendu très difficile lorsque, à la lumière diffusée par le milieu se superpose de la lumière parasite. Nous avons travaillé avec un cryostat métallique présentant de bonnes qualités optiques et préparé les échantillons avec le plus grand soin comme nous l'avons décrit précédemment.

- Le laser que nous avons utilisé est un laser à Argon (Cohérent Radiation laboratories 52 A) qui est rendu monomode par insertion dans la cavité d'un étalon Fabry-Pérot fourni par le constructeur. La largeur spectrale pour la raie verte 5145 Å monomode est alors de l'ordre de 20 MHz, ce qui est nettement trop puisque nous voulons mesurer des largeurs de raie de l'ordre de quelques MHz. Le montage est représenté sur la figure III-3. On réalise une cavité laser de longueur variable en collant le miroir avant sur une cale piézoélectrique. Une partie du

faisceau laser est recueillie sur une photodiode qui délivre une tension proportionnelle à l'intensité laser. Une autre partie passe à travers le Fabry-Perot sphérique de référence (épaisseur 5 cm) puis est recueillie par une photodiode qui délivre une tension fonction de l'écart entre la fréquence du laser et la fréquence choisie. Le point de fonctionnement optimal se situe à mi-hauteur de la courbe de transmission du Fabry-Pérot de référence. Ce point est ajusté par rapport au mode du sélecteur à l'aide d'une tension continue réglable appliquée à une cale piézoélectrique supportant l'un des miroirs de l'interféromètre. La différence des tensions délivrées par les deux photodiodes après amplification constitue le signal d'erreur qui est envoyé dans une électronique d'asservissement dont la tension de sortie est appliquée à la cale piézoélectrique sur laquelle est monté le miroir laser.

Nous obtenons ainsi une source lumineuse stable d'une puissance de l'ordre de 300 mW et de largeur spectrale d'environ 1 MHz.

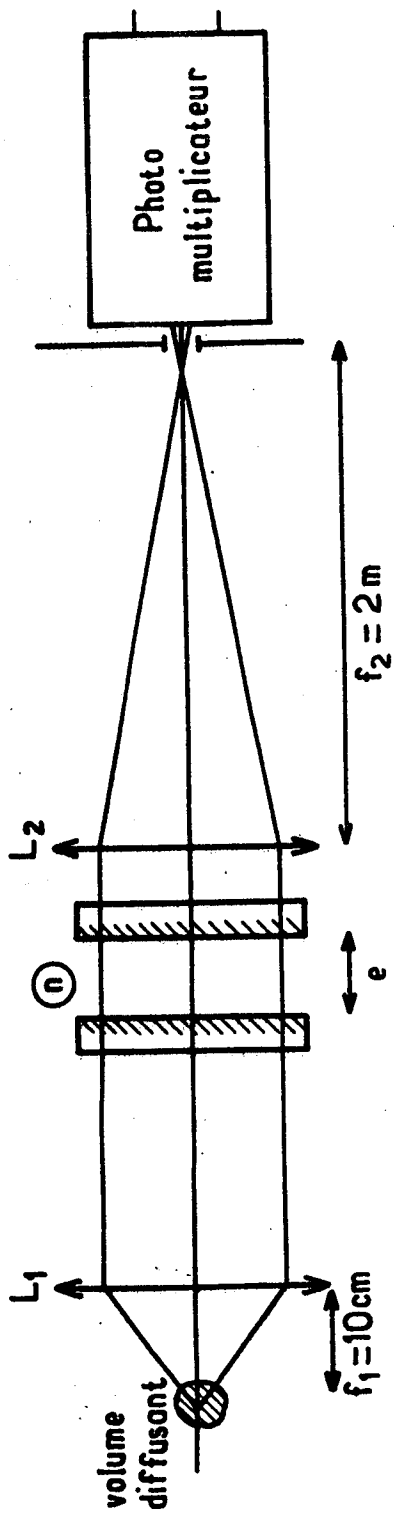
- Les interféromètres utilisés sont des Fabry-Pérot dont le principe bien connu est schématisé à la figure III.4. Suivant la température étudiée (donc la largeur caractéristique du mode de relaxation interne) nous avons utilisé soit un Fabry-Pérot confocal soit un plan.

Le premier est un Fabry-Pérot confocal de grande longueur (50 cm), d'intervalle spectral libre 150 MHz, de finesse 20 et donc de résolution 8 MHz. Cet appareil nous a permis d'étudier la partie centrale du spectre lorsque le temps de relaxation interne est plus long que 10^{-8} sec. c'est-à-dire pour des températures inférieures à 20 °C. Les largeurs des raies Brillouin sont alors très supérieures à l'intervalle spectral libre et apparaissent comme un fond continu.

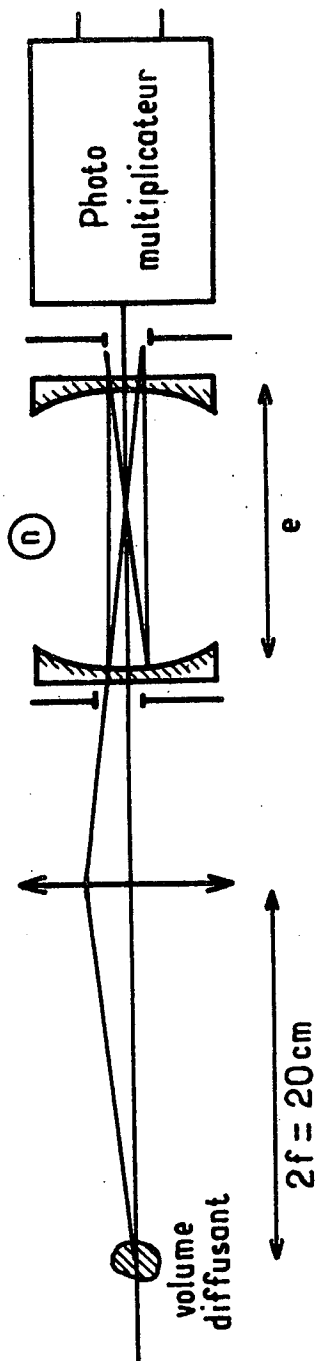
Nous avons en outre utilisé un Fabry-Pérot plan Burleigh de finesse 40 dont l'épaisseur (et donc l'intervalle spectral libre) est ajustée suivant la température étudiée afin de ne pas être gênés par les raies Brillouin.

- Nous avons placé un filtre interférentiel sur le faisceau diffusé en vue d'éliminer le maximum de lumière diffusée de manière non quasi-élastique. En effet dans l'analyse des spectres pris au Fabry-Pérot il est important de connaître le fond continu, c'est-à-dire le signal mesuré en l'absence de lumière diffusée. Dans le cas d'un gaz monoatomique à basse pression par exemple, cette quantité est uniquement déterminée par le courant d'obscurité du photomultiplicateur. Dans le cas de la glycérine on recueille dans l'angle solide d'observation, en plus de la lumière diffusée élastiquement, de la lumière Raman (*) et de la lumière de fluores-

(*) Dans le cas d'un gaz il y a aussi des effets de diffusion Raman mais leur intensité est très faible.



Fabry Pérot plan



Fabry Pérot sphérique

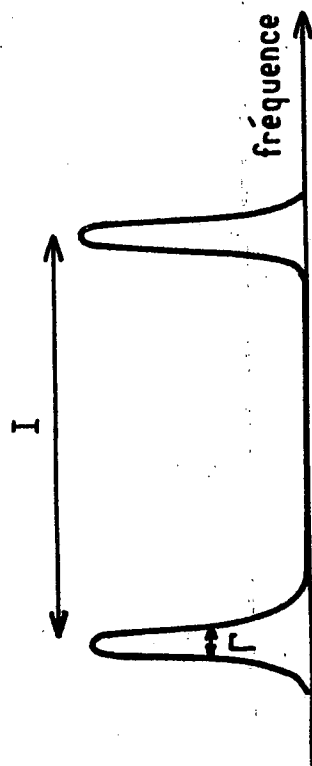
I interordre

$$I_{\text{FPP}} = \frac{C_e}{2ne}$$

$$I_{\text{FPS}} = \frac{C_e}{4ne}$$

F finesse

$$F = \frac{I}{\Gamma}$$



Fonction d'appareil

Figure III-4 : Principe des interféromètres Fabry Pérot

cence qui contribuent de manière très importante au fond continu. Pour éliminer le plus possible la contribution de ces effets nous avons placé sur la direction de détection un filtre interférentiel centré à $5150 \text{ \AA}$ (de largeur environ $70 \text{ \AA}$).

Cependant les contributions de la fluorescence et de la diffusion Raman restent visibles, aussi avons nous choisi de les mesurer. Pour cela nous avons étudié la lumière diffusée (après passage à travers le filtre interférentiel) avec le Fabry-Pérot plan ajusté pour un intervalle spectral libre de 90 GHz . Les raies constituant le spectre de la lumière diffusée élastiquement sont alors fines et l'on peut estimer de manière précise le fond continu. Ceci permet de mesurer le rapport de l'intensité totale diffusée élastiquement et des contributions de la fluorescence et de la diffusion Raman. De la connaissance de ce rapport en tenant compte de la variation de la finesse on pourra déduire dans le cas de spectre plus compliqué la valeur du fond continu.

3) Analyse des résultats obtenus au Fabry-Pérot

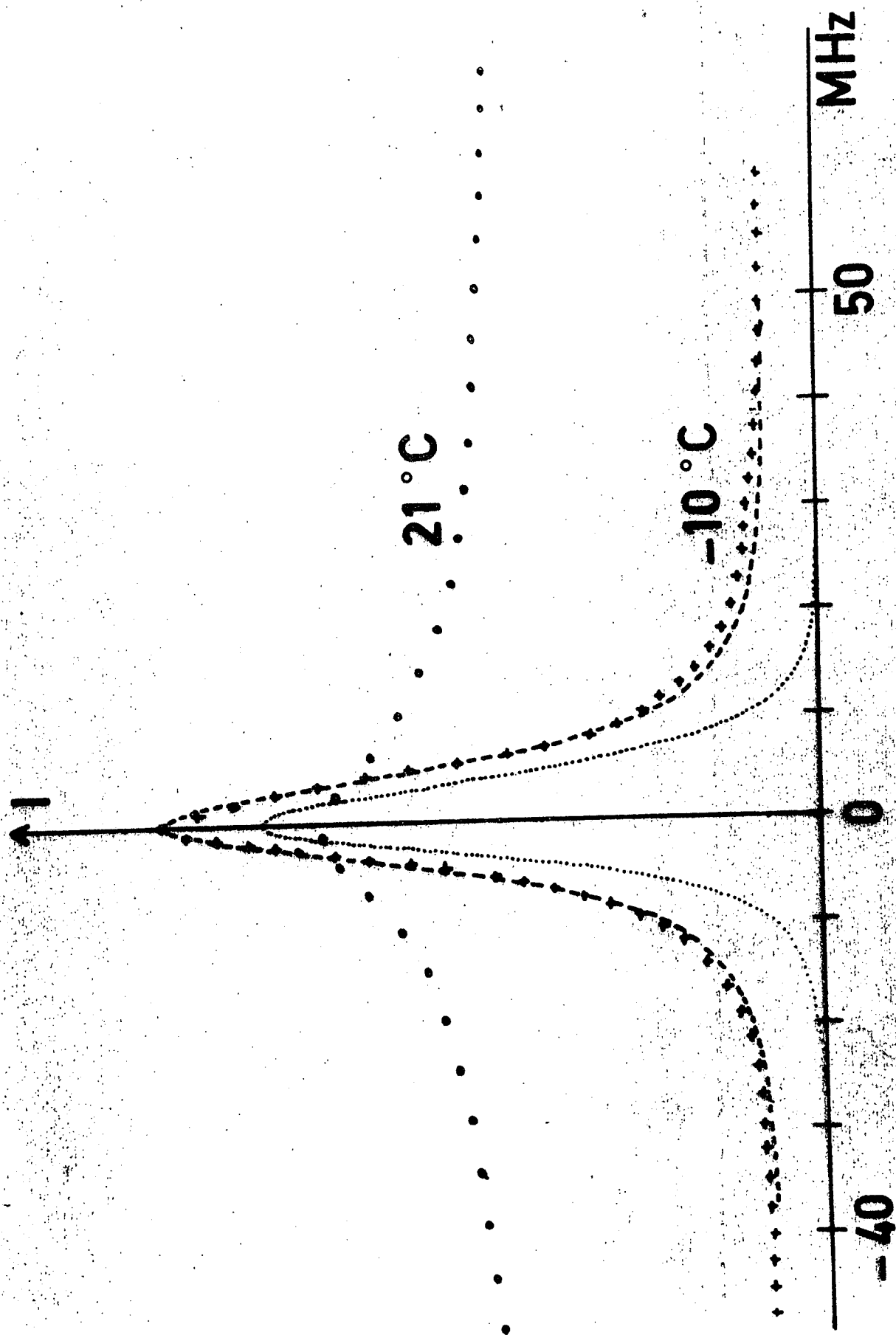
Nous avons travaillé à angle de diffusion constant (90°) en faisant varier la température entre $+70^\circ\text{C}$ et -80°C . Le vecteur d'onde vaut approximativement $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et la largeur de la raie Rayleigh (double de l'inverse du temps de diffusion de la chaleur) est de l'ordre de 14 MHz . Le croisement entre les modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur a lieu entre 20°C et 0°C .

Cette expérience nous a permis de mesurer deux quantités :

- d'une part le rapport des intensités de la raie Rayleigh et de relaxation interne à basse température : $\left(\frac{I_R}{I_M}\right)_S^\infty$
- d'autre part le rapport entre les temps observés en diffusion polarisée et en diffusion dépolarisée dont nous avons déduit, en utilisant l'hypothèse présentée au paragraphe III B 1 d, le rapport des temps moyen de relaxation interne de part et d'autre de la zone de couplage : $\frac{\tau_M^\infty}{\tau_M^0}$.

Avant d'analyser les résultats obtenus nous allons présenter les spectres et la façon dont nous les avons dépouillés au dessous et au dessus de 20°C .

Figure III-5 : Exemples de spectre au Fabry-Pérot



a) Etude à basse température

En dessous de 20°C, la raie de relaxation interne est suffisamment fine (inférieure à 50 MHz) pour que nous puissions analyser la partie centrale du spectre au Fabry-Pérot confocal décrit précédemment (d'interordre 150 MHz et de résolution 8 MHz ; les raies Brillouin apparaissant sous la forme d'un fond continu). Cet interféromètre nous a permis de mesurer diverses quantités.

- D'abord en diffusion dépolarisée nous avons étudié la variation du temps de réorientation entre + 20°C et -15°C. En dessous de cette température la largeur de la raie dépolarisée devient inférieure à la fonction d'appareil.

- Ensuite nous avons mesuré en diffusion polarisée la largeur apparente de la partie centrale dans la même zone de température. La figure III-5 montre deux spectres caractéristiques obtenus à +21°C et -10°C. La courbe en pointillé représente la fonction d'appareil et la courbe en tirets la lorentzienne de même largeur apparente que le spectre à -10°C ; les écarts observés dans les pieds de la courbe sont dus à l'existence de la distribution de temps de relaxation des modes internes.

En comparant les variations en fonction de la température de la largeur apparente observée en polarisée et de la largeur de la raie de réorientation observée en dépolarisée, nous trouvons que le rapport des temps de relaxation du mode interne et de réorientation est égal à 0,67. Cette valeur est en accord avec celle mesurée à plus basse température en diffusion de la lumière, le signal étant analysé au corrélateur [73].

- Enfin en dessous de -15 °C (la largeur apparente correspond alors à la fonction d'appareil) nous avons comparé en détail les pieds des spectres observés en polarisée et en dépolarisée ; le but de cette étude étant de déterminer la contribution de la raie Rayleigh (d'une largeur entre 14 et 30 MHz), au spectre polarisé. Nous avons systématiquement comparé les enregistrements observés en polarisée et en dépolarisée de manière à tenir compte de la présence de fréquence élevées dues à la distribution de temps de Cole et Davidson. Cette méthode nous a permis d'affirmer que, y compris pour des températures (-80°C) voisines des expériences de calorimétrie, le rapport

$$\left(\frac{I_R}{I_M} \right)_S^\infty \text{ est inférieur à } 0,1.$$

b) Etude à haute température.

Au dessus de 20°C le temps caractéristique du mode de relaxation interne devient beaucoup plus court, la largeur de la raie correspondante est supérieure à 100 MHz et nous devons alors utiliser un autre interféromètre. L'analyse des spectres en diffusion polarisée est alors plus délicate puisque l'on observe simultanément toutes les raies ; en particulier lorsque, à haute température (au dessus de 60°C), les raies Brillouin recouvrent partiellement la raie caractéristique du mode interne. Cependant un certain nombre d'éléments nous ont aidé dans le dépouillement.

- En premier lieu, la finesse du Fabry-Pérot plan étant de 40, pour toutes les épaisseurs étudiées la largeur de la raie Rayleigh est inférieure à la fonction d'appareil.

- Ensuite, pour chaque température nous connaissons la vitesse du son C_{∞} [7] et il est possible d'adapter l'épaisseur du Fabry-Pérot de telle sorte que les raies Brillouin se recouvrent.

- En outre, comme nous avons pris la précaution de déterminer avec précision le fond continu, pour tous les dépouillements nous avons vérifié que le rapport Landau Placzek $I_C/2I_B$ correspond à la valeur mesurée par D.A. Pinnow et coauteurs [7], et que le rapport des intensités de la raie Rayleigh et de la raie de relaxation interne $(\frac{I_R}{I_M})^0_S$ est de l'ordre de 0,3 ce qui comme nous l'avons vu précédemment correspond à la valeur prédite par tous les modèles théoriques.

Ceci nous a permis de déterminer la variation du temps de relaxation interne observé en diffusion polarisée entre 60° C et 25 °C.

Nous avons de plus étudié dans le même domaine de températures le temps de réorientation mesuré en diffusion dépolarisée. En comparant ces deux séries de résultats nous trouvons que le rapport des temps de relaxation du mode interne et de réorientation est égal à 0,67. Notons que cette valeur est identique à celle trouvée par Katz et coauteurs [74].

c) Discussion des résultats

Nous avons regroupé à la figure III.6 en fonction de la température, la largeur de la raie de réorientation observée en diffusion dépolarisée (représentée par : •), la largeur du mode de relaxation interne observé au dessus de 20°C (représenté par : ▲) et au dessous de 20° C la largeur apparente de la partie centrale (représentée par : +).

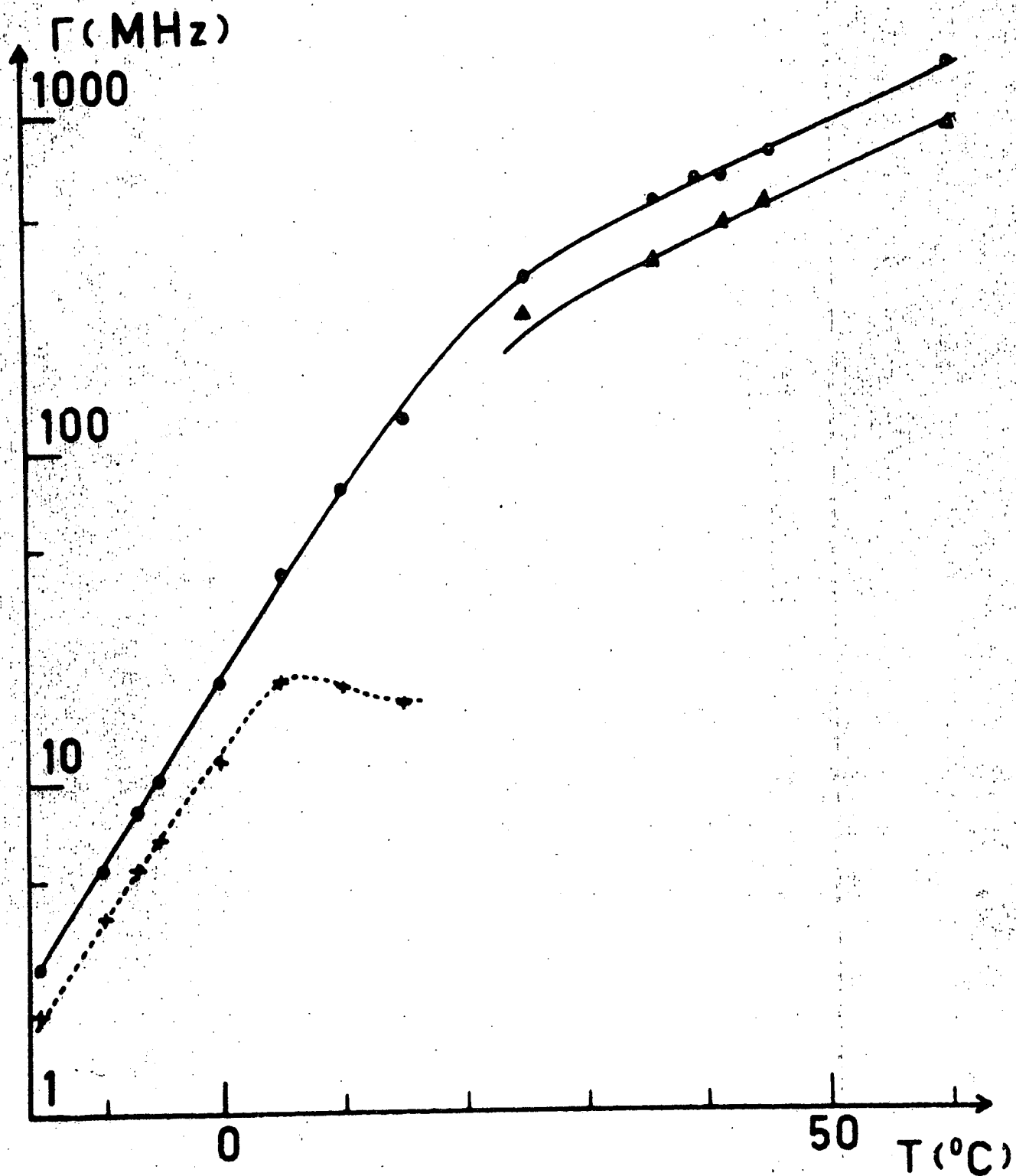


Figure III-6 : Variation des largeurs en fonction de la température

Ceci montre d'une part que le temps de réorientation observé en dépolarisée suit la même variation en température que le temps de relaxation interne ; ce résultat justifie la propriété généralement admise que dans le cas de la glycérine les mouvements orientationnels ne peuvent se faire sans que le processus de relaxation structurale ait lieu.

Nous voyons d'autre part que le rapport des temps de relaxation interne et de réorientation est le même à haute et à basse température, c'est-à-dire que si nous supposons que le temps de réorientation observé en dépolarisée est intrinsèque (c'est-à-dire qu'il n'est pas affecté par les couplages entre modes longitudinaux), nous en déduisons que le rapport des temps $\bar{\tau}_M^\infty$ et $\bar{\tau}_M^0$, caractéristiques du mode interne lorsque celui-ci est soit plus long soit plus rapide que le mode de diffusion de la chaleur, vaut :

$$\frac{\bar{\tau}_M^\infty}{\bar{\tau}_M^0} = 1,0 \pm 0,2$$

d) Conclusion

Cette expérience nous a donc permis de mesurer deux quantités

- En premier lieu nous avons étudié le rapport des intensités des modes de diffusion de la chaleur et de relaxation interne à basse température :

$$\left(\frac{I_R}{I_M} \right)_S^\infty$$

que nous avons trouvé inférieur à 0,1 entre -10°C et -80°C .

- En outre nous avons déterminé de manière indirecte le rapport du temps moyen de relaxation interne de part et d'autre de sa zone de couplage avec le temps Rayleigh :

$$\frac{\bar{\tau}_M^\infty}{\bar{\tau}_M^0}$$

que nous avons trouvé égal à $1,0 \pm 0,2$.

Ces deux résultats ne sont compatibles qu'avec les modèles de type structural (qui ne permettent pas d'interpréter la variation de capacité calorifique observée par calorimétrie) et de type hydrodynamique phénoménologique.

Rappelons (cf II-C) que dans le modèle où l'on introduit une variable lente supplémentaire, le rapport des intensités $(I_R/I_M)_S^\infty$ varie

très rapidement avec les paramètres du modèle et dans le cas mixte, il n'est possible de trouver ce rapport inférieur à 0,1 que si Cp_0/Cp_∞ est inférieur à 1,3 pour une dispersion du son C_0^2/C_∞^2 égale à 0,5 (*) . La valeur que nous avons mesurée n'est donc pas en accord dans ce modèle avec le rapport Cp_0/Cp_∞ de l'ordre de 2 observé par calorimétrie au niveau de la "transition vitreuse" vers -90°C . C'est dans le but de déterminer une éventuelle variation du rapport Cp_0/Cp_∞ en fonction de la température que nous avons mesuré le rapport $(\frac{I_R}{I_M})_S^\infty$ jusqu'à des températures très proches de la transition vitreuse. Nous avons trouvé que jusqu'à -80°C ce rapport reste inférieur à 0,1.

La valeur trouvée pour le rapport des temps $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$ dans un modèle de type mixte ne correspond pas non plus à la dispersion Cp_0/Cp_∞ observée par calorimétrie . Il semble donc que seul le modèle de type hydrodynamique phénoménologique puisse interpréter l'ensemble des résultats. Cependant ce modèle fait intervenir l'existence d'un mode supplémentaire qui n'a jamais été observé expérimentalement dans les liquides visqueux. Il nous a donc paru fondamental de poursuivre cette étude en particulier dans le but de mesurer directement le rapport $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$.

C - Diffusion de la lumière avec analyse au corrélateur .

1) Description du montage expérimental.

Le but de ce montage est d'étudier le croisement du mode de relaxation interne et du mode de diffusion de la chaleur en travaillant à

(*) Remarquons que cette valeur limite correspondant à:

$$\frac{Cp_0}{Cp_\infty} = \frac{\gamma_0 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}}{1 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}}$$

diminue lorsque la dispersion du son augmente.

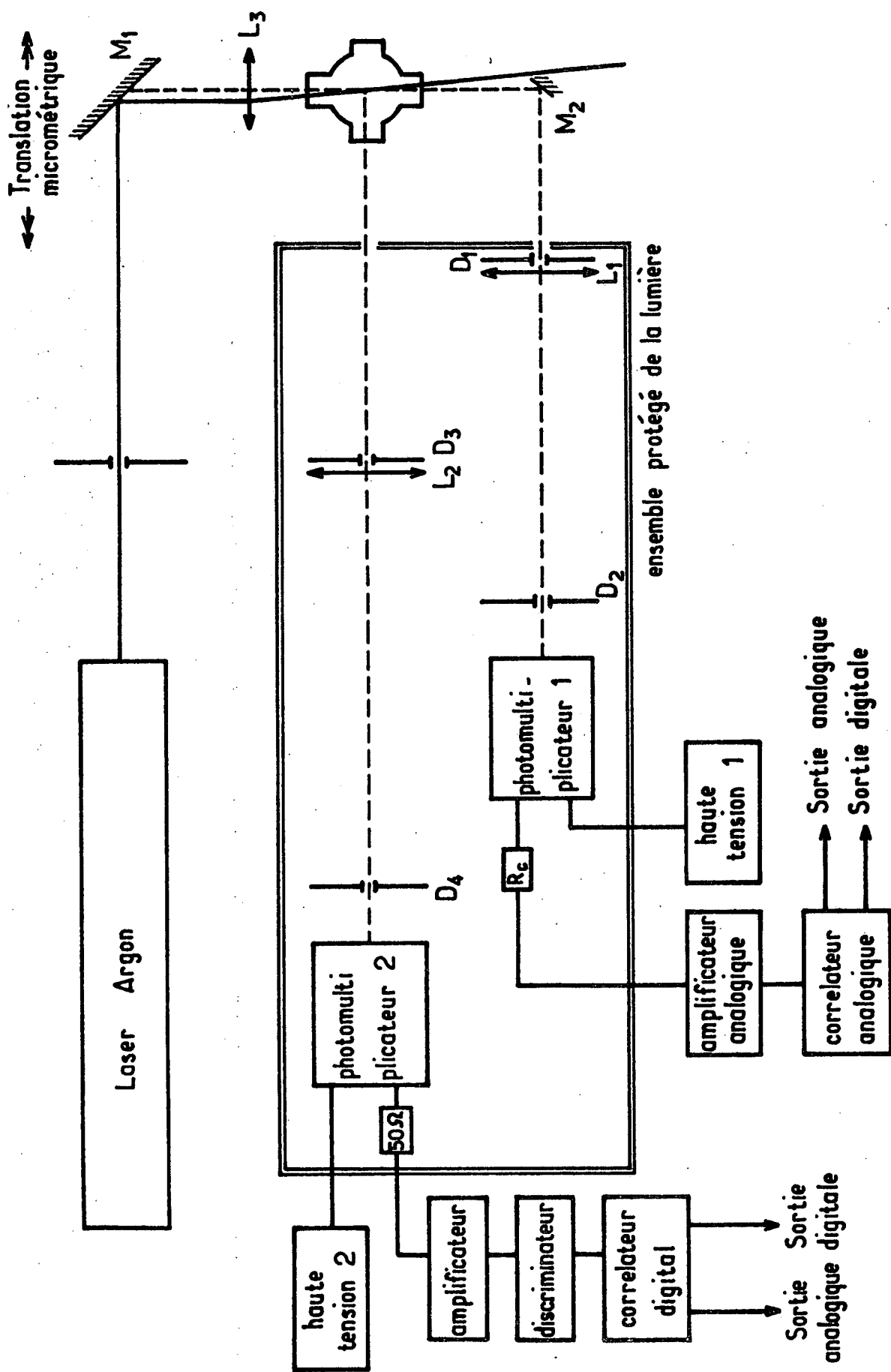


Figure III-7 Schéma du montage de diffusion vers l'avant et à 90°

température constante et en faisant varier l'angle de diffusion. Le temps Rayleigh varie comme $1/k^2$ où k est le vecteur d'onde de diffusion. Pour la glycérine il vaut approximativement 60 nsec à 90° et 400 μ sec à 1° .

- Pour mesurer le temps de relaxation interne lorsqu'il est plus long que le temps Rayleigh nous avons choisi la géométrie la plus simple c'est-à-dire un angle de diffusion de 90° , le signal est alors détecté en homodyne (cf I B).

- Les temps les plus courts qu'il est possible de mesurer avec le corrélateur analogique que nous avons utilisé sont de l'ordre de 5 μ sec. Pour mesurer le temps de relaxation interne dans le cas où il est plus court que le temps Rayleigh il est donc nécessaire de travailler à des angles de diffusion très petits ($\sim 1^\circ$), le signal étant alors détecté en hétérodyne. Ceci nécessite d'une part un montage de très bonne stabilité mécanique, d'autre part une cellule de diffusion et des échantillons d'excellente qualité optique.

Le premier point important de cette expérience est la régulation en température. En effet la variation du temps de relaxation interne en fonction de la température étant très rapide nous n'avons pu comparer des enregistrements obtenus pour différents angles de diffusion que grâce à l'ensemble cryogénique décrit précédemment permettant de réguler la température de l'échantillon à $0,01^\circ\text{C}$ près pendant plusieurs heures. De plus le montage a été construit de façon à pouvoir enregistrer simultanément le signal diffusé à 90° et vers l'avant.

La figure III-7 représente le plan général du montage dont nous étudions successivement les divers éléments.

- Dans un premier temps nous rappellerons brièvement le principe du corrélateur digital que nous avons décrit en détail à la référence [8].

- Puis nous donnerons quelques généralités sur le corrélateur analogique.

- Ensuite nous décrirons les divers éléments intervenant dans le choix du taux d'hétérodyne qui constitue la principale difficulté lors des expériences de diffusion vers l'avant.

- Enfin dans un dernier point nous expliquerons comment nous avons réalisé expérimentalement la détection hétérodyne.

a) Diffusion à 90°. Corrélateur digital.

La lumière recueillie dans l'angle solide d'observation (de l'ordre de l'angle solide de cohérence) est détectée par un photomultiplicateur rapide : Radiotechnique 56 DVP 03. Les impulsions photoélectriques (d'environ 20 nsec de largeur) après amplification et mise en forme sont envoyées à l'entrée du corrélateur digital construit dans notre laboratoire. Soit $n(t)$ le nombre d'impulsions comptées pendant l'intervalle de temps $t - \frac{\theta}{2}$, $t + \frac{\theta}{2}$.

Si l'on suppose θ très court devant les temps de corrélation la quantité $n(t)$ est proportionnelle à la valeur instantanée de l'intensité lumineuse et nous aurons :

$$\langle n(0) n(t) \rangle = \bar{n}^2 g_2(t)$$

où $\bar{n}$ représente la valeur moyenne de $n(t)$. Rappelons que $g_2(t)$ est la fonction de corrélation d'ordre 2 du champ électrique diffusé.

Les fluctuations étudiées étant gaussiennes nous pouvons écrire en utilisant la formule de Siegert (cf I B) :

$$\langle n(0) n(t) \rangle = \bar{n}^2 (1 + |g_1(t)|^2)$$

Nous ferons à l'appendice VII quelques commentaires sur la validité de la formule ci-dessus dans le cas de nos expériences où $g_1(t)$ peut présenter une décroissance comportant une distribution de temps de relaxation très large.

Le corrélateur que nous avons utilisé ne calcule pas la moyenne $\langle n(0) n(t) \rangle$ mais une moyenne tronquée $\langle n_K(0) n(t) \rangle$ de type "clipping" où $n_K(0)$ est définie par :

$$\begin{aligned} n_K(0) &= 1 & \text{si } n(0) > K \\ n_K(0) &= 0 & \text{si } n(0) \leq K \end{aligned}$$

K étant fixé par l'utilisateur.

Dans le cas d'une statistique gaussienne et si θ est très court devant les temps de corrélation de la lumière diffusée, on peut relier cette quantité à $g_1(t)$ [75] :

$$\langle n_K(0) n(t) \rangle = \bar{n}_K \bar{n} \left[1 + \frac{1+K}{1+\bar{n}} |g_1(t)|^2 \right]$$

où $\bar{n}_K$ est la valeur moyenne de $n_K(t)$.

Le choix optimum de K est de l'ordre de $\bar{n}$. La valeur maximale de K que nous pouvons choisir est 7.

Dans certains cas il est avantageux d'utiliser une autre moyenne tronquée $\langle n_K^S(0) n(t) \rangle$ de type clipping scaling où $n_K^S(0)$ est défini par :

$$n_K^S(0) = 1 \quad \text{si } n^S(0) > K$$

$$n_K^S(0) = 0 \quad \text{si } n^S(0) \leq K$$

où $n^S(0)$ est le nombre d'impulsions comptées pendant l'intervalle $-\frac{\theta}{2}$, $+\frac{\theta}{2}$ à la sortie d'un diviseur par S (à l'entrée duquel sont envoyées les impulsions photoélectriques).

La moyenne de type clipping scaling s'exprime sous la forme [8] :

$$\langle n_K^S(0) n(t) \rangle = \frac{\bar{n}^2}{S} \left(\frac{\bar{n}}{1+\bar{n}} \right)^{SK} \left[1 - \left(\frac{\bar{n}}{1+\bar{n}} \right)^S + |g_1(t)|^2 \left[1 + \frac{SK}{1+\bar{n}} - \left(1 + \frac{S(K+1)}{1+\bar{n}} \right) \left(\frac{\bar{n}}{1+\bar{n}} \right)^S \right] \right]$$

Le choix optimum de S et de K est réalisé lorsque :

$$SK = \bar{n}$$

Cette méthode sera surtout intéressante lorsque $\bar{n}$ est grand (la valeur maximale de K étant 7) c'est-à-dire soit lorsqu'il y a beaucoup d'intensité diffusée soit lorsque l'intervalle θ d'échantillonnage est grand.

Le principe du schéma électronique est le suivant. Les impulsions obtenues à la sortie du photomultiplicateur sont d'abord amplifiées puis standardisées. Elles sont ensuite envoyées simultanément

- d'une part à l'entrée du diviseur puis de la grille K dont le signal de sortie est envoyé dans un registre à décalage (dans le Nième élément du registre il y a pendant les instants $N\theta - \frac{\theta}{2}$ et $N\theta + \frac{\theta}{2}$ le signal n_K^S mesuré entre $-\frac{\theta}{2}$ et $+\frac{\theta}{2}$).

- d'autre part à l'entrée des mémoires dont l'ouverture est commandée par le signal du registre à décalage (la Nième mémoire sera ouverte entre $N\theta - \frac{\theta}{2}$ et $N\theta + \frac{\theta}{2}$ si l'élément N du registre à décalage est 1 donc si le signal n_K^S mesuré entre $-\frac{\theta}{2}$ et $+\frac{\theta}{2}$ vaut 1).

Il est ainsi possible de mesurer $\langle n_K^S(0) n_K^S(t) \rangle$. Le corrélateur que nous avons utilisé possède 100 canaux et nous pouvons faire varier θ entre 0,1 μ sec et 1 sec.

Nous étudions à l'appendice VII l'influence dans le cas d'une fonction de corrélation non exponentielle d'un éventuel retard Δ dans l'origine des temps du registre à décalage. L'erreur pour les échelles de temps les plus rapides est alors plus importante que celle que l'on fait en assimilant $n(t)$ à la valeur instantanée de l'intensité lumineuse.

b) Corrélateur analogique :

L'intensité totale recueillie vers l'avant est suffisamment importante pour que l'on puisse utiliser une méthode analogique. Les photo-électrons émis par la cathode sont intégrés à l'aide d'une résistance de charge R_c choisie de telle sorte que la constante de temps d'intégration soit inférieure au temps d'échantillonnage. Le signal obtenu est amplifié puis envoyé à l'entrée d'un corrélateur analogique PAR 100.

Le principe de cet appareil est assez différent de celui du corrélateur digital. En effet la moyenne calculée correspond à la vraie fonction de corrélation et non à une moyenne tronquée. Le signal équivalent à celui de la grille K est construit en comparant le signal d'entrée à un signal de référence. L'électronique d'échantillonnage délivre des impulsions de hauteur fixe et dont la largeur est proportionnelle à l'amplitude du signal. Ces impulsions envoyées dans le registre à décalage commandent l'ouverture des mémoires pendant une durée proportionnelle à leur largeur. Les mémoires sont constituées par des capacités à très faible résistance de fuite.

Ce corrélateur possède 100 canaux et l'intervalle de temps entre canaux peut être choisi entre 1 μ sec et 0,1 sec. Comme nous voulions faire une analyse très détaillée des enregistrements obtenus nous avons équipé cet appareil d'une sortie digitale permettant de stocker les résultats sur bandes perforées que l'on peut ensuite faire lire à l'ordinateur PDP 15 du laboratoire.

c) Choix du taux d'hétérodyne :

Le champ électrique recueilli par le photomultiplicateur (en diffusion vers l'avant) est la somme du champ électrique diffusé par le fluide et du champ électrique de l'oscillateur local qui dans notre montage est constitué par les défauts optiques de l'échantillon. Rappelons que la fonction

de corrélation du signal s'écrit alors (cf I B 1)

$$C(t) = I_{OL}^2 + 2I_{OL} \langle I_d \rangle \operatorname{Re} [g_1(t)] + \langle I_d^2 \rangle g_2(t)$$

Pour que le terme $g_2(t)$ soit négligeable il faut que le taux d'hétérodyne $(\frac{I_{OL}}{\langle I_d \rangle})$ soit très grand devant 1.

La formule ci-dessus est valable dans le cas d'un oscillateur local parfait c'est-à-dire pour lequel on a :

$$\langle I_{OL}(0) I_{OL}(t) \rangle = I_{OL}^2 .$$

En pratique dans nos expériences l'intensité de l'oscillateur local est proportionnelle à l'intensité incidente et la fonction de corrélation de $I_{OL}(t)$ reflètera tous les bruits du laser. Dans l'expression de $C(t)$ les deux premiers termes qui représentent les battements de l'oscillateur local avec lui-même et avec le champ diffusé seront alors modifiés.

Si le laser possède un taux de modulation M , cet effet deviendra important si $M I_{OL}$ n'est plus négligeable devant $\langle I_d \rangle$ et les enregistrements seront inutilisables.

Pour cette expérience nous avons utilisé le même laser que dans le cas des expériences au Fabry-Pérot (il n'est pas nécessaire ici de le rendre monomode). Le bruit, dont l'amplitude totale est de l'ordre de 1/100 de l'intensité, est constitué essentiellement par :

- des bruits haute fréquence (supérieure à 1 MHz) auxquels nous ne sommes pas sensibles.
- les pics de commutation de l'alimentation à 50 Hz (ces impulsions ayant des flancs de montée très raides nous avons aussi beaucoup de multiples de 50 Hz).
- un bruit très amorti vers 1 kHz qui correspond sans doute à des oscillations de plasma.

Pour obtenir des enregistrements corrects nous avons trouvé (expérimentalement) que le taux d'hétérodyne doit être inférieur à environ 50. Le rapport $\frac{\langle I_d \rangle}{M I_{OL}}$ est alors très petit devant 1 ; la quantité M intervenant ici représentant uniquement l'amplitude du bruit dans la gamme de fréquences étudiées : 1 MHz à 1 Hz.

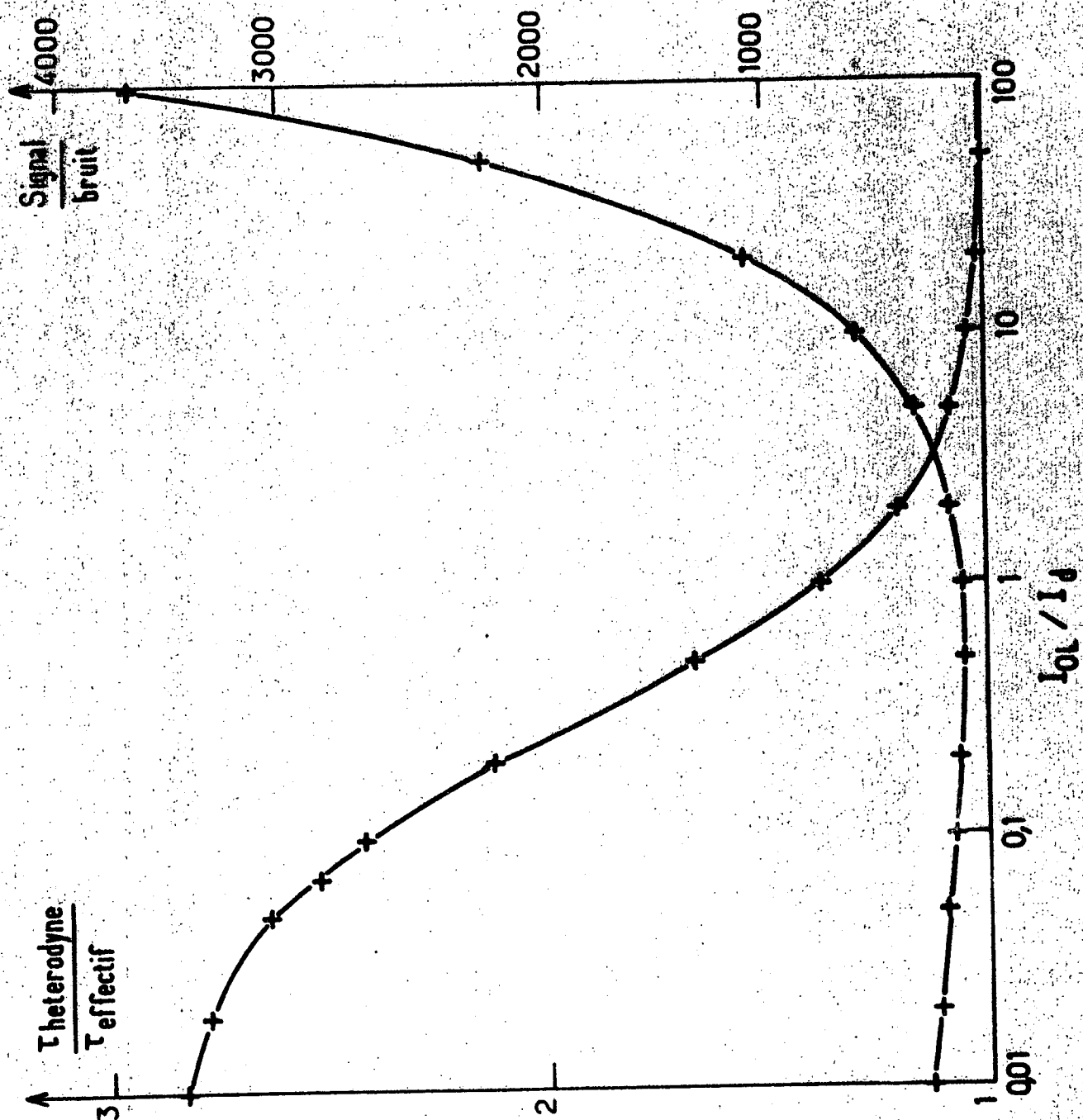


Figure III-8 : Etude de l'influence du taux d'hétérodyne

Examinons si pour des valeurs du taux d'hétérodyne inférieures à 50 il est toujours possible de négliger la contribution du terme en $g_2(t)$.

d) Etude théorique de l'influence du taux d'hétérodyne sur la dépendance temporelle de la fonction de corrélation mesurée.

Dans le cas d'une décroissance exponentielle de la fonction $g_1(t)$ on vérifie [76] sur des simulations d'enregistrements que l'erreur relative faite sur la détermination de la constante de temps est de l'ordre de 0,5% pour un taux d'hétérodyne égal à 50 et de 2% pour un taux d'hétérodyne valant 20.

Nous avons étudié le cas où la fonction de corrélation comporte plusieurs temps de relaxation. En particulier pour une distribution de Cole et Davidson nous avons dépouillé des simulations d'enregistrements pour différents taux d'hétérodyne $(\frac{I_{OL}}{\langle I_d \rangle})$ avec pour forme théorique $g_1(t)$. La figure III-8 représente d'une part le rapport du temps moyen théorique ($\tau_{\text{hétérodyne}}$) et du temps apparent (τ_{effectif}) d'autre part le rapport signal sur bruit (défini par l'écart quadratique moyen entre la courbe théorique et l'enregistrement simulé divisé par l'amplitude de l'enregistrement) en fonction du taux d'hétérodyne.

Lorsque I_{OL} est très petit devant $\langle I_d \rangle$, c'est-à-dire en homodyne, du fait de la distribution de temps de relaxation le mode de dépouillement adopté n'est pas valable (d'où le mauvais rapport signal sur bruit). Il est surtout intéressant de remarquer sur cette figure que pour un taux d'hétérodyne de seulement 20 l'erreur relative est inférieure à 1%, ce qui est un peu plus faible que dans le cas d'une seule exponentielle, ce résultat n'étant démontré que pour une distribution de Cole et Davidson.

Ceci montre que pour des taux d'hétérodyne de l'ordre de 30 à 40 nous ne serons pas gênés par le bruit du laser tout en pouvant négliger le terme en $g_2(t)$. Nous allons exposer maintenant les diverses précautions que l'on doit prendre dans la construction du montage optique afin de réaliser cette condition.

e) Diffusion vers l'avant . Montage optique.

En fait l'expression $C(t)$ (fonction de corrélation du signal en hétérodyne) que nous avons écrite précédemment, ne rend pas complètement compte de ce qui se passe expérimentalement. En plus des problèmes de modulation de l'intensité de l'oscillateur local que nous venons d'étudier il peut se présenter d'autres difficultés. En effet les battements lumineux entre le champ électrique diffusé par le milieu et celui émis par l'oscillateur local peuvent ne pas être efficaces soit à cause de la présence d'un déphasage soit parce que les surfaces d'onde ne se recouvrent pas bien. L'expression de $C(t)$ s'écrit alors sous la forme :

$$C(t) = I_{OL}^2 + 2\alpha^2 I_{OL} \langle I_d \rangle \operatorname{Re} [g_1(t)] + \langle I_d \rangle^2 g_2(t)$$

où α^2 rend compte de l'efficacité des battements lumineux ($\alpha^2 \leq 1$).

Lorsque l'on travaille avec des taux d'hétérodyne assez faibles (~ 30 à 40) pour que le terme en $g_1(t)$ reste prépondérant, il faut faire en sorte expérimentalement que α soit le plus proche possible de 1.

Rappelons que nous avons utilisé pour champ d'oscillateur local la lumière diffusée par les poussières et microbulles de l'échantillon. Dans les conditions où nous avons travaillé (glycérine pour des températures inférieures à -40°C) la viscosité est si importante que les microbulles restent immobiles pendant plusieurs heures dans le faisceau et forment donc à priori un très bon oscillateur local. Cependant pour assurer une très bonne efficacité des battements lumineux nous devons prendre un certain nombre de précautions expérimentales que nous exposerons successivement.

- Pour que les battements lumineux aient une efficacité maximale dans un angle solide considéré il faut que les champs électriques y soient spatialement cohérents. Or nous avons vu (cf I B 1) que pour que le champ diffusé soit cohérent il faut un angle solide d'observation inférieur à l'angle solide de cohérence. Ceci est d'autant plus important que, dans le cas d'une détection hétérodyne, le champ de l'oscillateur local est généralement cohérent dans un angle solide beaucoup plus important (*) et si l'angle d'observation est

(*) En effet l'élément diffusant (microbulle , poussière) qui est utilisé comme oscillateur local a un volume très faible devant le volume étudié.

plus grand que l'angle solide de cohérence on favorise le terme de modulation du laser (I_{OL}^2 battement de l'oscillateur local avec lui-même) par rapport au terme que l'on cherche à mesurer. Il y a donc tout intérêt à délimiter un angle solide d'observation égal ou inférieur à l'angle solide de cohérence.

Le faisceau du laser que nous avons utilisé possède une faible divergence (inférieure à 10^{-3} rd). La lentille placée devant l'échantillon ayant une focale de 200 mm, la dimension transverse du faisceau au point de convergence est de l'ordre de 0,1 mm et l'angle solide de cohérence vaut approximativement 10^{-6} steradian. Cet angle solide peut être délimité par un diaphragme de 1mm placé à 1m de la source.

• L'oscillateur local étant constitué par des défauts optiques de l'échantillon nous ne contrôlons pas sa phase. Supposons que la poussière ou la microbulle soit située dans le volume diffusant ; le champ électrique vaut alors (avec les mêmes notations qu'au paragraphe I B 1 cf figure I-8)

$$E_{OL}(\vec{R}, t) = X \frac{k_d^2}{4\pi R} E_0 \exp \left[i(k_d R - \omega_0 t + \Phi) \right]$$

où Φ représente le déphasage et où X est un facteur tenant compte de l'efficacité de la diffusion par le défaut optique considéré et éventuellement d'un coefficient de dépolarisation.

Le battement entre les champs diffusés par l'oscillateur local et par le milieu ne sera efficace que si le déphasage Φ est constant sur toute la surface de l'oscillateur local et ne varie pas pendant une durée de l'ordre de quelques temps de corrélation (*). Ces conditions pourront être réalisées si l'on peut choisir le défaut optique constituant l'oscillateur local et si le montage possède une très bonne stabilité mécanique.

L'ensemble de l'expérience a été construit sur une dalle de granit montée sur amortisseur "Vibrachoc" et le cryostat a été solidement fixé à la table par l'intermédiaire d'un support micrométrique permettant des translations horizontale et verticale dans le plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident.

(*) La quantité mesurée étant la fonction de corrélation de l'intensité la valeur du déphasage n'a pas d'importance.

• L'expression précédente du champ électrique de l'oscillateur local n'est valable que si le défaut optique est situé à l'intérieur du volume diffusant. Examinons le cas où une partie de la lumière émise par un point éloigné du volume de diffusion est recueillie dans l'angle solide d'observation (émise par exemple par une fenêtre ou un élément du montage optique). Les surfaces d'onde ne recouvrent alors pas bien les surfaces d'onde de la lumière diffusée et l'efficacité des battements lumineux n'est pas bonne. Dans ce cas le coefficient α dans l'expression de $C(t)$ peut devenir nettement inférieur à 1; la quantité $g_1(t)$ que nous cherchons à mesurer est alors défavorisée par rapport au bruit du laser et au terme en $g_2(t)$. Il est donc très important d'éliminer le plus possible de la lumière parasite qui n'est pas efficace comme oscillateur local. Pour cela nous avons utilisé un montage optique très propre ; chaque élément étant soigneusement nettoyé et le parcours du faisceau se faisant dans un manchon contenant de l'air dépoussiéré. De plus la cellule de diffusion a été construite de telle sorte que les fenêtres soient situées le plus loin possible du volume diffusant.

Il est difficile d'avoir une grande longueur de glycérine (supérieure à 10 cm) car d'une part il est délicat d'assurer une bonne préparation des échantillons et une bonne régulation en température et d'autre part l'effet de lentille thermique (cet effet défocalise le faisceau ce qui fait perdre de l'intensité au niveau du volume diffusant et augmente la taille de la tache sur la fenêtre de sortie) que nous étudions plus en détail à l'appendice VIII devient gênant.

Aussi nous avons utilisé une longueur de glycérine de 6cm et rallongé artificiellement la taille de la cellule par deux barreaux de 10,5 cm (fabriqués par Sovirel) constitués d'un verre spécialement choisi pour que son indice de réfraction soit très voisin de celui de la glycérine (1,45).

En assurant un bon nettoyage des surfaces optiques, le dioptré constitué par la limite entre le barreau et la glycérine ne diffuse quasiment pas de lumière.

Cette cellule de diffusion présente un autre avantage ; la face extérieure des barreaux de verre est en contact avec l'air. Il n'y a donc pas dans cette géométrie de fenêtre froide en contact avec le vide du cryostat. Dans les cellules classiques à double vitre nous avons été très gêné en diffusion vers l'avant par un léger voile de "buée" qui se forme au bout de un ou deux jours sur les fenêtres froides. L'étanchéité de la cellule a été

vérifiée au détecteur de fuite et nous avons installé un pompage dynamique du cryostat à l'aide d'un charbon actif mis à l'azote liquide, ce qui assure un vide moléculaire (cf figure III-1 b) . Malgré ces précautions nous n'avons jamais réussi à supprimer complètement la formation de cette "buée" qui est sans doute due à la migration de graisse à vide ou de produits de dégazage des éléments électriques nécessaires à la régulation en température. La construction de la cellule possédant des barreaux de verre (adaptable sur le cryostat décrit au III A 2) nous a permis d'éliminer quasiment toute la lumière ne provenant pas de l'élément de volume à étudier et donc d'assurer un bon recouvrement des surfaces d'onde des champs électriques diffusés par l'oscillateur local et par le milieu.

Ces diverses précautions expérimentales ayant été prises nous avons obtenu une très bonne efficacité des battements lumineux entre l'oscillateur local et la lumière diffusée qui nous a permis de réaliser, pour des taux d'hétérodyne de l'ordre de 30 à 40, des enregistrements corrects.

L'ensemble de ce montage permet de mesurer à une même température (définie à 0,01 °C près) la fonction de corrélation du champ électrique à différents angles de diffusion : 90° et vers l'avant de l'ordre de 1° (plus précisément entre 50' et 2° 50').

2) Présentation des résultats expérimentaux obtenus par les méthodes de corrélation.

Cette expérience a été construite dans le but d'étudier le croisement des modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur à température constante en fonction de l'angle.

La température de l'échantillon a été choisie de manière à pouvoir observer en diffusion vers l'avant les temps de relaxation interne lorsqu'ils sont plus courts que le temps Rayleigh. La vitesse la plus rapide du corrélateur analogique étant de 1 μ sec par canal nous avons choisi de travailler vers -40°C où le temps moyen vaut environ 10 μ sec. A cette température, aussi bien à 90° que vers l'avant, le rapport du temps de relaxation interne et du temps Rayleigh est soit très grand (~ 150) soit très petit ($\sim 0,1$) c'est-à-dire que nous sommes loin de la zone de couplage. Les modes étant alors distincts les uns des

autres, nous pourrions déterminer directement leurs temps caractéristiques et leurs contributions relatives indépendamment du choix d'un modèle théorique. Au contraire, dans les zones de couplage (que nous n'avons pas étudiées par cette méthode), les modes sont mélangés et seule une comparaison entre les fonctions de corrélation observées et celles prévues par les différents modèles théoriques est possible.

Tout d'abord nous exposerons les méthodes de dépouillement que nous avons utilisées pour les enregistrements obtenus pour un angle de diffusion de 90° puis ceux faits à petit angle. Ensuite nous indiquerons comment nous avons testé le montage en vue de comparer les résultats obtenus en

$$\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$$

a) Dépouillement des enregistrements obtenus pour un angle de diffusion de 90°

Le temps Rayleigh est très court (60 nsec) et au corrélateur digital nous détectons uniquement les temps de relaxation interne. Le dépouillement est fait en introduisant une distribution de temps de Cole et Davidson, le paramètre β caractéristique de la largeur étant choisi égal à 0,4. Nous avons en effet montré [8] que cette valeur permet de rendre compte avec une grande précision des résultats expérimentaux obtenus entre -40°C et -80°C (*).

La figure III-9 représente un enregistrement typique ; les croix sont expérimentales et le trait plein correspond à la meilleure courbe théorique obtenue. Bien que la courbe soit très bruyante l'accord est relativement bon.

(*) Ces expériences sont faites en lumière polarisée (géométrie VV).
L'influence de la composante dépolarisée qui intervient dans I_{VV} sur la détermination du paramètre β est analysée à l'appendice VI.

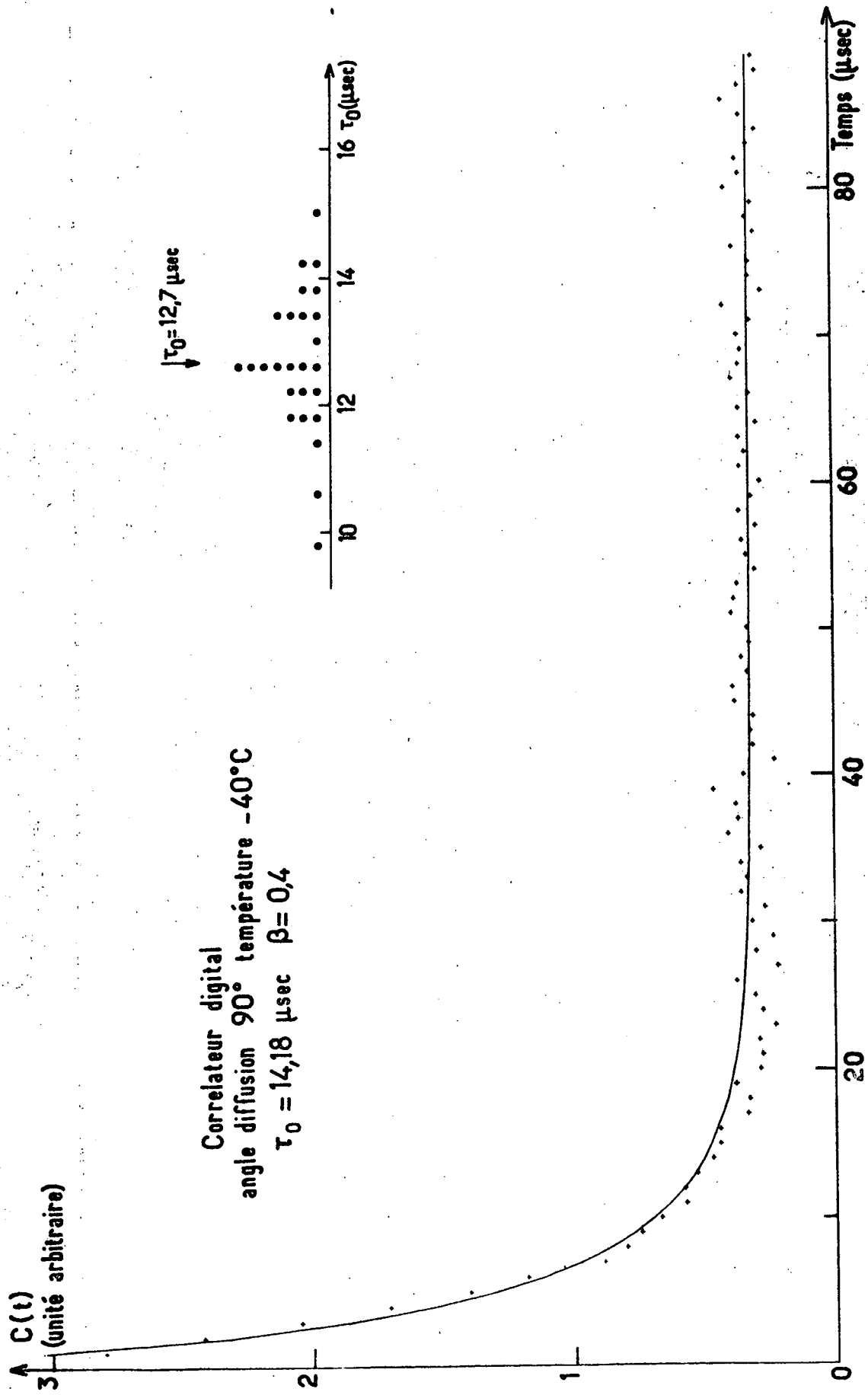


Figure III-9

La glycérine diffuse très peu de lumière (*) et en conséquence, pour l'intervalle de temps d'échantillonnage considéré ($\theta = 1 \mu\text{sec}$), le nombre moyen de photoélectrons reçus par intervalle de temps, $\bar{n}$, est faible ($\bar{n} \sim 0,1$). Nous sommes alors dans une mauvaise situation car le signal étant très faible et la vitesse d'enregistrement rapide un léger bruit d'électronique du corrélateur se superpose à la fonction de corrélation étudiée.

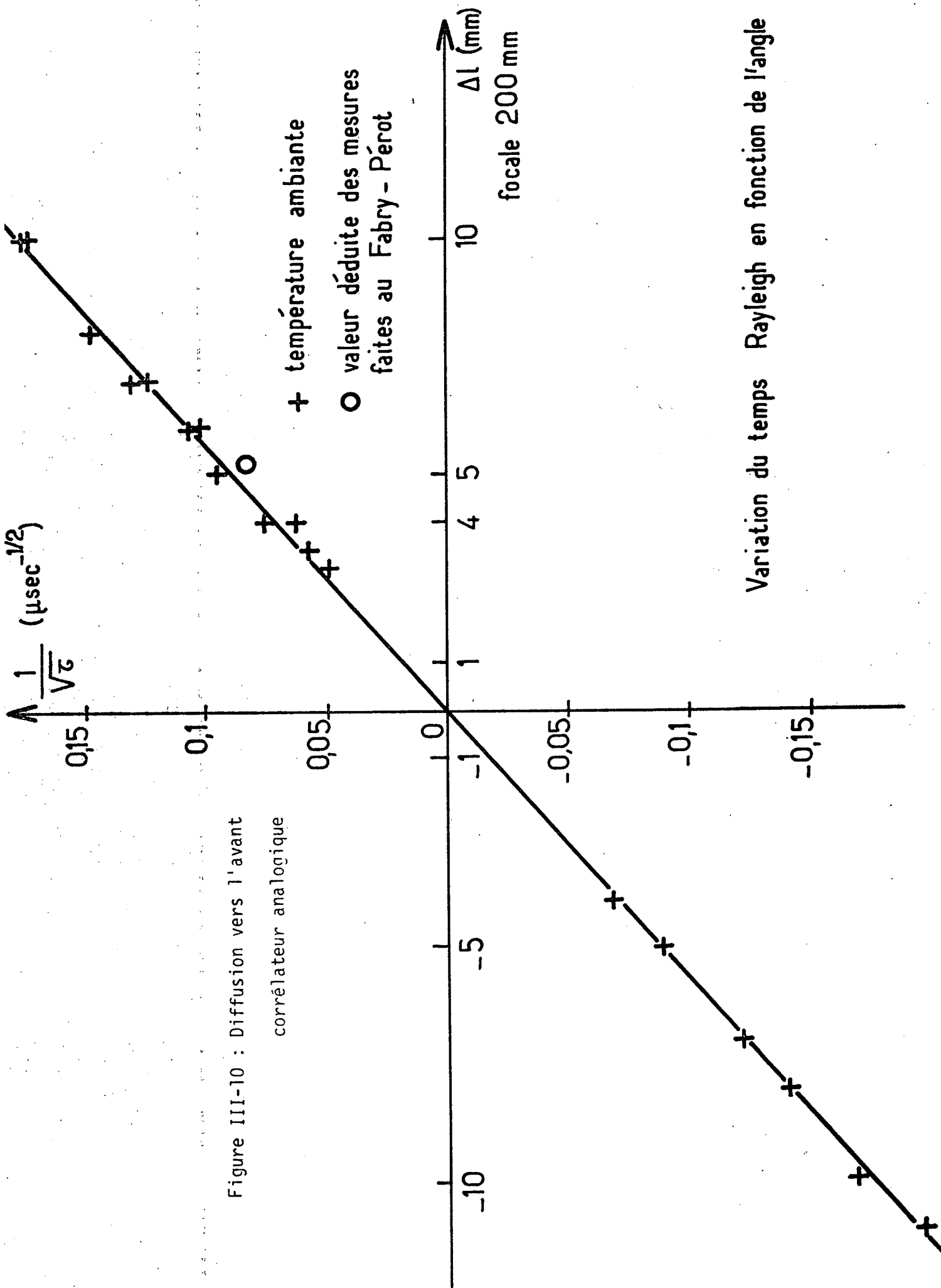
Le rapport signal sur bruit n'étant pas bon, en vue d'améliorer la précision des mesures nous avons fait un grand nombre d'enregistrements et représenté à la figure III-9 la dispersion des résultats obtenus. Ce type de diagramme n'a de sens que pour des enregistrements effectués avec le même échantillon (donc à teneur en eau constante) et pour une température très bien régulée. A -40°C pour l'échantillon correspondant à la figure III-9 nous trouvons pour le temps le plus long de la distribution de temps de relaxation τ_0 : $12,7 \pm 1,0 \mu\text{sec}$.

b) Dépouillement des enregistrements obtenus vers l'avant.

La fonction de corrélation observée est alors plus compliquée puisqu'elle fait intervenir à la fois le mode de relaxation interne et le mode de diffusion de la chaleur. Cependant dans nos expériences à -40°C le temps Rayleigh est environ 10 fois plus grand que le temps le plus long des modes de relaxation interne. Comme nous l'avons étudié au paragraphe II E, même dans le modèle mixte où la zone de croisement est la plus étendue, ce rapport est suffisant pour considérer que les modes sont indépendants. Nous supposons donc, dans le dépouillement de nos courbes, que la fonction de corrélation observée est simplement la somme d'une contribution exponentielle et d'une contribution correspondant à une distribution de Cole et Davidson :

$$S(t) = A \int_0^{\tau_0} f(\tau) e^{-t/\tau} d \text{Log } \tau + B e^{-t/\tau'} + C$$

(*) Pour un angle de diffusion de 90° le facteur de Rayleigh vaut $1,5 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ [8] ce qui compte tenu de la valeur de l'intensité incidente et de la géométrie de notre détection correspond à un nombre de 2×10^6 photons par seconde.



où le terme C (souvent appelé fond continu) provient de la partie non corrélée du signal due par exemple au courant d'obscurité etc. Le choix de cette forme théorique sera commenté plus en détail au paragraphe d.

En supposant connue la largeur β de la distribution (que nous choisirons égale à 0,4) le dépouillement des enregistrements fait intervenir 5 paramètres dont 3 linéaires que l'on détermine simplement de façon à minimiser la somme des carrés des écarts entre la courbe expérimentale et la courbe théorique. Parmi les 2 paramètres non linéaires ($\bar{\tau}$ temps moyen de la distribution et τ' le temps Rayleigh) nous avons choisi d'imposer le temps Rayleigh en le mesurant en dehors de la zone de croisement et d'ajuster le temps moyen interne en minimisant l'écart quadratique.

• Etudions d'abord le temps Rayleigh. A température ambiante les temps de relaxation interne sont très courts et l'on observe seulement le mode Rayleigh. Ceci nous a permis de tester le montage en vérifiant d'une part que la fonction de corrélation est bien exponentielle et d'autre part que le temps observé est bien proportionnel à $1/k^2$. la figure III-10 représente la variation de l'inverse de la racine carrée du temps mesuré ($1/\sqrt{\tau}$) en fonction d'une quantité proportionnelle à $1/k$ (*). Nous avons aussi reporté sur ce diagramme le point déduit de la mesure de la largeur de la raie Rayleigh au Fabry-Pérot (cf III B). L'accord obtenu entre ces deux déterminations est très bon et correspond à une valeur de $\frac{\rho_0 C_p}{\lambda}$ égale à $0,97 \times 10^3 \text{ sec/cm}^2$.

Nous avons aussi fait une série d'expériences à températures intermédiaires (0°C , -25°C , -35°C). Les temps de relaxation interne sont alors plus courts que le temps d'échantillonnage du corrélateur et la construction de diagrammes analogues à celui de la figure III-10 montre que la diffusivité thermique varie peu en fonction de la température (de l'ordre de 10% entre $+20^\circ\text{C}$ et -35°C).

Pour dépouiller les enregistrements obtenus à -40°C nous avons imposé la valeur du temps Rayleigh déduite, pour l'angle considéré, des mesures faites aux températures précédentes. En fait un calcul théorique permet de montrer que le choix de la valeur imposée n'est pas critique. Nous avons représenté en haut de la figure III-11 le temps apparent observé lorsqu'on impose

(*) Nous déterminons l'angle de diffusion en translatant le faisceau parallèlement à lui-même à partir d'une position de référence qui détermine la direction de détection (cf figure III-7). La tangente de l'angle d'observation (que l'on peut assimiler à l'angle) est égale au rapport du déplacement $\frac{\Delta x}{\Delta z}$ et de la focale f de la lentille. Nous aurons simplement : $k \sim k_0 \theta \sim k_0 \frac{\Delta x}{f}$

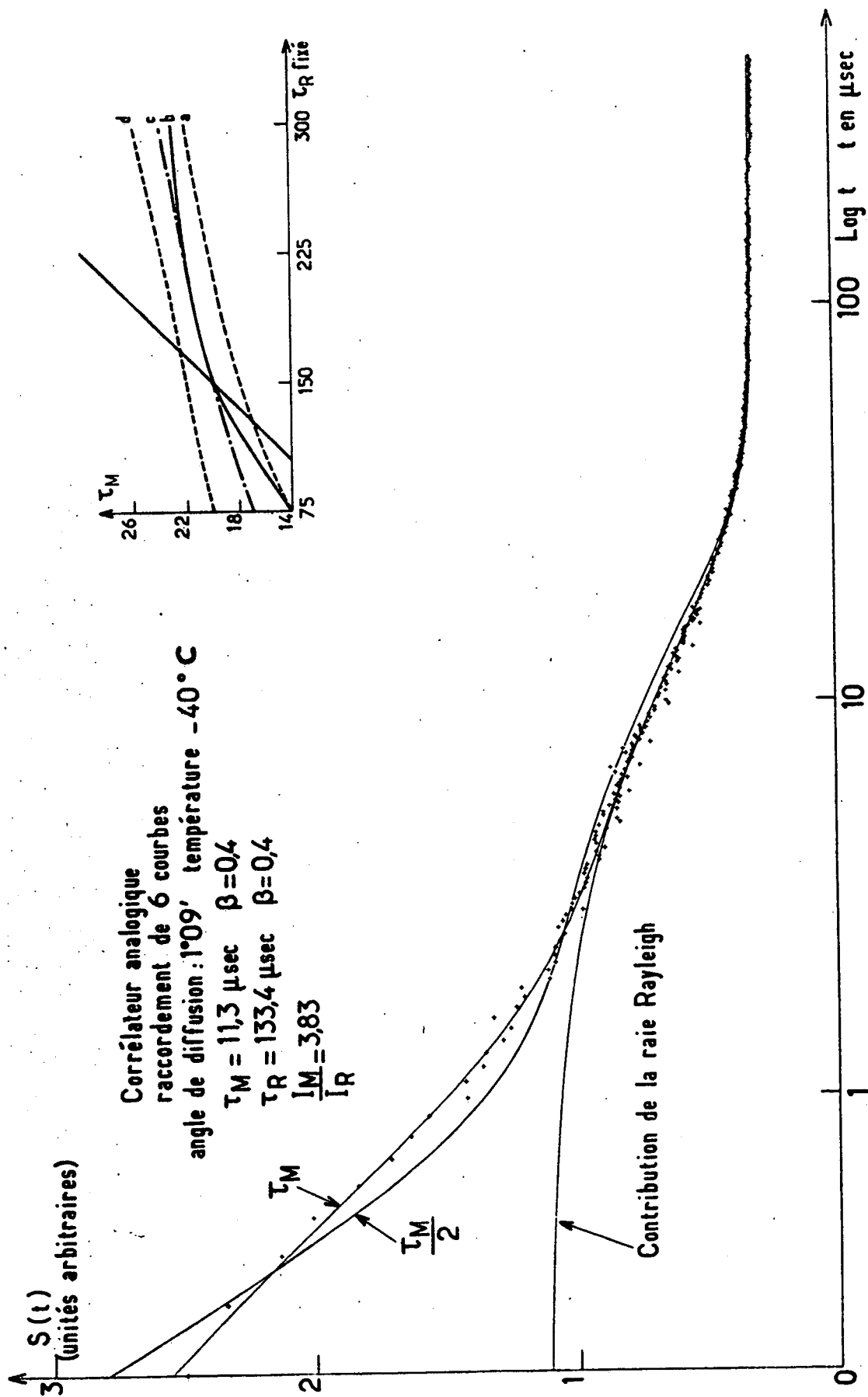


Figure III-11

τ_M étant le temps le plus long de la distribution.

dans le dépouillement d'un enregistrement simulé diverses valeurs du temps Rayleigh. Les a,b,c,d représentent les résultats obtenus pour un rapport des contributions I_M/I_R imposé égal à 4 pour a, 5 pour c, 6 pour d ou ajusté en minimisant la somme des moindres carré pour b. Nous avons aussi tracé la droite de pente 1. Ce calcul théorique montre qu'une erreur de 100% sur le temps Rayleigh imposé n'entraîne qu'une erreur de 20% sur le temps de relaxation le plus long du mode interne (ceci quelle que soit la façon dont on a choisi la contribution relative des deux modes).

• Etudions ensuite le mode de relaxation interne. Nous avons supposé que ce mode possède une distribution de temps de relaxation de type Cole et Davidson avec un paramètre caractéristique de la largeur égal à 0,4. Pour augmenter la précision des dépouillements nous avons enregistré le signal avec plusieurs temps d'échantillonnage (généralement 6 : 1,2,5,10,20,50 psec) et raccordé les courbes ainsi obtenues. Le corrélateur possédant 100 canaux la zone de recouvrement de deux courbes prises avec deux intervalles de temps successifs comporte suffisamment de points (au moins 40) pour que cette méthode donne de bons résultats. Nous l'avons vérifié sur des fonctions de corrélation présentant une seule exponentielle (obtenues en mesurant le coefficient de diffusion de billes de polystyrène dans l'eau (*)). La qualité du raccordement est d'ailleurs un excellent test pour savoir s'il reste un peu de bruit laser. Toutes les courbes présentant au niveau du raccordement soit un léger décalage soit une petite discontinuité de la pente ont été systématiquement jetées.

La figure III-11 représente une courbe obtenue après raccordement (les points expérimentaux sont représentés par les croix). Nous avons adopté en abscisse une échelle logarithmique afin de mieux détailler la courbe au niveau des temps courts. Le rapport entre le temps Rayleigh et le temps le plus long de la distribution est ici supérieur à 10. Pour montrer la précision des résultats nous avons aussi tracé la courbe théorique correspondant au meilleur

(*) Cette méthode nous a aussi permis de comparer au même angle de diffusion 90° les échelles de temps des deux corrélateurs que nous avons utilisés.

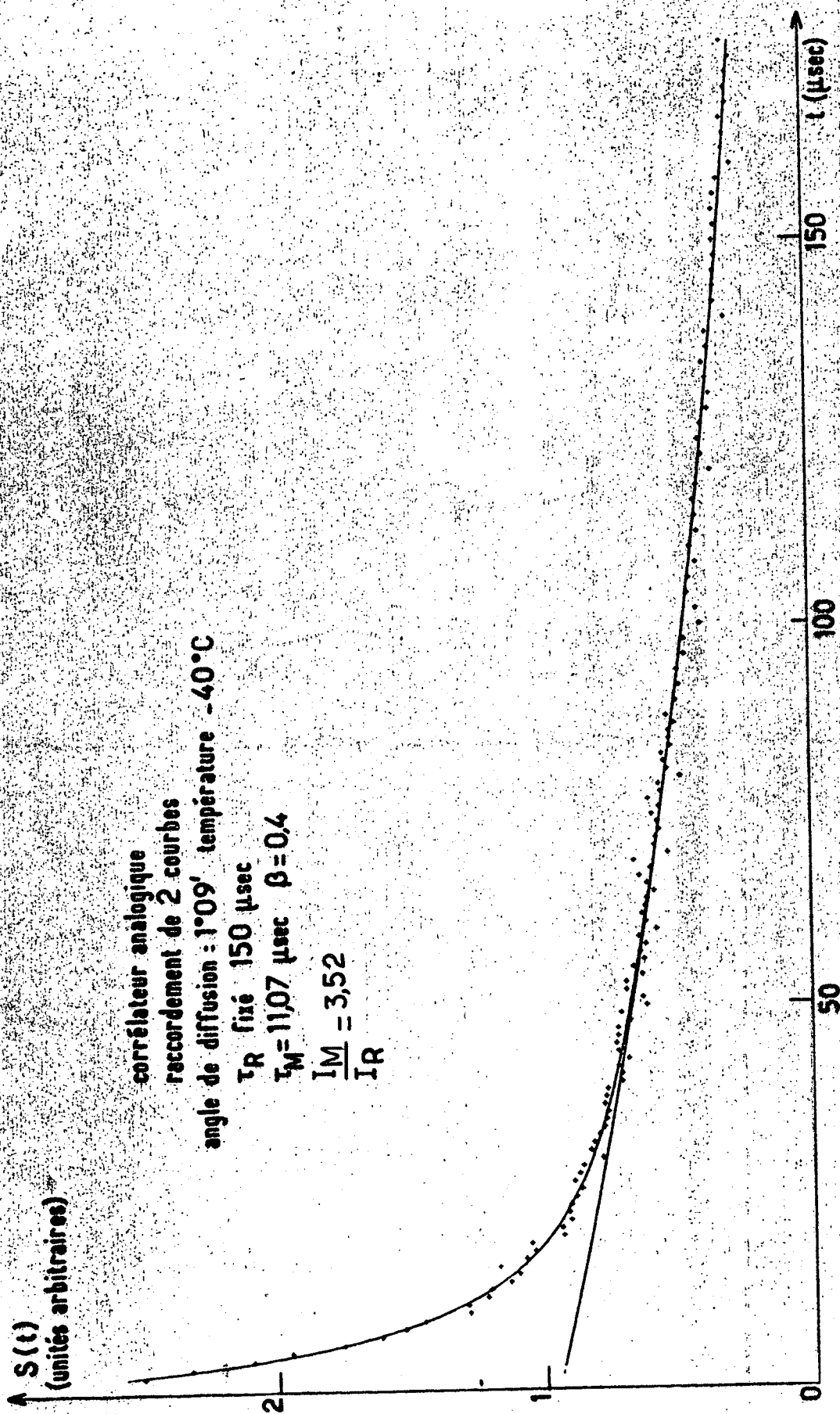


Figure III-12

choix (trait plein) et celle obtenue en imposant un temps de relaxation structural égal à la moitié de la valeur optimale. En outre dans le cas du meilleur accord nous avons tracé la contribution de la raie Rayleigh.

La figure III-12 a été obtenue pour le même angle de diffusion par raccordement de deux enregistrements (représentation en échelle linéaire). Le mode Rayleigh apparaît alors sous la forme d'une asymptote inclinée. Rappelons que lorsqu'on étudie la fonction de corrélation $g_1(t)$ le rapport des intensités de deux raies apparaît comme le rapport de leurs amplitudes à l'origine.

Enfin nous avons représenté sur la figure III-13 un autre exemple de courbe obtenue à petit angle par raccordement de deux enregistrements (représentation en échelle logarithmique). Nous voyons que l'écart entre la courbe correspondant au minimum de l'écart quadratique et celle obtenue en imposant un temps de relaxation interne moitié est très important et montre la précision des résultats obtenus.

Le rapport des contributions a été ici ajusté automatiquement en calculant tous les paramètres linéaires à partir de l'écart quadratique. Ce rapport ne dépend ni de l'échantillon ni de la température et en regroupant les résultats obtenus pour l'ensemble des enregistrements nous trouvons :

$$\left(\frac{I_R}{I_M} \right)_S^0 = 0,26 \pm 0,07$$

Pour l'échantillon avec lequel nous avons obtenu les résultats à 90° présentés précédemment nous avons trouvé un temps de relaxation interne $\tau_0 = 11,3 \pm 1,0 \mu\text{sec}$ (où τ_0 est le temps le plus long de la distribution de Cole et Davidson). Avant de rapprocher cette valeur de celle mesurée à 90° nous devons nous assurer de la validité d'une telle comparaison.

c) Validité de la comparaison entre des enregistrements obtenus à 90° et vers l'avant.

Compte tenu de la variation des temps caractéristiques du mode interne en fonction de la température et de la teneur en eau, il est d'abord nécessaire que les enregistrements aient été obtenus sur le même échantillon et à la même température. Nous pouvons facilement réaliser ces conditions puisque le montage a été conçu afin d'enregistrer simultanément la fonction de corrélation vers l'avant et à 90°.

Correlateur analogique
 raccordement de 2 courbes
 angle de diffusion 1°09' température -40°C
 $\tau_R = 133,4 \mu\text{sec}$
 $\tau_M = 10,8 \mu\text{sec}$
 $\frac{I_M}{I_R}$ fixé = 3,83

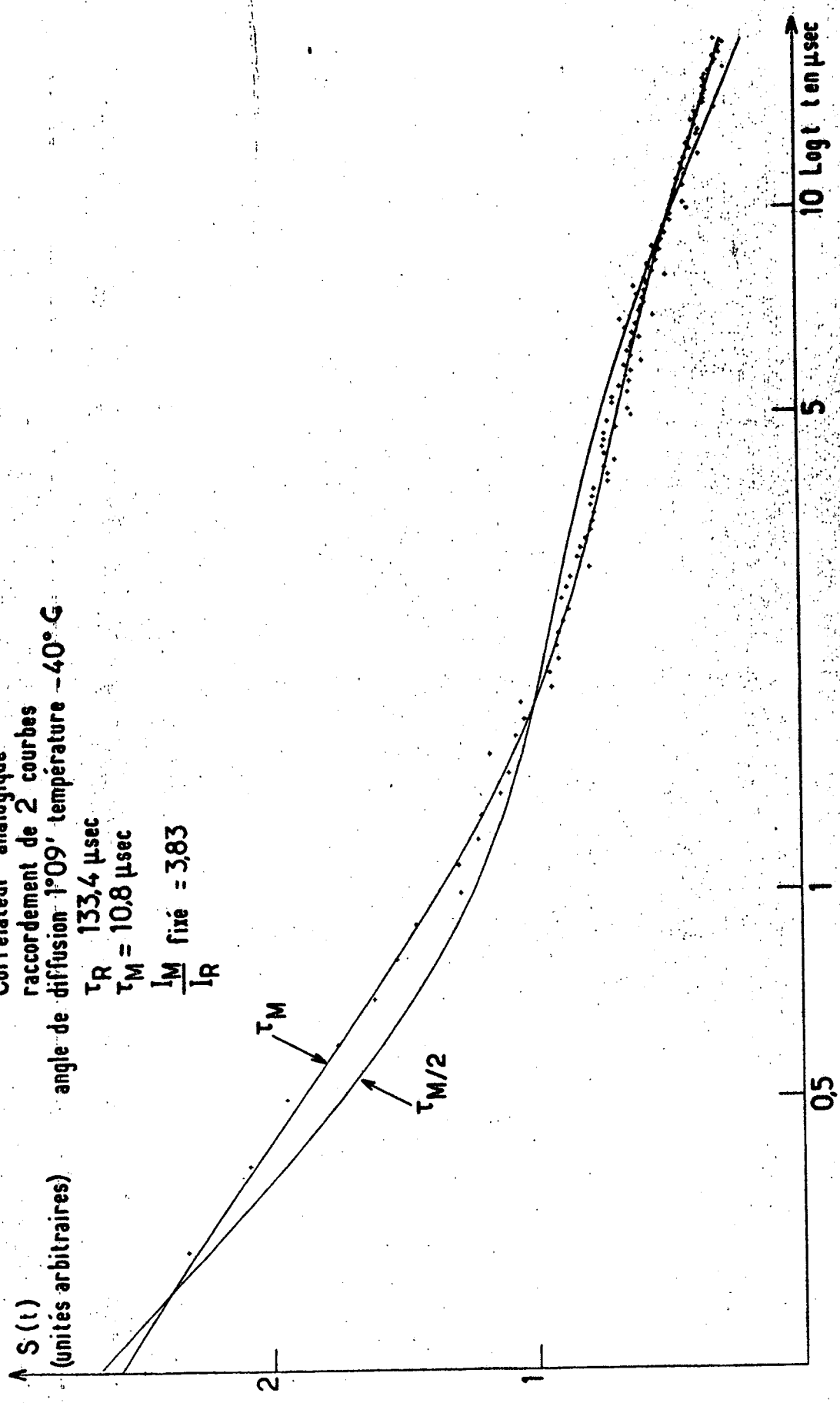


Figure III-13

En outre cette comparaison ne sera valable que si nous sommes sûrs du caractère homodyne ou hétérodyne de la détection du signal. Comme dans notre montage il n'est pas possible d'étudier une même fonction de corrélation pour un angle d'observation donné avec ces deux modes de détection nous avons utilisé le fait que, dans le cas des fluides visqueux, le mode de relaxation interne ne dépend pas du vecteur d'onde. Ceci a été vérifié par ailleurs pour différents angles de diffusion par Th. Dorfmueller et H. Dux [77] loin de toute zone de couplage.

Pour tester notre montage nous nous sommes placé à basse température -60°C et -70°C ; le temps moyen de relaxation interne est alors respectivement de 0,60 msec et 63 msec. A faible angle de diffusion le temps Rayleigh est plus court que les temps de relaxation interne et nous avons vu (cf III B) que sa contribution est alors négligeable. Nous avons vérifié avec une très bonne précision et sur une large échelle de temps (raccordement de 6 courbes) que les signaux observés en homodyne à 90° (proportionnels à $1 + |g_1(t)|^2$) et en hétérodyne à 1° (proportionnels, à une constante additive près, à $|g_1(t)|$) peuvent être décrits par la même fonction de corrélation du 1er ordre $g_1(t)$ (*).

Pour les mêmes températures nous avons aussi comparé les enregistrements obtenus en dépolarisée (géométrie VH) vers l'avant et à 90° . On est alors certain qu'il n'y a pas de contribution du mode Rayleigh mais les rapports signal sur bruit obtenus ne sont pas aussi bons.

De l'ensemble de ces tests nous estimons que le rapport des temps déduits de l'observation de la même fonction de corrélation $g_1(t)$ à 90° en homodyne et vers l'avant en hétérodyne est égal à $1,0 \pm 0,1$. Cette vérification du montage ayant été faite nous pouvons déduire des enregistrements observés

(*) La décroissance de $|g_1(t)|$ présentant une distribution de temps de relaxation, il ne suffit pas comme dans le cas d'une décroissance exponentielle de vérifier que le temps observé en homodyne est deux fois plus petit que celui observé en hétérodyne.

à 90° et vers l'avant pour le même échantillon et à la même température le rapport du temps moyen (*) du mode de relaxation interne de part et d'autre de son couplage avec le mode de diffusion de la chaleur. Nous avons trouvé :

$$\frac{\tau_M^{-\infty}}{\tau_M^{-0}} = 1,1 \pm 0,3$$

La précision de cette mesure n'a pu être acquise que grâce à une analyse détaillée des enregistrements obtenus ce qui a nécessité, rappelons-le, la mise au point d'une part d'une détection hétérodyne de très bonne qualité et d'autre part d'un cryostat optique permettant une régulation de l'échantillon à 0,01°C.

d) Analyse des résultats.

Cette expérience nous a d'abord permis de mesurer le rapport des intensités des modes de diffusion de la chaleur et de relaxation interne lorsque le temps caractéristique de celui-ci est plus court que le temps Rayleigh :

$\left(\frac{I_R}{I_M}\right)_S^0$. Nous l'avons trouvé égal à $0,26 \pm 0,07$. Ce résultat apporte peu d'informations sur le système puisque tous les modèles théoriques (phénoménologique, structural, mixte) prédisent la même valeur : 0,3 (pour une dispersion du son égale à 0,5).

Nous avons ensuite mesuré le rapport du temps moyen de relaxation interne de part et d'autre de la zone de croisement avec le mode de diffusion de la chaleur. La valeur 1,1 trouvée est en accord avec le résultat de l'expérience de diffusion spontanée avec analyse au Fabry-Pérot (cf paragraphe III B) et seuls les modèles structural pur et hydrodynamique phénoménologique peuvent interpréter ces valeurs.

Le choix de cette expérience, qui consiste à mesurer le rapport $\tau_M^{-\infty} / \tau_M^{-0}$ en étudiant la fonction de corrélation du champ électrique diffusé spontanément à température constante en fonction du vecteur d'onde, semblait a priori bien adapté. Cependant les résultats obtenus sont assez décevants

(*) Compte tenu du fait que le mode interne a été décrit avec une distribution de Cole et Davidson de même largeur caractérisée par $\beta = 0,4$ ce rapport est égal au rapport des temps les plus longs de la distribution.

et ceci essentiellement à cause de la faible zone expérimentale accessible.

En effet nous n'avons pas réussi à travailler avec des angles de diffusion inférieurs à $50'$ (**) c'est-à-dire que les temps Rayleigh les plus longs que nous avons mesurés par cette méthode valent $400 \mu\text{sec}$. En outre il nous était impossible de mesurer le temps moyen de relaxation interne lorsqu'il est inférieur à $4 \mu\text{sec}$ puisque l'échelle de temps la plus rapide du corrélateur analogique que nous avons utilisé est $1 \mu\text{sec}$.

En conséquence nous n'avons pu observer le croisement que pour une température bien définie et seulement lorsque le temps le plus long de la distribution du mode interne est environ 10 fois plus court que le temps Rayleigh (en diffusion vers l'avant).

Ceci explique la faible précision des résultats d'autant que, pour déterminer le rapport τ_M^∞ / τ_M^0 , il est nécessaire de faire quatre mesures indépendantes : τ_M^∞ mesuré à 90° , τ_M^0 mesuré vers l'avant et deux temps mesurés pour la même fonction de corrélation $g_1(t)$ en détection homodyne et hétérodyne.

D'autre part il est nécessaire dans l'étude des enregistrements obtenus vers l'avant de faire un certain nombre d'hypothèses en particulier en imposant la largeur de la distribution de temps de relaxation du mode interne (*). Analysons pour les divers modèles théoriques étudiés à la partie II la validité de notre méthode de dépouillement.

- Dans le cas du modèle structural pur la forme de la distribution de temps de relaxation du mode interne est la même de part et d'autre de la zone de couplage et même si le temps Rayleigh est seulement 10 fois plus grand que le temps le plus long de la distribution, les conclusions sur la largeur et le temps moyen restent exactes. Notre méthode de dépouillement est dans ce cas tout à fait valable.

(*) Pour la diffusion à 90° la largeur $\beta = 0,4$ de la distribution de Cole et Davidson avait été démontrée expérimentalement à la référence [8].

(**) J.B. Latowska a mis au point un montage permettant d'étudier des angles compris entre $0,003^\circ$ et $0,15^\circ$; pour ne avoir de dispersion du vecteur d'onde il est alors nécessaire d'utiliser un faisceau de grande section ($\sim 1,5 \text{ cm}$). Ceci est difficile à réaliser dans le cas de la glycérine car d'une part il faudrait un cryostat énorme d'autre part il se pourrait que la qualité optique soit insuffisante.

• Dans le cas du modèle mixte (cf II E) il est faux de supposer que la distribution de temps de relaxation interne est la même de part et d'autre de la zone de couplage. Et bien que nous ayons vérifié que pour un rapport de 7 seulement entre le temps Rayleigh et le temps le plus long de la distribution les conclusions sur les temps moyens ne sont pas affectées (cf figure II-17) il n'est pas évident que la méthode de dépouillement adoptée soit valable dans ce cas.

• Dans le cas du modèle hydrodynamique phénoménologique il se présente une difficulté d'un autre ordre (que nous rencontrerons aussi dans l'expérience de diffusion Rayleigh forcée). En effet il existe dans ce modèle un mode de relaxation interne supplémentaire (correspondant à la relaxation de $\frac{\lambda}{C_p}$), or ce mode loin de toute zone de couplage ne contribue pas à la lumière diffusée ni spontanément ni en diffusion Rayleigh ; nous ne connaissons donc pas le rapport entre son temps caractéristique τ_λ et par exemple le temps le plus long de la distribution de Cole et Davidson qui apparaît dans la relaxation de η_L . Notons d'ailleurs que nous ne savons même pas si ce mode peut être caractérisé par un seul temps de relaxation ou possède une distribution de temps. Supposons par exemple que le temps τ_λ soit 10 fois plus long que le temps de relaxation le plus long de la distribution décrivant la dépendance temporelle de η_L , nous serions alors en fait dans la zone de couplage ; il y a alors une redistribution des intensités, ce qui pourrait fausser notre interprétation. En fait l'accord entre les courbes que nous avons obtenues et la forme théorique adoptée est très bon et ne montre pas d'écart systématique. Il est donc vraisemblable que nous ne sommes pas dans cette situation mais seule une étude, que l'on ne peut malheureusement pas faire sur ce montage, dans des conditions plus éloignées de la zone de couplage, pourrait le confirmer.

Cette analyse basée sur les divers modèles théoriques montre donc que, bien que cette méthode expérimentale permette de mesurer le rapport $\bar{\tau}_M^0 / \bar{\tau}_M^\infty$, l'interprétation des résultats que nous avons obtenus est assez délicate à cause du faible domaine expérimental accessible. Avant de conclure il nous paraît important d'exposer ici les améliorations du montage expérimental que nous avons projetées de faire.

c) Améliorations du montage expérimental

• Le premier point est l'amélioration de la détection hétérodyne en diminuant l'importance des modulations de l'intensité laser. Ce problème,

déjà rencontré par M. BERARD [24], peut être à l'heure actuelle considérablement simplifié. En effet le laser que nous avons utilisé (acheté en 1970) ne possède pas de régulation interne de l'intensité et de plus lorsque nous avons fait ces expériences (1975) les systèmes externes de régulation électro-optique(*) n'étaient pas au point. Ceci nous a imposé de travailler avec des taux d'hétérodyne faibles (~ 40) ce qui, comme nous venons de l'exposer, a nécessité une mise au point très délicate du montage optique et un très fréquent renouvellement des échantillons. Malgré ces précautions notre barre d'erreur est due pour 1/3 aux difficultés de la détection hétérodyne que nous avons estimées en comparant le signal correspondant à la même fonction de corrélation mesurée simultanément vers l'avant et à 90° . Nous pensons que la régulation de l'intensité laser nous permettrait d'améliorer d'un facteur 3 au moins cette contribution à la barre d'erreur et en outre rendrait cette expérience beaucoup moins délicate.

- Il serait possible d'envisager l'utilisation d'un laser beaucoup plus intense. En fait, bien que cela permettrait d'améliorer le rapport signal sur bruit en diffusion à 90° , nous pensons que ce n'est pas une bonne solution car, d'une part l'échauffement du milieu par l'intensité absorbée ne serait plus négligeable, d'autre part l'effet de lentille thermique (cf appendice VIII) défocaliserait complètement le faisceau et il serait alors impossible de travailler à des angles aussi faibles que ceux que nous avons utilisés. On pourrait évidemment diminuer ces effets en utilisant des faisceaux de grande section, mais ceci nécessiterait un cryostat de très grande taille.

- L'élément du montage le plus important à améliorer est le corrélateur analogique. En effet le domaine expérimental accessible serait considérablement élargi si nous avions pu utiliser vers l'avant un corrélateur

(*) Cette méthode permet de réguler l'intensité laser en appliquant une tension déterminée en fonction de l'écart de l'intensité à la valeur choisie sur une cellule de Pockels placée devant un polariseur. Ce type de régulation permet une diminution du bruit d'environ un facteur 30 sur une gamme de fréquence de 0 à 10^3 Hz.

plus rapide que le PAR 100 (le plus petit intervalle entre canaux étant 1 μ sec) Pour cela nous avons envisagé plusieurs solutions.

■ Tout d'abord nous avons essayé d'équiper notre corrélateur digital d'une entrée analogique. Pour cela nous transformons le signal obtenu à la sortie du photomultiplicateur après avoir soustrait la composante continue en une série d'impulsions dont le nombre pendant un intervalle de temps d'échantillonnage (au maximum égal à 10) est proportionnel à l'amplitude du signal. Ces impulsions sont alors traitées comme celles obtenues dans une expérience de comptage de photons. Cependant l'utilisation d'un corrélateur faisant une moyenne tronquée de type clipping n'est pas bien adaptée à ce genre de calcul. En effet l'amplitude de la fonction de corrélation devient très petite lorsque le niveau de clipping n'est pas bien ajusté ($K \sim \bar{n}$) ce qui n'est pas toujours facile à réaliser dans le cas d'une expérience d'hétérodyne. En pratique nous n'avons jamais réussi avec cette méthode à obtenir des enregistrements sans distorsion.

■ La deuxième solution que nous avons envisagée est de faire ce que l'on appelle du "hard clipping" c'est-à-dire, après avoir supprimé la composante continue du signal, de remplacer celui-ci par -1 ou +1 suivant que le signal est négatif ou positif. Cette méthode ne permet pas de mesurer une quantité proportionnelle à la fonction de corrélation $g_1(t)$ mais fait intervenir : $\arcsin g_1(t)$ [79]. Compte tenu de la complexité des dépendances temporelles que nous voulions étudier cette méthode nous a semblé mal adaptée.

■ Devant les difficultés rencontrées dans la mise en oeuvre des solutions classiques du calcul des fonctions de corrélation en analogique, nous avons utilisé une méthode originale. Pour cela nous avons conçu un corrélateur pouvant fonctionner aussi bien en analogique qu'en digital et dont l'intervalle d'échantillonnage le plus rapide est 100 nsec.

Pour traiter un signal analogique nous transformons pendant chaque intervalle de temps la différence entre le signal et sa composante continue en une information numérique (conversion analogique/digital sur 16 niveaux). Les séries de nombre ainsi préparées sont envoyées dans la partie calcul de la fonction de corrélation. Pour déterminer la moyenne $\langle n(0) n(t) \rangle$ nous n'avons pas utilisé une moyenne tronquée mais fait le calcul complet. La difficulté est qu'il n'est alors pas possible de faire les multiplications à un rythme très

rapide ; on est alors amené soit à augmenter l'intervalle d'échantillonnage le plus court soit à construire des appareils qui ne travaillent pas en temps réel mais l'acquisition des données est alors très lente. Nous avons adopté une solution originale en effectuant les opérations non pas par des circuits de multiplication classiques mais en utilisant une table de vérité.

Cette méthode nous a permis de mettre au point un corrélateur en temps réel calculant la vraie fonction de corrélation pour des intervalles d'échantillonnage allant jusqu'à 100 nsec. Ce corrélateur a été réalisé au laboratoire et s'est révélé tout à fait performant ; cependant les délais de construction de cet appareil ont été très longs (de 1975 à 1977) aussi avons nous préféré poursuivre notre étude en construisant une autre expérience basée sur un principe différent.

f) Conclusion

Malgré les difficultés rencontrées et le faible domaine expérimental accessible nous pouvons confirmer les résultats que nous avons trouvés en diffusion de la lumière spontanée avec analyse au Fabry-Pérot c'est-à-dire que :

$$\bar{\tau}_M^\infty / \bar{\tau}_M^0 = 1,1 \pm 0,3$$

En outre en regroupant les résultats obtenus par ces deux méthodes nous trouvons pour le rapport des intensités de part et d'autre de la zone de couplage :

$$\left(\frac{I_R}{I_M} \right)_S^\infty < 0,1$$

$$\left(\frac{I_R}{I_M} \right)_S^0 = 0,26 \pm 0,07$$

L'ensemble de ces valeurs n'est compatible qu'avec le modèle de type structural pur (qui, rappelons le, ne permet pas d'interpréter les résultats observés au niveau de la transition vitreuse pour la capacité calorifique) et avec le modèle de type hydrodynamique phénoménologique. Il nous a donc paru intéressant de poursuivre cette étude en mesurant le rapport :

$$\frac{(\lambda/C_p)_0}{(\lambda/C_p)_\infty}$$

des temps de diffusion de la chaleur de part et d'autre de la zone de couplage. Mais l'intensité en diffusion spontanée du mode Rayleigh étant très faible lorsque son temps est plus court que le temps caractéristique du mode interne ($(\frac{I_R}{I_M})_S^\infty < 0,1$), nous avons été amené à contruire un nouveau type d'expérience que nous allons décrire maintenant.

D - Diffusion Rayleigh forcée

L'origine de la diffusion de la lumière n'est plus ici les fluctuations spontanées de densité mais une perturbation induite de l'extérieur. Les modes d'évolution caractéristiques du milieu sont les mêmes qu'en diffusion spontanée mais leur contribution à l'intensité diffusée est tout à fait différente ; en particulier l'amplitude du mode de diffusion de la chaleur n'est pas négligeable à basse température.

Cette méthode nous a permis de mesurer d'une part le rapport des temps $\frac{\tau_R}{\tau_\infty}$ (dans le modèle hydrodynamique phénoménologique, rappelons le, ce rapport vaut, cf II 4, $[\gamma - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}(\gamma-1)][(\frac{\lambda}{C_p})_\infty / (\frac{\lambda}{C_p})_0]$ soit dans la cas de la glycérine environ

$$1,075 (\frac{\lambda}{C_p})_\infty / (\frac{\lambda}{C_p})_0$$

d'autre part le rapport des contributions des modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur :

$$(\frac{I_M}{I_R})_F^0 \quad \text{et} \quad (\frac{I_M}{I_R})_F^\infty ; \text{ en outre nous avons analysé quelques}$$

enregistrements obtenus dans la zone de couplage.

1) Description du montage.

Le milieu est perturbé en créant, pendant un intervalle de temps très court, par une méthode optique, un réseau plan de température. Le retour à l'équilibre de la densité à la suite de cette perturbation est observé en analysant la lumière diffusée. En changeant le pas du réseau il est possible d'explorer plusieurs vecteurs d'onde de diffusion, cependant le domaine accessible ($3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ à $3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$) est insuffisant pour passer de part et d'autre de la zone de couplage entre les modes de relaxation interne et de diffusion

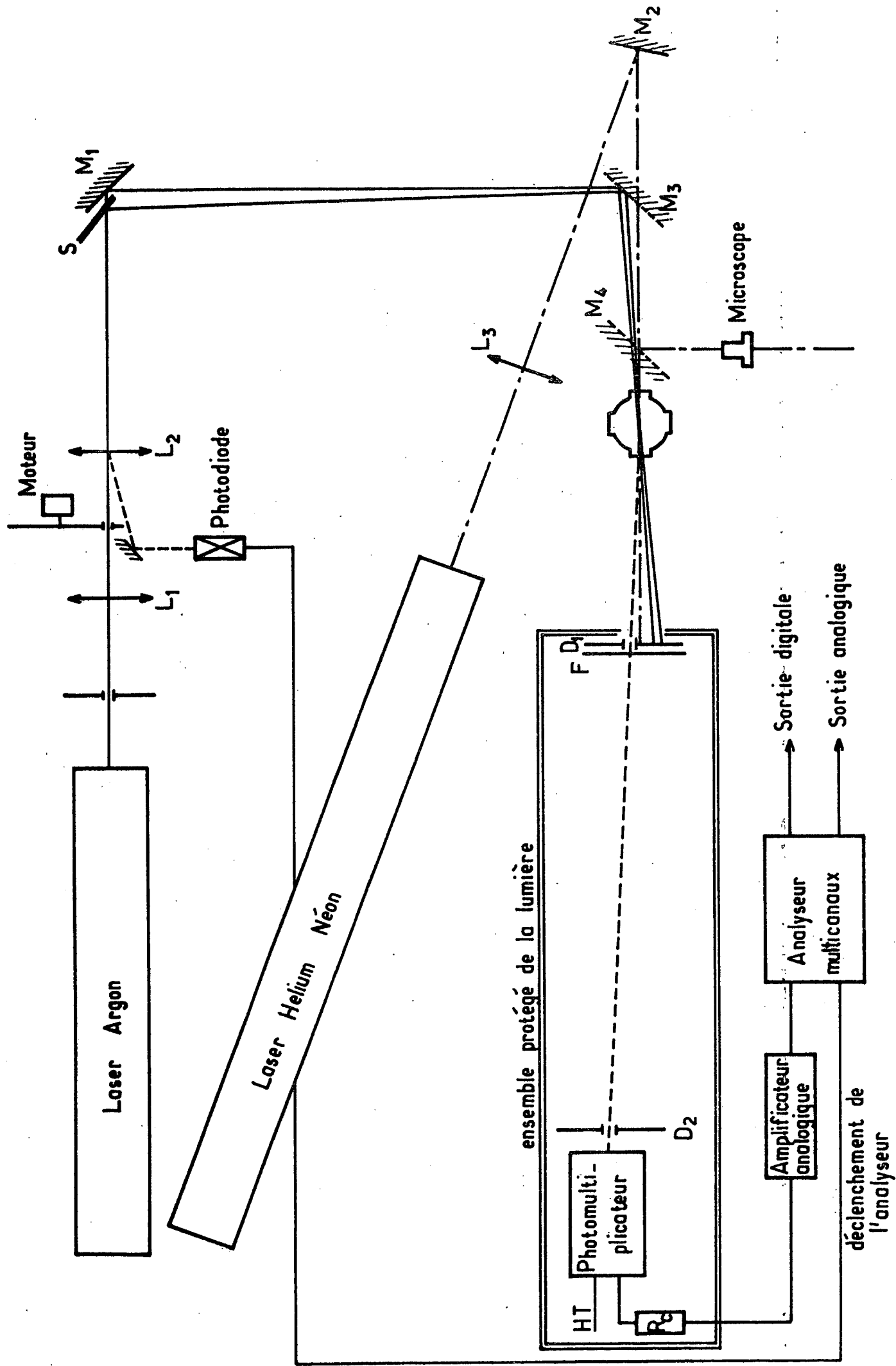


Figure III-14 Schéma du montage de Rayleigh forcée

de la chaleur. Nous avons donc étudié le croisement de ces modes en faisant varier d'une part le pas du réseau et d'autre part la température. Ceci est moins gênant que lorsqu'on étudie les temps de relaxation interne (comme dans le cas des expériences faites au Fabry-Pérot) car le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur varie peu en fonction de la température. En outre, pour confirmer les résultats obtenus, nous avons mesuré cette variation dans le même domaine de températures loin de toute zone de couplage par une méthode calorimétrique que nous décrivons plus loin (paragraphe III E).

Nous avons étudié le domaine de températures compris entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -85°C . Pour cela nous avons utilisé le même montage de régulation en température et le même cryostat que précédemment (la cellule de cuivre sur laquelle se placent les barreaux de verre ayant été remplacée par une autre cellule de cuivre permettant d'adapter des fenêtres d'un type différent).

Le schéma général du montage est représenté à la figure III-14. Nous distinguerons essentiellement deux parties : la création du réseau de température et la détection de l'évolution de la densité à la suite de cette perturbation.

a) Création du réseau de température :

Nous avons pour cela utilisé une méthode optique consistant à former un système de franges d'interférences non localisées (soit un réseau plan d'intensité lumineuse) dont l'énergie est transformée en une élévation de la température par absorption par un colorant.

• Le système de franges est construit à partir d'un laser de chauffage à Argon ionisé (Cohérent Radiation Laboratories 53 A) qui délivre une puissance de 1W pour la raie bleue $4880 \text{ \AA}$. Le faisceau est divisé par une lame semi-transparente en deux parties d'intensités approximativement égales que l'on fait converger au centre de la cellule située environ à 3m. Pour un espacement de 0,7 mm entre la séparatrice et le miroir, l'angle entre les faisceaux vaut $2,44 \times 10^{-4} \text{ rd}$ et l'interfrange vaut 200μ . Le contraste des franges dépend de l'intensité relative des deux faisceaux et, à condition que l'on ne s'écarte pas trop de l'angle prévu par le constructeur de la lame semi-transparente, il reste très proche de 1.

• La mesure de l'interfrange est réalisée à l'aide d'un microscope qui permet de faire l'image du point étudié sur un écran. Nous avons utilisé des grandissements compris entre 50 et 70 dont la valeur a été déterminée au préalable à l'aide d'une mire graduée. Cette méthode permet de mesurer des interfranges généralement compris dans nos expériences entre $20\ \mu$ et $200\ \mu$ avec une précision de 2%.

• L'éclairement en impulsions de l'échantillon est réalisé de la manière suivante :

Le faisceau à la sortie du laser passe dans un système optique afocal constitué de deux lentilles dont le foyer image de la première coïncide avec le foyer objet de la seconde (cf figure III-14). Dans le plan des deux foyers précédents, on fait tourner un disque percé d'un trou de diamètre $0,5\text{mm}$ situé à 19 cm de l'axe. A la vitesse maximale du moteur l'impulsion lumineuse ainsi obtenue dure $20\ \mu\text{ sec}$ et est répétée toutes les 40 msec . Une partie du faisceau est recueillie par une photodiode qui délivre une impulsion électrique dont le flanc de montée déclenche le balayage des appareils d'analyse..

• Un colorant (jouant le rôle d'absorbant) est nécessaire dans un milieu transparent pour transformer le réseau d'intensité lumineuse étudié précédemment en un réseau de température. Les temps étudiés dans ce type d'expérience sont suffisamment longs (supérieurs à $1\ \mu\text{ sec}$) pour que l'on puisse admettre que toute l'énergie a été transformée en échauffement du fluide. Nous avons utilisé comme colorant l'iode car cette molécule absorbe bien la lumière à la longueur d'onde de $4880\ \text{\AA}$ et il est possible de la mélanger à la glycérine sans introduire d'eau. Les mélanges sont toujours faits avant la première étape de la préparation des échantillons. La concentration (très inférieure à 1g par litre) a été choisie pour assurer l'absorption d'à peu près $1/3$ du faisceau laser en 1cm .

Il est important de se demander d'abord si la présence d'iode ne change pas les propriétés thermiques de la glycérine. Nous avons pour cela mesuré $\frac{\lambda}{\rho_0 C_p}$ par une méthode de quasicolorimétrie que nous présenterons plus loin (paragraphe III E). Les résultats observés sur de la glycérine pure et sur des mélanges glycérine + iode pour les concentrations que nous avons utilisées, ne présentent pas de différence notable.

D'autre part lorsqu'on crée un gradient de température dans un mélange binaire il apparaît un gradient de concentration. Cet effet, appelé effet Soret, (qu'il est possible d'étudier, en diffusion Rayleigh forcée^[80])

est tout à fait négligeable dans le cas de la glycérine à basse température du fait des valeurs très importantes de la viscosité (et donc des très petites valeurs du coefficient de diffusion de masse).

Ce montage optique permet donc de perturber la température du fluide suivant une géométrie en réseau plan qui présente l'intérêt de ne faire intervenir qu'un seul vecteur d'onde et conduira à une interprétation simple des résultats.

b) Détection de l'évolution de la densité :

L'étude de l'évolution du milieu à la suite de la perturbation décrite ci-dessus est faite par diffusion de la lumière qui, rappelons le, est principalement due aux inhomogénéités de densité. La détection du signal se fera de façon tout à fait différente que dans le cas d'une expérience de diffusion spontanée. En effet, d'une part un seul réseau existant dans le fluide, la direction incidente et la direction d'observation qui satisfont à la condition de Bragg sont imposées par la géométrie du chauffage, d'autre part l'étude du signal sera faite de manière synchrone avec la création du réseau.

Avant de passer à l'étude du traitement du signal nous décrirons d'abord le montage optique d'analyse.

Montage optique

Nous avons utilisé un laser Helium Néon (*) (Spectra Physics) qui délivre une puissance de 60 mW pour la longueur d'onde $6328 \text{ \AA}$ pour laquelle le milieu coloré par de l'iode est transparent.

• Etudions d'abord le choix de l'angle d'incidence. L'efficacité de la diffusion est d'autant meilleure que l'angle entre le faisceau d'analyse et les plans du réseau satisfera au mieux à la condition de Bragg, soit pour un réseau de pas égal à 200μ un angle de $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ rd}$. Le premier ordre de diffraction correspondra alors à une direction faisant un angle de $3,12 \cdot 10^{-4} \text{ rd}$ avec la direction incidente. Notons que cet angle est simplement égal à l'angle entre les faisceaux de chauffage multiplié par le rapport des longueurs d'onde.

(*) Ce laser nous a été prêté pendant l'année 1976-1977 par D. LANGEVIN que nous tenons à remercier ici.

Nous voyons donc que pour pouvoir satisfaire à la condition de Bragg, il faut que le faisceau d'analyse et les faisceaux de chauffage soient très proches les uns des autres. Pour cela nous avons utilisé une lame traitée de manière à être réfléchissante dans le bleu à $4880 \text{ \AA}$ et transparente dans le rouge à $6328 \text{ \AA}$. Comme le montre le schéma général du montage, figure III-14, (lame notée M_3) il est alors possible d'ajuster l'angle entre le faisceaux de chauffage et le faisceau d'analyse pour des valeurs aussi petites que l'on veut.

En pratique le réseau étudié n'a pas des dimensions infinies dans le plan d'observation. En particulier son épaisseur (dimension dans la direction perpendiculaire aux plans du réseau) est de l'ordre de la dimension transverse des faisceaux de chauffage, donc faible (*). Il s'ensuit que la sélectivité de l'angle de Bragg n'est pas critique ; par exemple une erreur de 20% sur l'angle n'a pas d'effet sensible sur la qualité du signal. Notons que les dimensions finies du réseau ont aussi une influence sur les temps caractéristiques de son évolution (le réseau n'étant pas infini plusieurs vecteurs d'onde interviendront) que nous étudierons au paragraphe C.

Les dimensions transversales des faisceaux (réglées au moyen des lentilles L_2 et L_3 , cf figure III 14) ont été choisies de telle sorte que le faisceau rouge couvre toute la largeur de la zone éclairée par le bleu.

(*) De plus l'intensité des plans du réseau diminue au fur et à mesure de l'absorption de l'intensité incidente mais l'angle de diffusion étant très faible cet effet sera négligeable dans le calcul de l'angle solide de cohérence (cf I B.1).

Il semble que cette disposition minimise les effets de lentille thermique (cf appendice VIII) qui, dans notre montage, ne sont pas importants.

• La direction d'observation est ici imposée par la géométrie du réseau et du faisceau incident. En fait comme précédemment on constate une assez faible sélectivité dans le plan d'observation (due aux faibles épaisseurs des réseaux utilisés). Par contre en faisant varier la direction d'observation parallèlement aux plans du réseau, on obtient un pic très net de l'intensité diffusée.

• La détection du champ électrique est faite de manière hétérodyne. Même en préparant les échantillons avec le plus grand soin il n'est pas possible dans le cas de la glycérine, d'éliminer complètement les poussières et les microbulles. L'angle solide d'observation est délimité par deux diaphragmes en vue d'assurer la cohérence spatiale de l'oscillateur local et un filtre orangé permettra d'éliminer la lumière des faisceaux de chauffage (bleue) diffusée par les défauts optiques. Dans cette expérience la détection hétérodyne ne pose pas tous les problèmes que nous avons rencontrés en autocorrélation. En effet l'analyse du signal étant synchronisée sur l'impulsion de chauffage, nous ne sommes pas gênés par les modulations du laser (les bruits du laser n'étant pas synchrones avec l'impulsion de chauffage ils disparaissent lorsqu'on moyenne le signal).

La seule condition importante est d'assurer un déphasage constant égal à un multiple de π entre le champ de l'oscillateur local et le champ diffusé (*). L'angle solide d'observation ayant été délimité pour que le champ y soit spatialement cohérent, il est donc nécessaire d'assurer une très bonne stabilité mécanique, ce qui a pu être réalisé avec le matériel déjà utilisé en diffusion spontanée après notre installation dans une pièce en sous-sol à l'abri des vibrations.

(*) Dans cette expérience le déphasage doit être constant pendant toute la durée d'enregistrement de l'ordre de 5 minutes car on mesure $I(t)$. Ceci n'était pas le cas en diffusion spontanée où la quantité étudiée étant $\langle I(0) I(t) \rangle$ le déphasage n'intervient pas à condition qu'il soit constant pendant un intervalle supérieur à t .

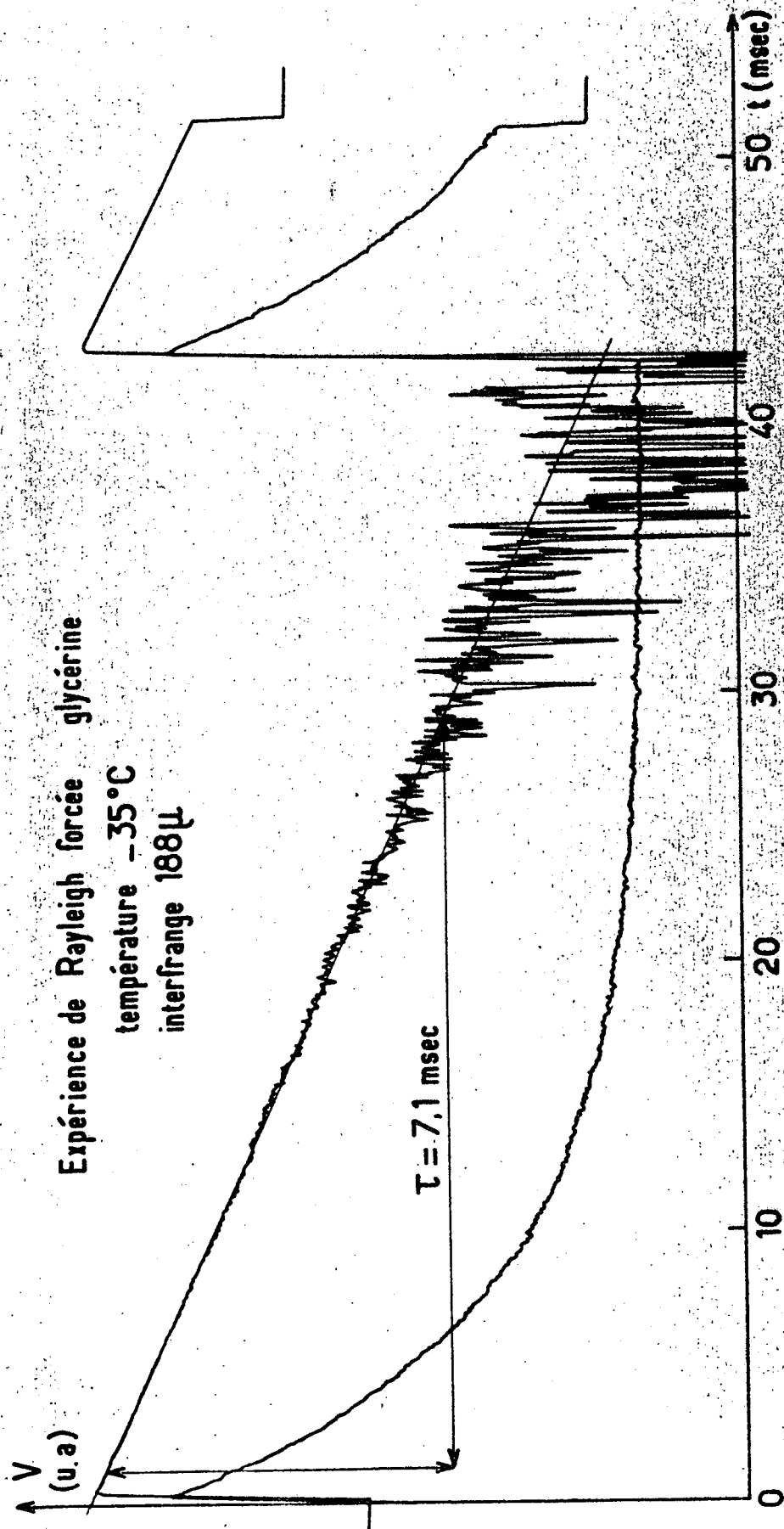


Figure III-15

Il est intéressant de remarquer que dans cette expérience le taux d'hétérodyne peut facilement être ajusté ; en effet il suffit de changer la puissance du laser de chauffage pour faire varier l'importance de la perturbation et donc l'intensité de la lumière diffusée (celle de l'oscillateur local restant constante). Après avoir décrit le montage optique de détection étudions le traitement du signal détecté par le photomultiplicateur.

Traitement du signal :

L'intensité étant importante nous avons choisi de travailler en analogique. La résistance de charge du photomultiplicateur est choisie de telle sorte que la constante de temps obtenue soit plus courte que l'intervalle d'échantillonnage. Le signal est envoyé sur un oscilloscope qui sert d'amplificateur analogique et dont le balayage est commandé par l'impulsion de chauffage. Le signal obtenu après amplification est envoyé dans un moyenneur construit dans notre laboratoire dont le plus petit temps d'échantillonnage est 20 μ sec et qui possède 1024 canaux. Un faible nombre de passages (de l'ordre de 1000) est suffisant pour obtenir un excellent rapport signal sur bruit. La courbe obtenue peut être enregistrée soit de manière digitale sur bande perforée que l'on peut relire à l'ordinateur PDP 15 du laboratoire, soit de manière analogique sur un oscilloscope ou sur un enregistreur.

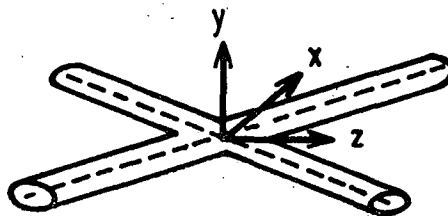
Comme nous avons été amené à étudier un grand nombre de courbes exponentielles, nous avons mis au point une méthode automatique de dépouillement. Le signal qui sort du moyenneur possède une dépendance en temps de la forme : $\alpha e^{-t/\tau} + \beta$. Pour déterminer rapidement τ nous envoyons ce signal dans un amplificateur logarithmique de seuil ajustable, de manière à obtenir un signal linéaire en fonction du temps que l'on envoie sur un enregistreur. La figure III-15 montre un exemple typique d'une courbe et du signal correspondant observé à la sortie de l'amplificateur logarithmique. Après étalonnage du système, on déduit immédiatement de la pente de la droite la constante de temps de l'exponentielle.

Cette méthode expérimentale nous permet donc d'analyser l'évolution temporelle de la densité à la suite d'une perturbation de la température réalisée selon la méthode décrite précédemment (a). Nous pouvons ainsi étudier la lumière diffusée en Rayleigh forcée pour des interférences comprises entre 20 μ et 200 μ (soit des vecteurs d'onde compris entre 3×10^5 et 3×10^4 m^{-1}). Avant de passer à la présentation des résultats il nous paraît intéressant d'évaluer

l'influence du nombre fini de franges sur la dépendance temporelle du signal.

c) Influence de l'épaisseur finie du réseau sur la dépendance temporelle du signal.

En diffusion Rayleigh forcée le réseau étudié induit de l'extérieur n'est pas parfait, en particulier il comporte un nombre fini de plans ce qui dans le cas d'un mode diffusif peut modifier la dépendance temporelle du signal. Nous supposons que les faisceaux de chauffage ont une répartition gaussienne et nous étudierons la figure d'interférence seulement dans le plan où les deux faisceaux se croisent (plan $z=0$ de la figure ci-dessous, l'axe des faisceaux appartenant au plan $y=0$). En toute rigueur la géométrie du réseau est beaucoup plus complexe [81] puisque dans chaque plan $z = Cte$ (perpendiculaire au plan du réseau $x = Cte$) les faisceaux se recouvrent plus ou moins et donnent une figure d'interférence différente.



Avec les notations de la figure ci-dessus nous prendrons donc un champ électrique de la forme :

$$E \propto E_0 e^{-\frac{x^2 + y^2}{w^2} + ik_r x}$$

où w représente la dimension transverse des faisceaux et k_r le vecteur d'onde principal du réseau.

Par transformation de Fourier nous aurons :

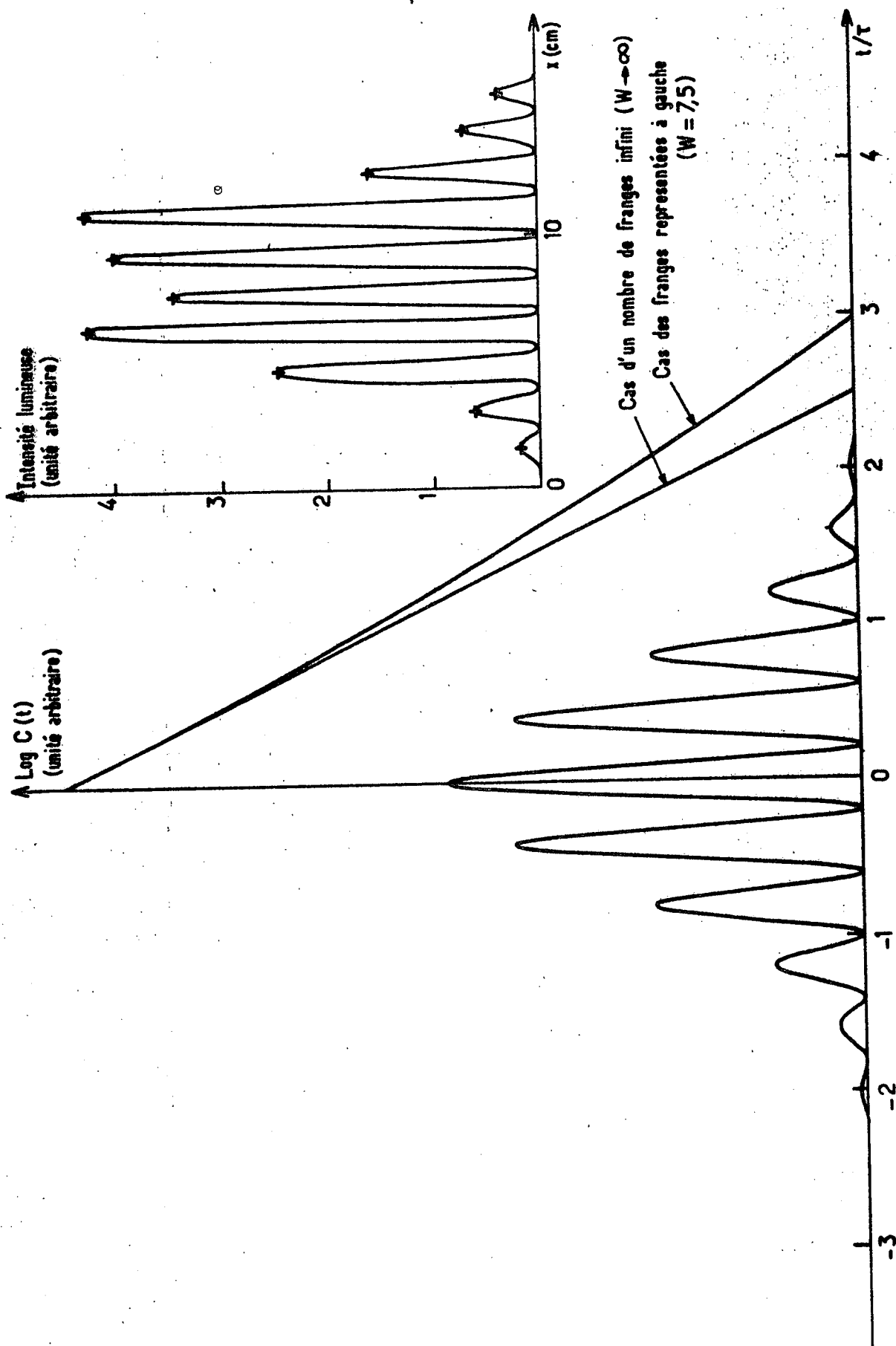


Figure III- 16 : Etude de l'influence du nombre fini de franges sur la dépendance temporelle du signal

$$E \propto E_0 T w^2 \exp \left[-\frac{w^2}{4} (k_r - k_x)^2 + k_y^2 \right]$$

La diffusion sera maximale pour :

$$k_x = k_r \quad \text{et} \quad k_y = 0$$

Chaque composante de Fourier du réseau contribue (dans le cas d'un mode diffusif caractérisé par le coefficient D) au signal par le terme $e^{-Dk^2 t}$.

Nous aurons donc l'expression suivante :

$$C(t) \propto E_0 \pi w^2 \iint \exp \left[-\frac{w^2}{4} (k_r^2 - 2k_r k_x + k_x^2 + k_y^2) - Dt (k_x^2 + k_y^2) \right] dk_x dk_y$$

d'où après intégration :

$$C(t) \propto E_0 \frac{\pi w^2}{\frac{w^2}{4} + Dt} \exp \left[-\frac{w^2 k_r^2}{4} + \frac{w^4 k^2}{16} \frac{1}{\frac{w^2}{4} + Dt} \right]$$

Dans le cas limite d'un nombre de plans infini $w \rightarrow \infty$ $C(t)$ a la valeur habituelle

$$C(t) \propto E_0 \pi^2 e^{-Dk_r^2 t}$$

Nous avons représenté à la figure III-16 le système de franges pour $w = 7,5$ (soit environ 5 franges) et le logarithme du signal prédit dans ce cas et dans le cas d'un réseau infini en fonction de $Dk_r^2 t$ noté t/τ . Notons que lorsque t est plus petit que τ les deux courbes sont quasiment confondues (ceci est lié au fait que le réseau étudié ne fait pas intervenir de vecteur d'onde plus grand que k_r). L'erreur sur la mesure de la constante de temps, compte tenu de notre méthode de dépouillement des courbes, est tout à fait négligeable (inférieure à 1%). Nous avons aussi tracé sur la figure III-16 un exemple de système de franges obtenu pour un interfrange $i = 239 \mu$ parmi les plus grands que nous ayons utilisés (le grandissement vaut 65,5).

Remarquons avant de conclure que nous n'avons tenu compte dans ce calcul que de l'aspect géométrique du réseau. En pratique lorsqu'on recueille la lumière diffusée dans un angle solide donné chaque composante de Fourier n'a pas le même poids (car l'efficacité de la diffraction n'est vraiment importante

que lorsque la condition de Bragg est réalisée). Il s'ensuit que la correction calculée ci-dessus majore considérablement la correction réelle et nous pouvons conclure que l'influence du nombre fini de franges est tout à fait négligeable.

2) Analyse des résultats expérimentaux obtenus en diffusion Rayleigh forcée.

Cette expérience a été construite dans le but d'étudier le mode de diffusion de la chaleur de part et d'autre de la zone de couplage. Les vecteurs d'onde accessibles étant de l'ordre de 10^4 m^{-1} le temps caractéristique de l'expérience est 1 msec et le croisement aura lieu vers -60°C . Rappelons que dans l'étude au Fabry-Pérot (vecteur d'onde $\sim 2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ et temps caractéristique $\sim 10^{-7} \text{ sec}$) le croisement avait lieu vers $+10^\circ\text{C}$ et dans l'étude au corrélateur (vecteur d'onde $\sim 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et temps caractéristique $\sim 10^{-4} \text{ sec}$) vers -50°C .

Cette expérience nous a permis d'obtenir un grand nombre d'informations que nous allons étudier successivement.

- Tout d'abord nous avons mesuré le temps Rayleigh en fonction de la température. Nous avons ainsi déterminé sa valeur de part et d'autre de la zone de couplage $\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty}$ (soit dans ce modèle hydrodynamique phénoménologique $1,075 \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_\infty / \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_0$). En outre dans cette étude nous avons obtenu un certain nombre de résultats sur la zone de couplage.

- Nous avons ensuite déterminé le rapport des contributions des modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur de part et d'autre du couplage : $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$ et $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^\infty$

- Enfin nous avons fait l'étude détaillée d'un certain nombre d'enregistrements obtenus dans la zone de couplage.

a) Variation du temps de diffusion de la chaleur en fonction de la température.

Le croisement ayant lieu vers -60°C nous avons étudié la variation du temps Rayleigh entre $+20^\circ\text{C}$ et -85°C .

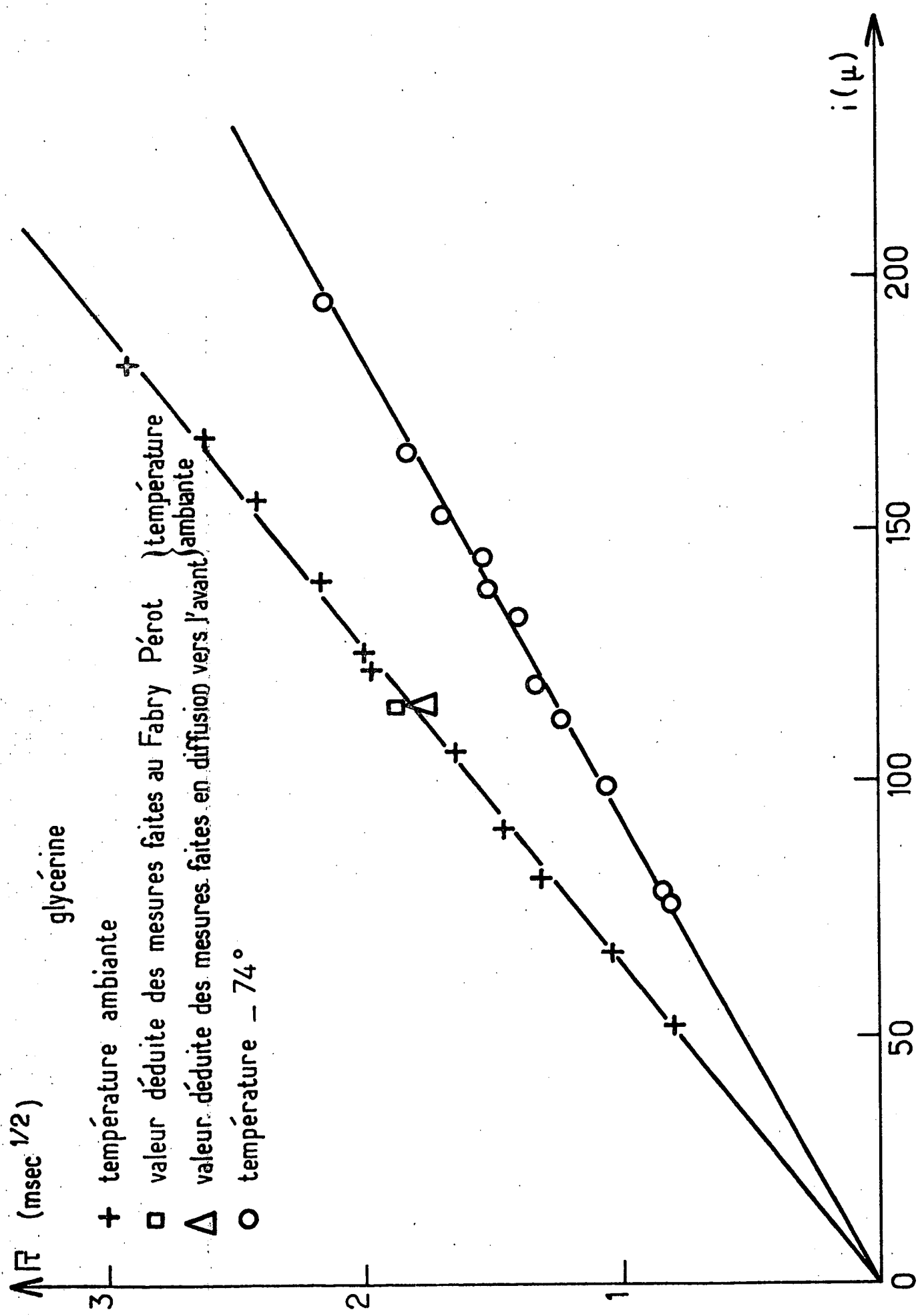


Fig. III-17 Diffusion Rayleigh forcée - Variation du temps Rayleigh en fonction de l'interfrange

- Etudions d'abord les résultats obtenus en dehors de la zone de couplage.

La figure III-15 représente un enregistrement typique obtenu à -35°C pour un interfrange de 188μ . Afin d'améliorer la précision des résultats pour chaque température nous avons mesuré le temps de relaxation pour plusieurs interfranges, c'est-à-dire pour plusieurs pas du réseau de chauffage. La figure III-17 représente la racine carrée de la constante de temps en fonction de l'interfrange i à la température ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) et à -74°C . Soulignons que la variation en $1/k^2$ du temps Rayleigh est très bien vérifiée ($1/k$ proportionnel à i).

Nous avons aussi reporté sur la figure III-17 les valeurs du temps de diffusion de la chaleur (à la température ambiante) déduites des expériences faites au Fabry-Pérot (diffusion à 90°) et au corrélateur (diffusion vers l'avant). L'accord observé entre ces trois déterminations est très bon et correspond à une valeur de $\frac{\rho_0 C_p}{\lambda}$ égale à $0,97 \times 10^3 \text{ sec/cm}^2$.

Nous voyons sur cette figure que la diffusivité thermique varie considérablement entre la température ambiante et -74°C qui sont situées de part et d'autre de la zone de couplage. Pour pouvoir séparer la partie correspondant à la variation usuelle (lente) de la diffusivité thermique et la partie propre à la relaxation nous avons construit le même type de diagramme pour une dizaine de températures intermédiaires. Ceci nous a conduit à analyser un certain nombre d'enregistrements obtenus dans la zone de couplage.

- Etudions maintenant le type de dépouillement préliminaire que nous avons fait dans la zone de couplage.

Les enregistrements présentent une dépendance temporelle complexe puisqu'interviennent simultanément le mode Rayleigh décroissant et les modes internes qui contribuent à l'augmentation du signal. Nous avons utilisé un critère de temps apparent en assimilant la partie décroissante de la dépendance temporelle à une exponentielle comme le montre la figure ci-après III-18. Nous avons reporté à la figure III-19 pour différentes températures la variation du temps apparent en fonction de l'interfrange. Dans la zone de couplage nous observons d'une part que pour une température donnée (par exemple -62°C) la loi en $1/k^2$ n'est plus satisfaite, d'autre part que pour un interfrange donné le temps observé, lorsque la température diminue, commence par décroître faiblement puis augmente de plus d'un facteur 2 puis diminue vers les zones corres-

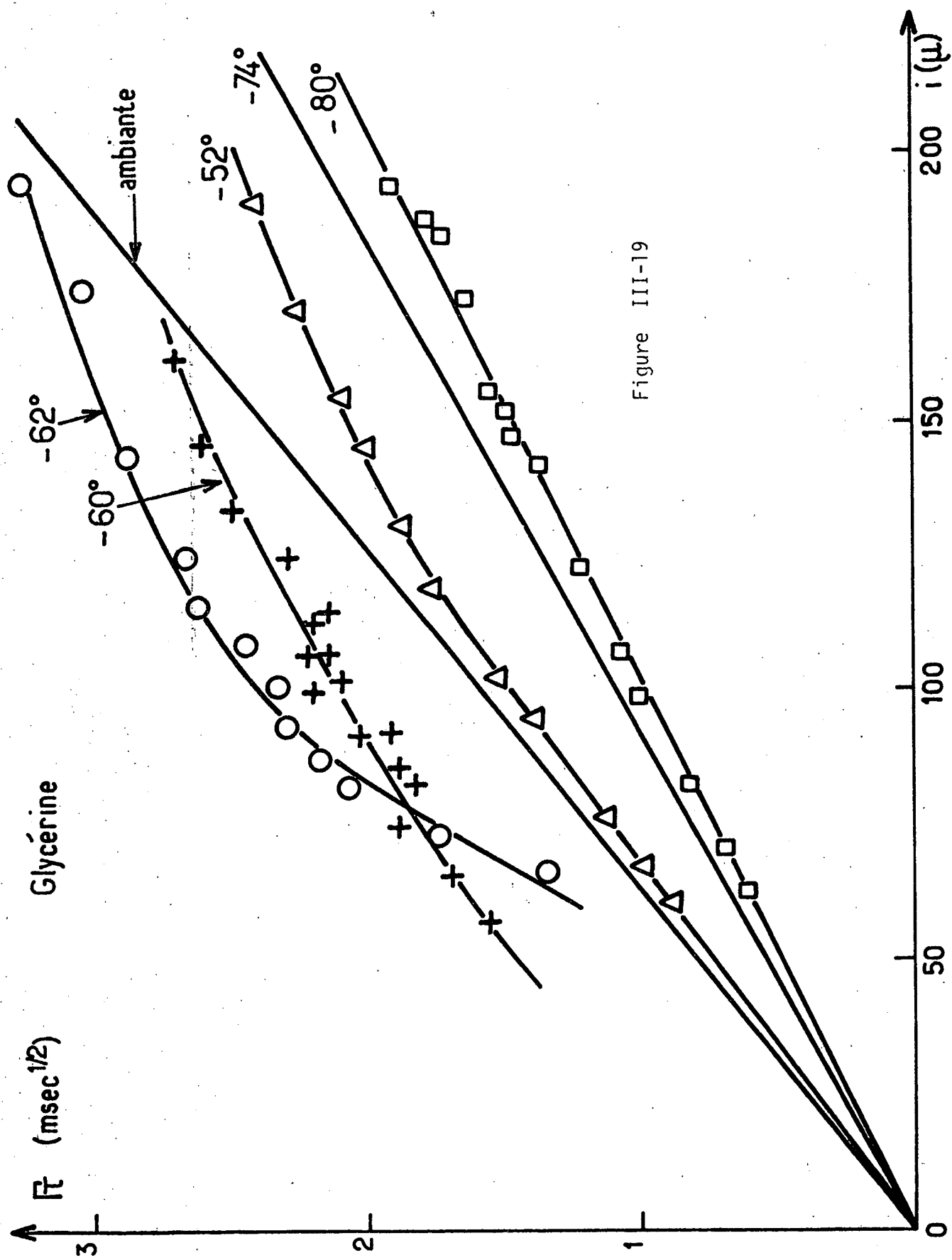


Figure III-19

Variation du temps Rayleigh apparent en fonction de l'interfrange pour diverses températures

pendant à des valeurs hors du couplage (*).

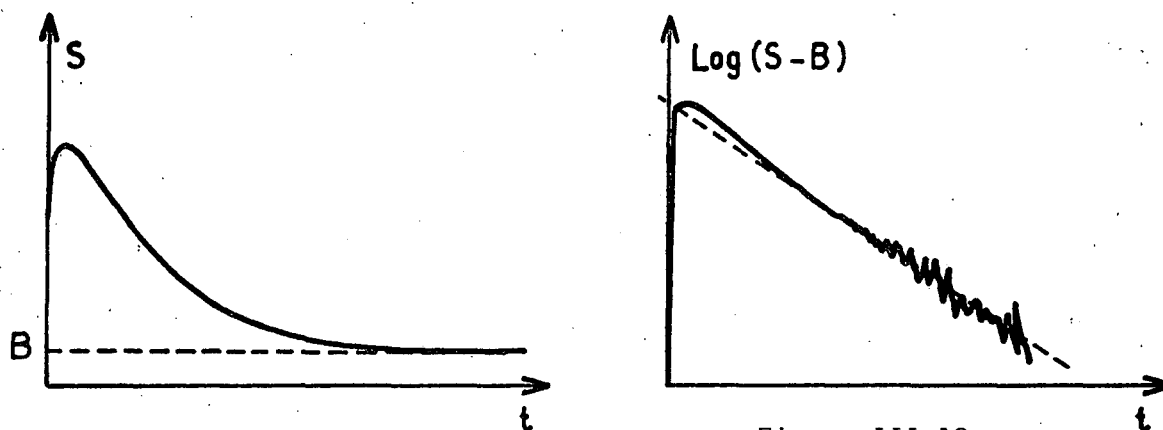


Figure III-18

En particulier remarquons que la zone de vecteurs d'onde accessibles est suffisante pour constater un léger décalage de la température de croisement suivant l'interfrange étudié. Le type de dépouillement sommaire adopté ici ne nous permet pas d'obtenir plus de renseignements sur la zone de couplage.

- En regroupant l'ensemble des résultats nous pouvons déterminer la variation du temps Rayleigh lors du couplage.

La figure III-20 représente la variation du temps Rayleigh (**) en fonction de la température pour deux interfranges valant 120μ et 70μ .

(*) En reprenant les notations de la partie II l'étude de ce type de variation en fonction de l'interfrange ou de la température correspond à l'examen de plusieurs valeurs du paramètre XY (égal à $(\frac{\lambda}{c_p})_0 \frac{k^2}{\rho_0} \tau_1$) des modèles à N temps.

(**) Dans la zone de couplage le temps reporté correspond à la valeur apparente.

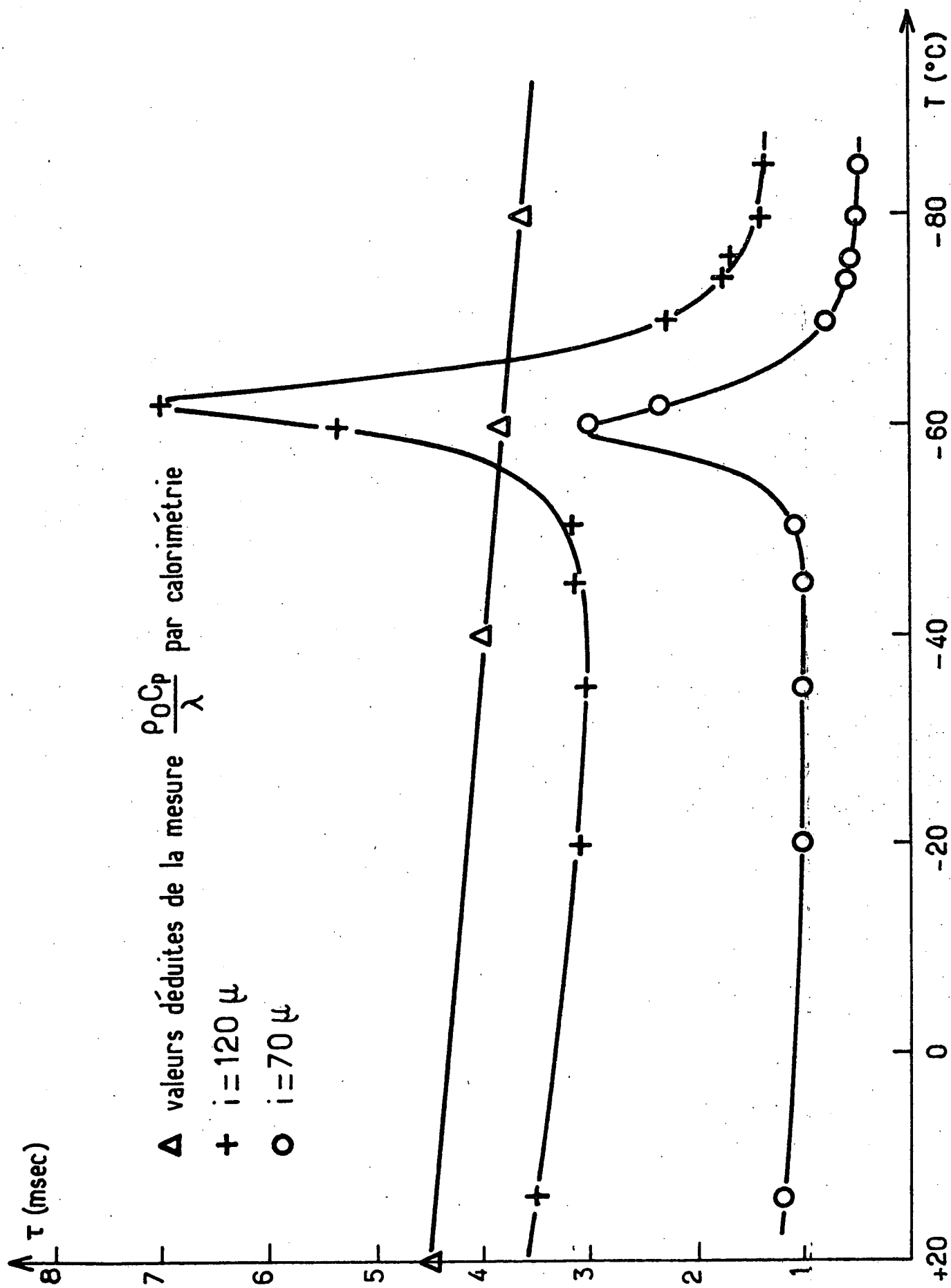


Figure III-20

Ceci nous permet de séparer la partie variation usuelle en fonction de la température de la contribution de la relaxation. En fait la zone de couplage est si étendue (-40°C à -75°C) qu'en vue d'améliorer la précision des résultats , nous avons mesuré la variation de $\frac{\rho_0}{\lambda} C_p$ dans le même domaine de températures, loin de toute zone de couplage, par une expérience de calorimétrie qui sera présentée au paragraphe III E. Cette variation est représentée par les Δ .

Nous en déduisons le rapport des temps de diffusion de la chaleur observés de part et d'autre de la zone de couplage : $\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty}$ qui dans le modèle mixte est égal à $\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}}$ et dans le modèle hydrodynamique phénoménologique à $\left[\gamma - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} (\gamma - 1) \right] \left[\left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_\infty / \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_0 \right]$ (soit $1,075 \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_\infty / \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_0$)

Nous trouvons :

$$\frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = 1,75 \pm 0,08$$

Ce résultat est tout à fait compatible avec les expériences de calorimétrie faites au niveau de la "transition vitreuse" (cf I A). Compte tenu de la valeur du rapport $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty}$ ($1,1 \pm 0,3$) mesurée en diffusion spontanée de la lumière seul le modèle hydrodynamique phénoménologique permet d'interpréter ces résultats. Notons en particulier que la condition générale des modèles à 1 variable supplémentaire $\frac{\tau_M^0}{\tau_M^\infty} = \frac{\tau_R^\infty}{\tau_R^0}$ n'est pas satisfaite.

b) Etude des contributions relatives des modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur de part et d'autre de la zone de couplage.

Les quantités que nous voulons déterminer sont :

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^\infty$$

• Examinons d'abord le cas des basses températures , c'est-à-dire lorsque les temps de relaxation interne sont plus longs que le temps de diffusion de la chaleur. Pour des températures inférieures à celle correspondant à la

zone de croisement, nous avons trouvé que les enregistrements obtenus suivent une dépendance temporelle parfaitement exponentielle et que le temps mesuré est proportionnel au carré de l'interfrange (cf par exemple la courbe présentée à la figure III-19 pour $T = -80^\circ\text{C}$). Ceci montre que la contribution des modes de relaxation interne est négligeable et nous pouvons affirmer que :

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^\infty < 0,1$$

Le résultat de cette observation est en accord avec tous les modèles théoriques qui prédisent tous un rapport quasiment nul.

• Etudions maintenant le cas des hautes températures c'est-à-dire lorsque les temps de relaxation interne sont plus courts que le temps Rayleigh. Il est clair dans ce cas (la figure III-18 représente l'allure typique d'une courbe) que le rapport $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$ est négatif, cependant sa mesure précise est délicate pour plusieurs raisons.

D'abord lorsque l'on veut faire une étude précise des contributions dans une expérience de diffusion Rayleigh forcée il faut tenir compte de la durée finie de l'impulsion de chauffage. Dans les calculs théoriques de la partie II nous avons étudié la réponse du système à une perturbation infiniment courte. Dans nos expériences la durée de l'impulsion de chauffage de l'ordre de 20 μsec est supérieure à la période d'une onde sonore correspondant au vecteur d'onde étudié (de l'ordre de 10 nsec). Le signal observé $S_\Delta(t)$ est donné par la convolution (en temps) de la réponse à une perturbation infiniment courte $S_0(t)$ par l'impulsion de chauffage normalisée à 1 que nous noterons $\phi(t)$ ($\int_0^\infty \phi(t) dt = 1$). Pour les modes non-propagatifs que nous étudions ici $S_0(t)$ s'écrit :

$$S_0(t) = \sum_{i=1}^N A_i e^{-t/\tau_i}$$

Nous avons travaillé avec une impulsion de chauffage qui en bonne approximation peut être décrite par un créneau ; nous aurons alors :

$$\left\{ \begin{array}{ll} t < 0 & \phi(t) = 0 \\ 0 \leq t \leq \Delta & \phi(t) = \frac{1}{\Delta} \\ \Delta < t & \phi(t) = 0 \end{array} \right.$$

et l'expression du signal observé s'écrit :

$$S_{\Delta}(t) = \sum_{i=1}^N A_i \frac{\tau_i}{\Delta} (e^{\Delta/\tau_i} - 1) e^{-t/\tau_i}$$

Ce résultat montre que plus les temps sont courts plus leur contribution est amplifiée par l'impulsion de chauffage. En conséquence dans l'étude qui nous intéresse il nous sera difficile de déterminer la contribution des modes de relaxation interne qui possèdent une distribution de temps de relaxation faisant intervenir des temps très courts.

Nous avons en outre rencontré une autre difficulté due au fait que le domaine de temps accessible sur un enregistrement est assez faible. Comme nous voulons faire une étude des contributions relatives, il est important de connaître le fond continu c'est-à-dire l'amplitude du signal détecté après que le système est revenu à l'équilibre et par conséquent le temps d'échantillonnage θ doit être choisi de façon que le domaine de temps $1024 \times \theta$ (le moyeneur que nous avons utilisé ayant 1024 canaux) soit au moins 4 fois plus grand que le temps Rayleigh. Pour étudier les modes internes lorsque le temps le plus long de la distribution est dix fois plus court que le temps Rayleigh il ne reste qu'une vingtaine de canaux ce qui, compte tenu de l'impulsion de chauffage et de la distribution de temps de relaxation, est très juste (*).

Pour différentes températures nous avons déterminé le rapport changé de signe de l'amplitude de la contribution négative du signal y à l'amplitude maximale du signal au dessus du fond continu h (voir figure III-21 a). Si l'interfrange devient de plus en plus grand le temps Rayleigh devient de plus en plus long et le rapport considéré $(-y/h)$ tend vers la quantité

(*) Pour l'étude détaillée de la zone de couplage que nous présenterons plus loin nous avons résolu cette difficulté en faisant, comme en autocorrélation, des raccordements de courbes. Une autre solution que nous avons mise au point plus récemment est l'installation sur le moyeneur d'une échelle de temps "accordéon" ce qui signifie que l'intervalle de temps entre les différents canaux n'est pas toujours le même et peut être choisi par l'expérimentateur.

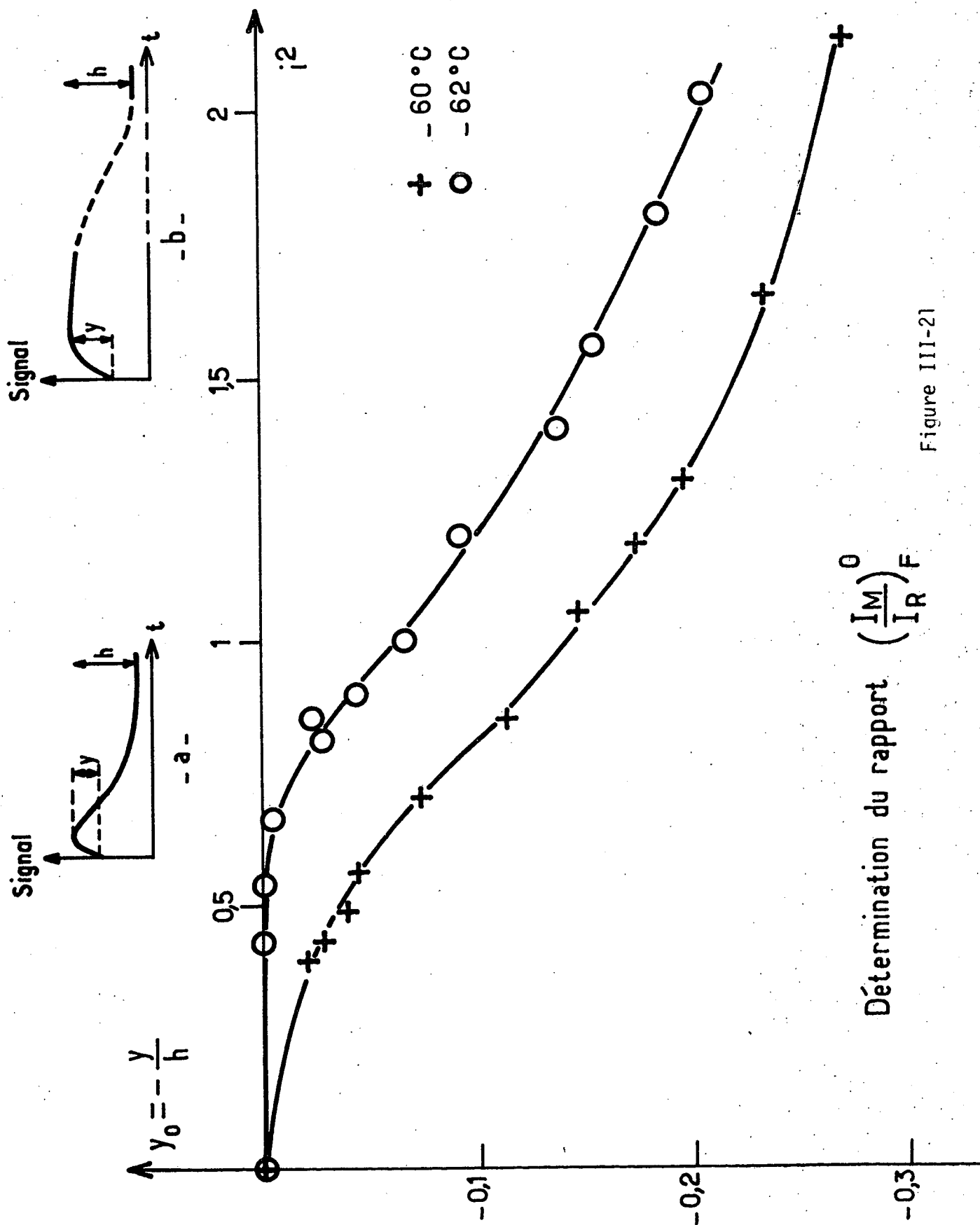


Figure III-21

$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$ (cf figure III-21 b) si la durée de l'impulsion de chauffage est négligeable.

Nous avons représenté sur la figure III-21 le rapport $-y/h$ (noté y_0) en fonction du carré de l'interfrange (c'est-à-dire d'une quantité proportionnelle au temps Rayleigh) pour deux températures -60°C et -62°C .

La première constatation que nous pouvons faire est que ces courbes passent par l'origine. Lorsque l'interfrange tend vers 0 le temps Rayleigh tend vers 0 et donc devient plus court que les temps de relaxation interne. Dans ce cas, comme nous l'avons vu précédemment, la contribution des modes internes est négligeable et il est normal de trouver y_0 nul.

Le deuxième point est que les valeurs trouvées à -62°C sont systématiquement supérieures à celles observées à -60°C . Nous pensons que ceci est dû au fait que les temps de relaxation internes étant plus longs il faudra faire intervenir des interfranges encore plus grands pour trouver la limite $\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0$. De cette étude, et après une estimation de l'influence de la durée de l'impulsion de chauffage sur les temps intervenant à $-60^\circ\text{C}^{(*)}$, nous déduisons que :

$$\left(\frac{I_M}{I_R} \right)_F^0 < -0,3$$

Cette quantité, comme nous l'avons vu dans la partie II C, permet de tester très certainement les différentes théories. La valeur trouvée est compatible avec le modèle mixte dans le cas où le rapport C_{p_0}/C_{p_∞} est inférieur à 1,3

(*) A -60°C le temps moyen est d'environ 1 msec. En utilisant la distribution de cinq temps de relaxation, établie dans le modèle hydrodynamique phénoménologique (cf paragraphe II D 2), calibrée pour un temps moyen de 1 msec, nous avons trouvé qu'une impulsion de chauffage de 20 μsec induit une variation de seulement 5% de la somme des amplitudes.

(pour une dispersion du son égale à $C_0^2 / C_\infty^2 = 0,5$) ainsi qu'avec le modèle hydrodynamique phénoménologique.

Compte tenu des résultats établis précédemment la valeur $(\frac{I_M}{I_R})_F^0$ observée confirme la validité de la théorie hydrodynamique phénoménologique.

c) Etude de la zone de couplage.

La méthode de diffusion Rayleigh forcée permet d'obtenir des enregistrements sans distorsion et très peu bruyants. Il nous a donc semblé que cette expérience était, parmi toutes celles que nous avons faites, la mieux adaptée à l'étude de la zone de couplage. Il n'est alors plus possible d'analyser les résultats par la simple somme du mode Rayleigh et des modes de relaxation interne. En effet les différents modes propres du fluide sont dans ce cas mélangés et seule la comparaison directe avec les prédictions des modèles théoriques a un sens.

■ Décrivons d'abord comment nous avons analysé nos enregistrements.

Compte tenu des résultats établis précédemment nous avons choisi de dépouiller nos courbes avec le modèle hydrodynamique phénoménologique à N temps présenté au paragraphe II D 2. Nous avons imposé la dispersion de la vitesse du son :

$C_0^2 / C_\infty^2 = 0,5$, la variation de la diffusivité thermique $(\lambda / Cp)_\infty / (\lambda / Cp)_0 = 1,6$ et le rapport entre le temps le plus long de la distribution intervenant dans la viscosité et le temps de relaxation de la diffusivité thermique :

$\tau_1 / \tau_\lambda = 3$. Pour chaque valeur du paramètre XY (égal à $a_0 \tau_1$ où a_0 représente $(\lambda / Cp)_0 \cdot k^2 / \rho_0$) nous avons calculé les 7 racines de l'équation de dispersion et les contributions correspondantes à la lumière diffusée en Rayleigh forcée. Connaissant ces grandeurs nous avons dépouillé nos enregistrements de la manière suivante .

• Dans un premier temps on choisit une courbe correspondant plutôt à la limite de la zone de couplage, par exemple la courbe A de la figure III-22, et on la compare à la forme suivante : (*)

$$A \sum_{i=1}^6 I_i e^{-t/\alpha \tau_i} + B$$

(*) Avant de comparer nous faisons d'abord la convolution de cette expression par la fonction qui caractérise la forme de l'impulsion de chauffage (cf b).

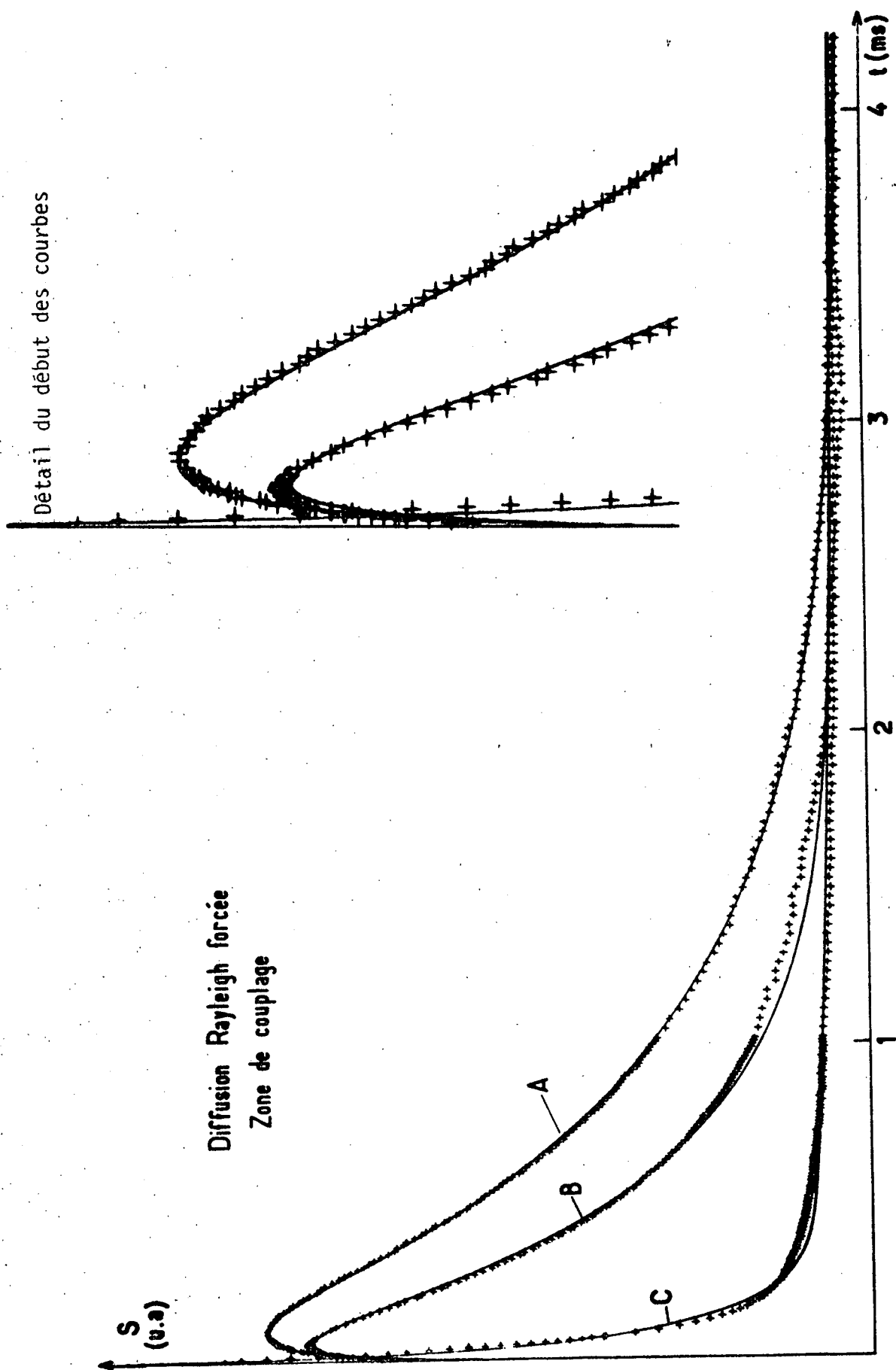


Figure III-22

où I_j et τ_j sont les contributions et les constantes de temps calculées précédemment pour chaque valeur de XY,

α est un paramètre caractéristique du fluide provenant du fait que, dans nos calculs sur ordinateur, nous avons standardisé les équations de manière à ne faire intervenir que des valeurs relatives comme C_0^2 / C_∞^2 ou XY (et non par exemple $(\lambda / Cp)_0 k^2 / \rho_0$),

A et B représentent l'amplitude et le fond continu qui dépendent des conditions expérimentales : chauffage, taux d'hétérodyne....; nous les avons ajustés en minimisant la somme des carrés des différences.

Plusieurs essais nous ont permis de déterminer la valeur du paramètre XY caractéristique de la courbe choisie et la quantité α . Dans le calcul nous n'avons retenu que 6 temps en excluant le mode correspondant à la relaxation de λ / Cp . Ceci n'est pas très important ici car, la courbe ayant été choisie un peu en dehors de la zone de couplage, ce mode a une contribution négligeable. Nous constatons d'ailleurs sur la figure III-22 que l'accord entre les points expérimentaux (+) et la courbe théorique (trait plein) est très bon. Notons que ces courbes ont été obtenues par raccordement de deux enregistrements correspondant à des intervalles d'échantillonnage de 10 et 50 μsec et que seulement 1 point sur 10 en général a été représenté. La valeur de XY trouvée pour la courbe A est $0,13 \pm 0,01$ et la valeur de $\alpha = 0,85 \pm 0,01$ correspond bien à ce que l'on aurait pu prédire connaissant l'interfrange (170μ), la température ($-63,4^\circ\text{C}$) et le rapport $\rho_0 (Cp/\lambda)_0$ à cette température ($0,87 \cdot 10^3 \text{sec/cm}^2$)

• Dans une deuxième étape nous étudions une série de courbes obtenues dans d'autres conditions expérimentales et nous les analysons en imposant le paramètre XY déterminé à partir de sa valeur correspondant à la courbe de référence et à partir des variations de l'interfrange et de la température, et en imposant aussi la quantité α caractéristique du fluide.

La courbe B a été obtenue à la même température pour un interfrange de 139μ ; nous l'avons donc comparée (courbe en trait plein) à la prédiction théorique correspondant à la valeur $XY = 0,19$ (avec la même valeur de α). La courbe C a été prise à une autre température ($-66,2^\circ\text{C}$) pour un interfrange de 64μ . En utilisant notre courbe donnant $\bar{\tau}$ en fonction de T_0 (figure I-1) nous pouvons calculer la variation relative de τ_1 entre $-63,4^\circ\text{C}$ et $-66,2^\circ\text{C}$ et en déduire la valeur du paramètre XY correspondant aux conditions dans lesquelles a été obtenue la courbe C : $XY = 2,1$ soit une variation d'un facteur 20 par rapport à la courbe A. La figure III-22 montre que l'accord obtenu entre les points expérimentaux (+) et les prédictions théoriques (en excluant comme précédemment le temps correspondant à la relaxation de la diffusivité thermique) est relativement satisfaisant compte tenu des problèmes posés par ce type de dépouillement.

■ Examinons ici les difficultés que présente l'analyse des résultats obtenus dans la zone de couplage. Les problèmes sont plus théoriques qu'expérimentaux.

● Le plus important est le choix de la valeur du rapport entre le temps caractéristique de la diffusivité thermique et le temps le plus long de la distribution de la viscosité. En effet ni la diffusion de la lumière spontanée ni la diffusion Rayleigh forcée ni même comme nous le verrons plus loin la quasicolorimétrie (étude de l'évolution de la température à la suite d'une perturbation de la température) ne permettent d'étudier le mode M_λ loin de toute zone de couplage, sa contribution étant toujours négligeable. Il s'ensuit que nous ne savons pas mesurer le rapport τ_λ / τ_1 et d'ailleurs il n'est même pas évident que cette relaxation puisse être caractérisée par un seul temps. Pour cela nous avons dans nos dépouillements imposé une contribution nulle au temps qui nous a paru le mieux correspondre au mode M_λ . Notons cependant que dans le cas où l'on est tout à fait dans la zone de couplage, ce choix est approximatif car les modes sont mélangés. Nous avons aussi construit des courbes théoriques en tenant compte de la contribution de tous les temps. L'écart observé, situé sur une partie plus importante de la courbe, est plus grand, ce qui semble signifier que la valeur $\tau_\lambda / \tau_1 = 0,33$ n'est pas bonne. Cependant d'autres facteurs peuvent intervenir dans l'écart entre les prédictions théoriques et nos résultats.

• Dans les calculs théoriques nous avons remplacé la distribution usuelle de Cole et Davidson par une série de cinq temps. Il est possible que cette description, très satisfaisante loin de la zone de couplage, ne soit pas suffisante ici. Par exemple comme nous l'avons vu à la partie II (cf figure II-10) la distance entre les différents temps est très grande devant la zone de couplage ; ceci ne correspond peut être pas du tout à la réalité physique. En fait seule une meilleure compréhension de l'origine microscopique de la distribution de temps et de la façon dont elle intervient dans les modes hydrodynamiques du fluide permettrait de résoudre cette question.

• La dernière difficulté que nous avons rencontrée est d'ordre pratique. En effet dans les dépouillements que nous avons faits (par exemple le dépouillement présenté à la figure III-22), les calculs qui interviennent entre le choix des paramètres du problème C_0^2/C_∞^2 , $(\lambda/Cp)_\infty / (\lambda/Cp)_0$, τ_1/τ_λ , γ etc...., sont très importants et il n'est pas facile de faire varier les valeurs choisies pour ces diverses grandeurs. Ainsi nous avons dans notre étude choisi $C_0^2/C_\infty^2 = 0,5$ ce qui correspond à la valeur obtenue par ultrasons entre 0° et 100°C. La zone de couplage se situe dans cette expérience à environ -60°C et il n'est alors pas possible de mesurer directement la dispersion du son. Une variation de 10% serait tout à fait plausible et pourrait un peu modifier les prédictions théoriques de la zone de couplage.

L'écart observé entre les courbes expérimentales et les prédictions théoriques peut avoir plusieurs origines. Il nous semble cependant que le problème le plus important à résoudre est celui de la dépendance temporelle de la relaxation de λ/Cp et du rapport τ_1/τ_λ ce qui nécessite d'imaginer et de réaliser une expérience dans laquelle la contribution de ce mode n'est pas négligeable.

Malgré les difficultés rencontrées dans l'analyse des résultats nous voyons que, même pour une exploration importante de la zone de couplage, l'accord obtenu entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques est tout à fait honorable. Ceci confirme la validité du modèle hydrodynamique phénoménologique et nous permet de conclure à l'existence d'un mode propre du fluide (supplémentaire par rapport à la théorie de l'élasticité) caractéristique de la relaxation de la diffusivité thermique.

d) Conclusion :

Cette expérience de diffusion Rayleigh forcée nous a fourni un

grand nombre d'informations grâce d'une part au très vaste domaine expérimental accessible (en faisant varier le vecteur d'onde et la température) et d'autre part à la qualité des enregistrements réalisés. Cette méthode nous a permis de compléter les résultats obtenus en diffusion de la lumière spontanée en particulier par l'étude de la diffusion de la chaleur à basse température.

En diffusion Rayleigh forcée nous avons d'une part mesuré le rapport des temps Rayleigh (pour un même vecteur d'onde) de part et d'autre de la zone de couplage :

$$\tau_R^0 / \tau_R^\infty = 1,75 \pm 0,08$$

(soit si l'on estime à 5% l'erreur sur γ et à 10% l'erreur sur C_0^2/C_∞^2)

$$\left(\frac{\lambda}{C_p}\right)_0 / \left(\frac{\lambda}{C_p}\right)_\infty = \frac{1}{\gamma - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}(\gamma-1)} \quad \frac{\tau_R^0}{\tau_R^\infty} = 1,62 \pm 0,13$$

et d'autre part estimé les rapports des contributions des modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur :

$$\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^0 < -0,3$$

$$\left(\frac{I_M}{I_R}\right)_F^\infty < 0,1$$

En outre nous avons analysé un certain nombre d'enregistrements obtenus dans la zone de couplage.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux nous permet de conclure à la validité du modèle hydrodynamique phénoménologique. Avant d'achever cette présentation expérimentale nous allons décrire l'expérience de calorimétrie que nous avons mise au point pour étudier l'influence de l'iode dans nos échantillons et mesurer la variation de $\rho_0 C_p / \lambda$ en fonction de la température.

E - Calorimétrie

1) Présentation de l'expérience.

En diffusion Rayleigh forcée, pour pouvoir étudier le rapport des temps du mode de diffusion de la chaleur de part et d'autre de la zone

de couplage, nous avons été amené à faire varier la température entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -85°C . La variation du temps de diffusion de la chaleur n'est pas très importante. Cependant pour améliorer la précision des résultats il nous a paru intéressant de la mesurer simultanément dans la même zone de température loin de toute zone de couplage. C'est en partie dans ce but que nous avons construit un montage de calorimétrie.

Le temps caractéristique de cette expérience est de l'ordre de 10 sec ; le temps de relaxation interne a cette valeur vers -90°C donc entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -85°C nous sommes loin de toute zone de couplage. Nous avons aussi pu mesurer le rapport des temps de diffusion de la chaleur de part et d'autre de la zone de croisement (à -85°C) et vérifier que la présence d'iode (pour les concentrations très faibles nécessaires pour colorer le milieu en diffusion Rayleigh forcée) ne modifie pas de manière notable les propriétés calorimétriques de la glycérine.

Le principe du montage est le suivant : la glycérine est contenue dans une cellule cylindrique. A l'instant initial nous imposons une brusque variation de température à la cellule et nous observons l'évolution de la température au centre de la glycérine. La différence de température entre le bord et le centre de la cellule va décroître avec un temps caractéristique qui dépend du diamètre de la cellule et de la valeur de $\rho_0 C_p / \lambda$ pour la glycérine. En répétant cette expérience pour plusieurs températures nous avons étudié la variation relative de $\rho_0 C_p / \lambda$ entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -115°C .

La cellule, de forme cylindrique, a une géométrie plus défavorable que le réseau en diffusion Rayleigh forcée. Dans le calcul de la variation de température il intervient un grand nombre de vecteurs d'onde et l'évolution temporelle caractéristique de la diffusion de la chaleur ne suit pas une loi exponentielle. En conséquence cette méthode ne permettra pas une étude aussi détaillée du phénomène. Cependant nous avons pu ainsi élargir le domaine de temps exploré et compléter l'expérience de diffusion Rayleigh forcée en mesurant $\rho_0 C_p / \lambda$ entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -85°C loin de toute zone de couplage et en étudiant l'influence de la présence d'iode.

Avant de passer à la description proprement dite du montage calorimétrique nous donnerons le calcul de la variation de la température en fonction du temps. Nous étudierons d'abord le cas d'un fluide simple (dont le comportement est complètement décrit par les équations de l'hydrodynamique usuelle), ensuite

nous donnerons une idée de ce qui se passe dans le cas d'un liquide possédant des propriétés relaxationnelles.

2) Calcul de la dépendance temporelle de la température .

a) Cas du fluide simple

Considérons un cylindre infini de température uniforme . A l'instant initial nous imposons une variation de température sur la surface du cylindre et nous mesurons la variation de température sur l'axe.

En coordonnées cylindriques l'équation de propagation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

$$\text{où } K = \frac{\lambda}{\rho_0 c_p}$$

Les conditions initiales sont :

♦ pour $t = 0$: $T(r)$ uniforme que nous prendrons nulle par commodité

♦ pour $t > 0$: $T(a, t) = T_0 \phi(t)$ où a est le rayon du cylindre

H.S. Carslaw et coauteur [82] donne pour $T(r, t)$ l'expression :

$$T(r, t) = \frac{2K}{a} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-K\alpha_n^2 t} \frac{\alpha_n J_0(r\alpha_n)}{J_1(a\alpha_n)} \int_0^t e^{K\alpha_n^2 x} \phi(x) dx$$

où J_0 et J_1 représentent les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1 et où les α_n ($n=1, \dots, \infty$) sont les zéros de l'équation :

$$J_0(a\alpha_n) = 0$$

Si $\phi(t)$ est une fonction d'Heaviside nous trouvons :

$$T(r, t) = T_0 \left(1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-K\alpha_n^2 t} \frac{J_0(r\alpha_n)}{\alpha_n J_1(a\alpha_n)} \right)$$

Appelons $\tilde{T}(t)$ la quantité que nous mesurons : $\tilde{T}(t)$ est égal à la différence de température entre la surface extérieure et l'axe du cylindre :

$$\tilde{T}(t) = T(a, t) - T(0, t)$$

$$\tilde{T}(t) = T_0 \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n J_1(a\alpha_n)} e^{-K\alpha_n^2 t}$$

Nous avons travaillé avec un cylindre de 0,5 cm de rayon. Quelques valeurs numériques correspondantes sont données dans le tableau suivant :

a_{α_n}	2,40	5,52	8,66	11,78	14,94
α_n^2	23,04	121,88	299,98	555,07	892,81
$J_1(a_{\alpha_n})$	0,52	- 0,34	0,27	-0,23	0,21

Les cinq premiers termes de $\tilde{T}(t)$ s'écriront donc :

$$\frac{\tilde{T}(t)}{T_0} = 1,60 e^{-23\lambda t} - 1,06 e^{-122\lambda t} + 0,86 e^{-300\lambda t} - 0,74 e^{-555\lambda t} + 0,64 e^{-893\lambda t}$$

Nous voyons que la série de termes ne converge que lentement. Les termes successifs correspondent à des constantes de temps de plus en plus courtes. Ceci rend compte du fait que le début de la courbe $\tilde{T}(t)$ n'a pas du tout un caractère exponentiel mais décroît très lentement.

En pratique nous n'avons pas maintenu la température sur le bord du cylindre rigoureusement constante. Pour rendre compte de nos expériences nous devons utiliser une fonction $\phi(t)$ de la forme :

$$\begin{aligned} \text{pour } t < 0 & \quad \phi(t) = 0 \\ \text{pour } t \geq 0 & \quad \phi(t) = e^{-t/u} \end{aligned}$$

où u est la constante de temps qui caractérise l'évolution de la température sur le bord du cylindre et qui dans notre cas, est très grande devant $1/\lambda_{\alpha_1}^2$. De la solution générale nous déduisons :

$$T(r,t) = \frac{2\lambda T_0}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n J_0(r\alpha_n)}{(\lambda_{\alpha_n}^2 - \frac{1}{u}) J_1(a\alpha_n)} (e^{-t/u} - e^{-\lambda_{\alpha_n}^2 t})$$

Et l'expression de $\tilde{T}(t)$ s'écrit :

$$\tilde{T}(t) = T_0 \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n J_1(a\alpha_n)} \frac{1}{1 - \frac{1}{u\lambda_{\alpha_n}^2}} (e^{-\lambda_{\alpha_n}^2 t} - \frac{1}{u\lambda_{\alpha_n}} e^{-t/u})$$

Si le rapport entre u et $1/K\alpha_1^2$ est supérieur à 10 nous voyons que :

♦ Les différents poids des termes de la série ne sont quasiment pas modifiés par rapport au cas d'une fonction d'Heaviside.

♦ Il existe pour les temps longs de l'ordre de u une inversion de la température qui décroît avec u et dont l'amplitude est très petite (de l'ordre de $1,6/uK$) par rapport à l'amplitude de la partie positive.

Nous verrons ci-après que les courbes expérimentales que nous avons obtenues sont tout à fait en accord avec ces prédictions.

b) Cas d'un fluide possédant des propriétés de relaxation

Dans ce cas le problème devient plus compliqué et les résultats dépendront de l'ordre de grandeur des temps de relaxation interne par rapport au temps caractéristique de diffusion de la chaleur. Si nous adoptons le modèle hydrodynamique phénoménologique (cf II A) le coefficient χ de l'équation de propagation de la chaleur dépend du temps. Les calculs développés dans le cas d'un fluide simple seront encore valables lorsque les temps de relaxation interne seront soit très courts soit très longs par rapport aux temps $1/K\alpha_n^2$ et u . Il suffit alors de remplacer χ par les valeurs $1/\rho_0 (\lambda/Cp)_0$ et $1/\rho_0 (\lambda/Cp)_\infty$.

Lorsque les temps internes deviennent de l'ordre de grandeur de $1/K\alpha_1^2$ nous sommes dans la zone de couplage et les expressions $\tilde{T}(t)$ écrites précédemment ne sont plus valables. Il intervient à la fois le mode de diffusion de la chaleur et les modes internes, et la dépendance temporelle de $\tilde{T}(t)$ est plus compliquée.

Nous pouvons justifier cette discussion qualitative en calculant (cf appendice IX) dans le modèle hydrodynamique phénoménologique l'évolution de la température à la suite d'une perturbation de la température pour un vecteur d'onde donné. D'une part ce calcul montre qu'il est correct de remplacer dans les cas limites χ par $1/\rho_0 (\lambda/Cp)_0$ et $1/\rho_0 (\lambda/Cp)_\infty$. (Notons que l'on obtiendrait dans le modèle mixte le même type de résultat) et d'autre part il est important de souligner que, sauf dans la zone de couplage où les modes sont mêlés, le mode M_λ (correspondant à la relaxation de la diffusivité thermique) a une contribution négligeable à l'évolution de la température. Ceci signifie que, même si l'on était capable de construire une

expérience ne faisant intervenir qu'un seul vecteur d'onde, la calorimétrie ne permettrait pas de mettre ce mode en évidence et de déterminer par exemple le rapport entre les temps caractéristiques des modes M_n et M_λ et ne permettrait pas non plus de dire si la dépendance temporelle de la diffusivité thermique possède ou non une distribution de temps de relaxation etc....

Dans le cas de l'expérience que nous avons faite la géométrie cylindrique fait intervenir un grand nombre de vecteurs d'onde et la forme du signal $\tilde{T}(t)$ est bien trop compliquée pour envisager d'en faire une étude détaillée dans la zone de couplage.

3) Description du montage expérimental

Ce montage étant très simple nous n'étudierons que rapidement les principaux éléments.

- La cellule contenant l'échantillon de glycérine est une cellule cylindrique en cuivre qui s'adapte par l'intermédiaire d'une pièce en laiton sur le cryostat que nous avons utilisé précédemment (décrit au paragraphe III 1 B). Le diamètre extérieur est de 1 cm et le diamètre intérieur (délimitant le volume de glycérine) de 0,5 cm. Ces dimensions ont été choisies de manière à assurer une capacité calorifique de la masse de cuivre grande devant celle de la masse de glycérine sans toutefois que l'ensemble possédât une trop grande capacité calorifique qui aurait fait que nous aurions eu du mal à chauffer en un temps très court.

- La mesure de la température a été faite de manière différentielle par deux thermocouples dont l'un était situé dans le cuivre le plus près possible de la glycérine et l'autre placé dans la glycérine sur l'axe du cylindre, environ au centre. Les deux thermocouples ont été placés dans le même plan perpendiculaire à l'axe, à mi hauteur du cylindre, en vue de minimiser les effets de bord.

Nous avons utilisé des thermocouples Chromel Alumel. Une variation de température de 1° induit une différence de potentiel de $40 \mu V$. Ces thermocouples Philips ont un diamètre de 1 mm et un temps de réponse de 100 msec donc très court devant les temps que nous mesurons. La mesure de la différence de température est faite à l'aide d'un microvoltmètre Keithley et d'un enregistreur $X(t)$.

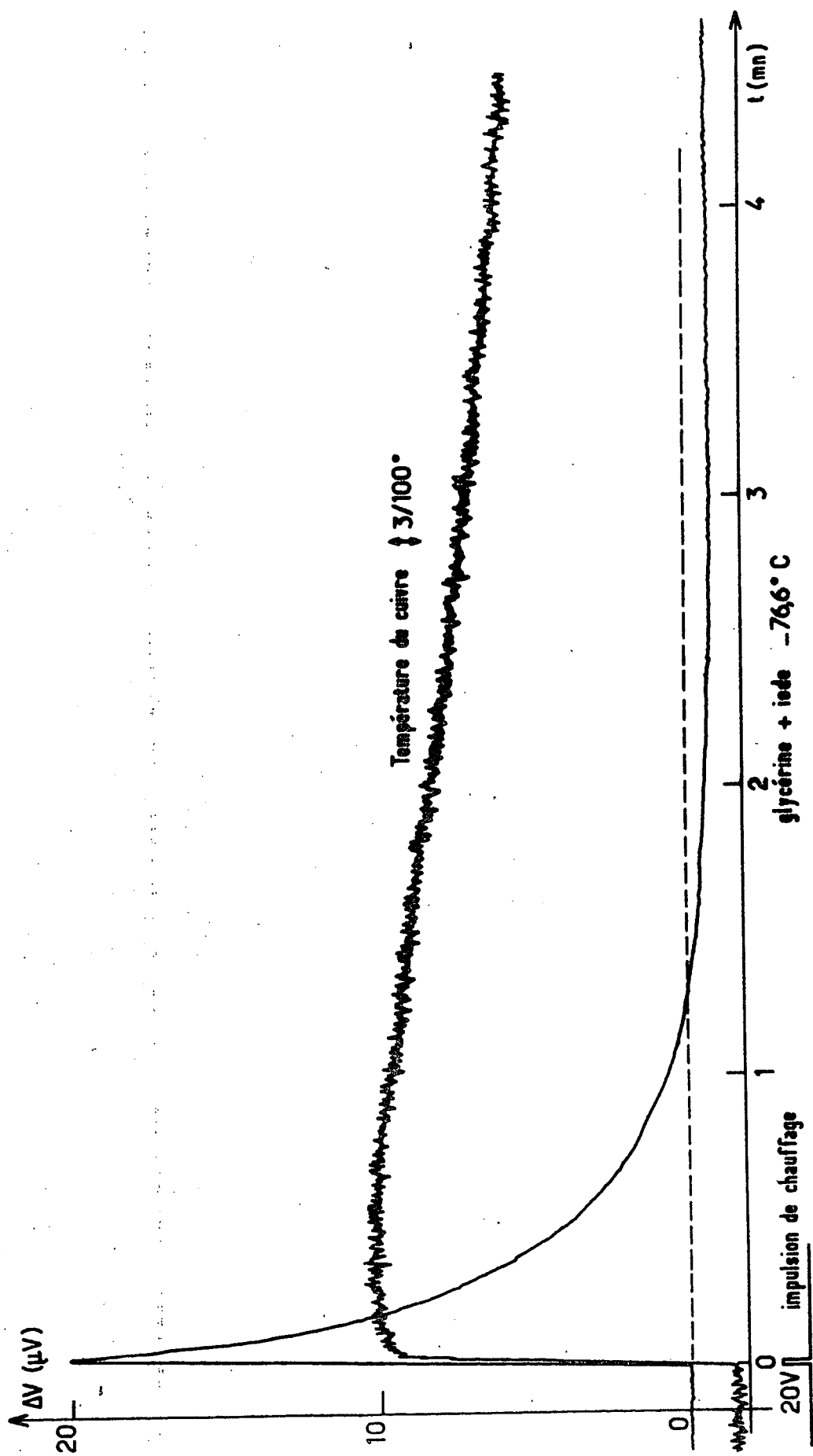


Figure III-23 : Expérience de calorimétrie

Les seules précautions à prendre sont d'assurer une bonne qualité de la masse électrique du système et de calorifuger les raccords électriques. Le rapport signal sur bruit ainsi obtenu est très bon. Un enregistrement typique est présenté sur la figure III-23.

- L'élévation de température du cuivre est réalisée par une impulsion de chauffage. Nous faisons circuler dans un fil thermocoax de $12\ \Omega$ de résistance un courant de 2 Ampères pendant un temps inférieur à 1 sec. La conduction de la chaleur dans le cuivre étant très rapide nous pouvons considérer qu'au bout de 1 ou 2 sec le cuivre a une température uniforme et nous pouvons alors étudier la diffusion de la chaleur dans la glycérine.

L'amplitude des perturbations est faible, de l'ordre de $0,1^\circ\text{C}$ à 1°C , et nous avons contrôlé en permanence la température du cuivre par l'intermédiaire d'une résistance de Nickel dont les variations sont mesurées dans un pont de Wheatstone par une détection synchrone. Nous avons reporté sur la figure III-23, en même temps que le signal, la température du cuivre et l'impulsion de chauffage.

- Le cryostat utilisé est celui décrit au paragraphe III A. La pièce de laiton intermédiaire a été ajustée de manière à assurer un très mauvais contact thermique entre le haut et le bas du dewar ce qui permet d'avoir quasiment un isolement de la cellule durant l'expérience. Nous avons choisi une constante de temps d'environ 30 minutes entre le haut et le bas du cryostat. Cependant le refroidissement du cuivre par conduction dans la pièce de laiton est visible comme le montre la figure III-23 et nous nous trouvons alors dans le cas du calcul présenté précédemment où la température du bord de la cellule possède une décroissance exponentielle caractérisée par une constante de temps très longue devant la diffusion de la chaleur dans le fluide étudié. Nous avons alors prévu l'existence d'une inversion de température d'amplitude relative de l'ordre de $1,6/\mu\text{K}$ soit ici 0,03 et évoluant avec la même constante de temps que la température imposée. Ceci correspond parfaitement à la contribution négative du signal observé (cf figure III-23).

Le bain d'alcool situé au sommet du cryostat est thermostaté par un régulateur TOP Chauvin Arnoux à $0,1^\circ\text{C}$ près. La très forte résistance thermique située entre le haut et le bas du dewar permet d'éliminer toutes les fluctuations rapides. Seules subsistent les dérives lentes qui ne sont pas gênantes pour notre expérience.

Entre chaque perturbation de la température nous avons attendu environ une heure de manière à ce que l'échantillon ait une température bien homogène et nous avons attendu plusieurs heures entre les différentes températures étudiées.

● La difficulté majeure de cette expérience est liée à la formation de cristaux. La préparation des échantillons ne pose pas de problème puisqu'aucune qualité optique n'est nécessaire. Nous avons seulement veillé à ne pas introduire d'eau. Cependant nous avons rencontré un problème délicat : la formation de cristaux. En effet les petits réchauffements sont très favorables à la cristallisation et comme nous n'avons pas trouvé comment éliminer ce défaut nous avons fait plusieurs séries d'expériences jusqu'à être sûr que notre échantillon fut resté dans l'état de surfusion. Le meilleur critère pour déterminer s'il est apparu ou non des cristaux, est de réchauffer l'échantillon jusqu'à une température inférieure à la température de cristallisation ($+17^{\circ}\text{C}$), d'ouvrir la cellule et d'examiner l'aspect du fluide. La présence de cristaux de glycérine est facile à reconnaître puisque les polycristaux sont blancs alors que la glycérine surfondue est transparente. Ce test n'a de sens bien sûr que si la température de l'échantillon reste inférieure à la température de fusion. Dans ce cas la phase cristalline étant la phase stable les cristaux ne disparaîtront pas même si l'on réchauffe de -110°C à 10°C .

L'ensemble de ce montage permet donc d'étudier l'évolution de la température sur l'axe d'un cylindre dont la circonférence a été soumise à une brutale variation de température. Les perturbations utilisées sont très faibles (de l'ordre de $1/3$ de degré) et de la vitesse d'évolution de la température on pourra déduire la diffusivité : $\lambda/\rho_0 C_p$. Un vaste domaine de température est accessible ; nous avons fait des expériences entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -115°C .

4) Présentation des résultats :

Le but de cette expérience est de mesurer $\rho_0 C_p/\lambda$ dans un très large domaine de température et de vérifier l'influence de la présence d'iode. Avant de passer à la présentation des résultats donnons une idée de la détermination de la valeur absolue et de la façon dont nous avons dépouillé nos courbes.

a) Valeur absolue :

Le signal observé est en fait la convolution de $\tilde{T}(t)$ par la réponse des thermocouples. Ceci explique en particulier que la décroissance

liquide	λ ★ cal/sec cm °C	C_p ★ cal/g °C	ρ_0 ★ g/ml	$\frac{\rho_0 C_p}{\lambda}$ sec/cm ²	θ mesure en sec
eau	$1,429 \cdot 10^{-3}$	1,000	1,000	$0,699 \cdot 10^3$	27,1
éthanol	$3,995 \cdot 10^{-4}$	0,581	0,789	$1,147 \cdot 10^3$	45,6
glycérol	$7,03 \cdot 10^{-4}$	0,560	1,260	$1,004 \cdot 10^3$	36,1

★ Valeurs du Handbook [83]

Tableau III-1

(cf figure III-23) est très rapide à partir du maximum. En toute rigueur interviennent aussi les résistances thermiques des contacts entre le cuivre et le fluide, entre le cuivre et le premier thermocouple et entre le liquide et le deuxième thermocouple.

La dépendance temporelle étant très compliquée, la détermination de la valeur absolue de $\rho_0 C_p / \lambda$ est très imprécise, aussi avons-nous étalonné notre calorimètre avec de l'éthanol et de l'eau et avons nous utilisé un critère de temps apparent en mesurant le temps θ au bout duquel le signal est divisé par 4 (*) .

Le tableau III-1 regroupe les valeurs usuelles de ρ_0 , C_p et λ pour l'eau, l'éthanol et la glycérine, ainsi que la valeur de θ que nous avons déterminée à $+20^\circ\text{C}$. Nous trouvons pour l'éthanol $\rho_0 C_p / \lambda \theta$ égal à $25,15 \text{ cm}^{-2}$ et pour l'eau $25,8 \text{ cm}^{-2}$. De ces mesures nous pouvons déduire (connaissant θ) la valeur de $\rho_0 C_p / \lambda$ dans la glycérine :

$$\frac{\rho_0 C_p}{\lambda} = 0,91 \times 10^3 \text{ sec/cm}^2$$

Cette valeur est un peu inférieure à celle observée en Rayleigh forcée ($0,97 \times 10^3 \text{ sec/cm}^2$) et diffère de 10% de la valeur prédite par le Handbook [83].

En fait notre montage n'est pas très précis pour ce type de comparaisons car pour chaque échantillon le centrage du thermocouple sur l'axe de la cellule est légèrement différent. Les temps mesurés variant comme le carré de la distance nous pouvions avoir très facilement des erreurs importantes.

b) Variation en fonction de la température :

La reproductibilité des résultats pour plusieurs perturbations de la température est très bonne. Nous avons en outre vérifié que le temps mesuré ne dépend pas de l'amplitude de la perturbation pour des valeurs comprises entre $0,1^\circ\text{C}$ et 1°C . Au dessus nous n'avions pas assez de puissance de chauffage et le temps d'établissement de l'écart de température devenait non négligeable.

(*) Le facteur 4 a été choisi en vue de minimiser l'influence de la forme de la réponse des thermocouples.

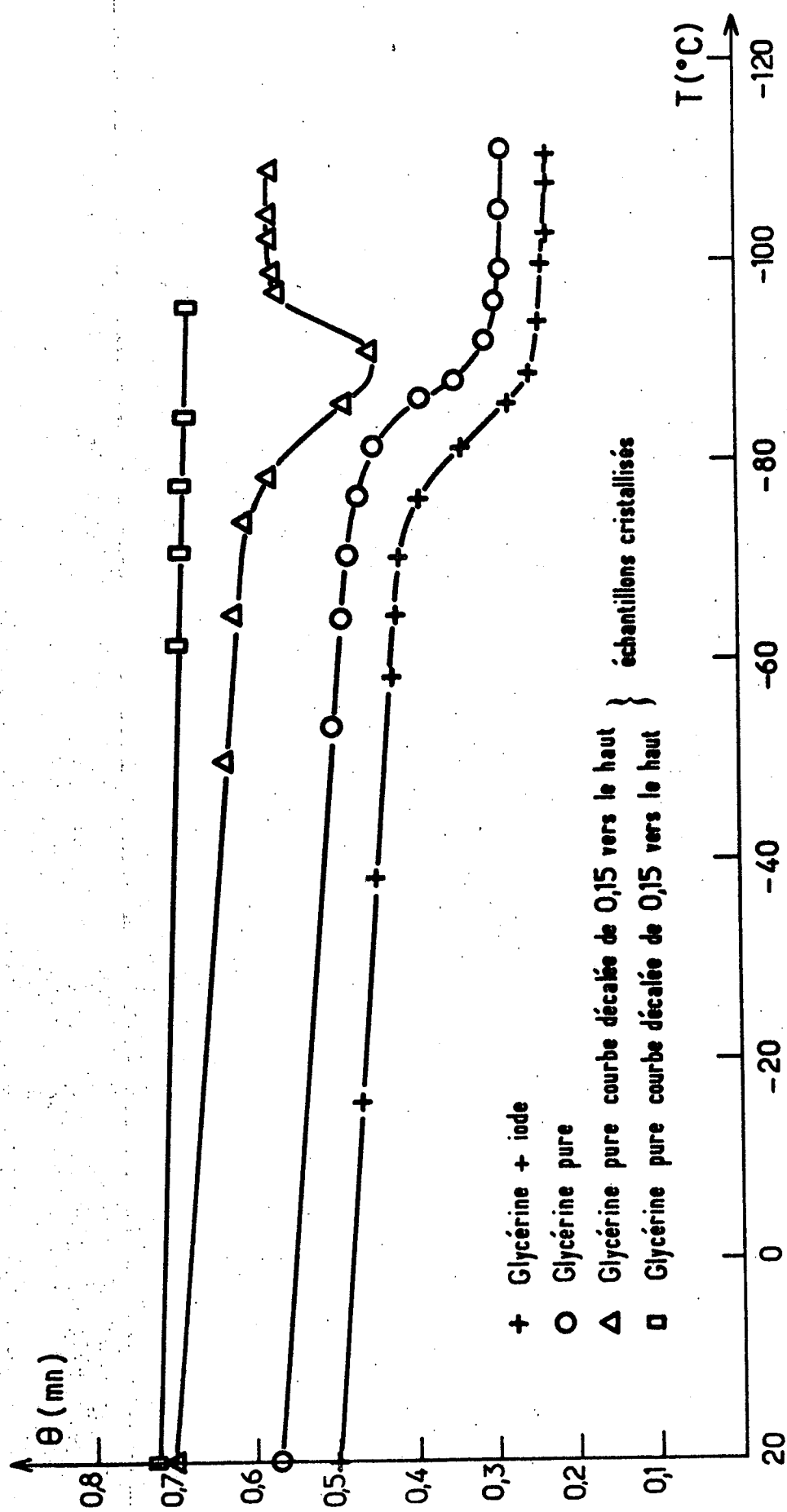


Figure III-24 : Résultats des expériences de calorimétrie

Nous avons utilisé dans le dépouillement de nos courbes le même critère de temps apparent.

La figure III-24 représente la variation de θ en fonction de la température entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -115°C . Nous pouvons faire un certain nombre de constatations.

- La variation de température observée est, loin de la zone de couplage, analogue à celle trouvée en diffusion Rayleigh forcée (cf aussi figure III-20).

- Les valeurs obtenues pour l'échantillon contenant un mélange de glycérine et d'iode (de concentration identique à ceux utilisés en diffusion Rayleigh forcée) sont tout à fait analogues à celles obtenues avec de la glycérine pure, le décalage de la courbe vers le haut correspondant à un centrage différent du thermocouple sur l'axe de la cellule.

- Nous avons aussi représenté sur la figure III-24 les résultats obtenus sur des échantillons ayant cristallisé.

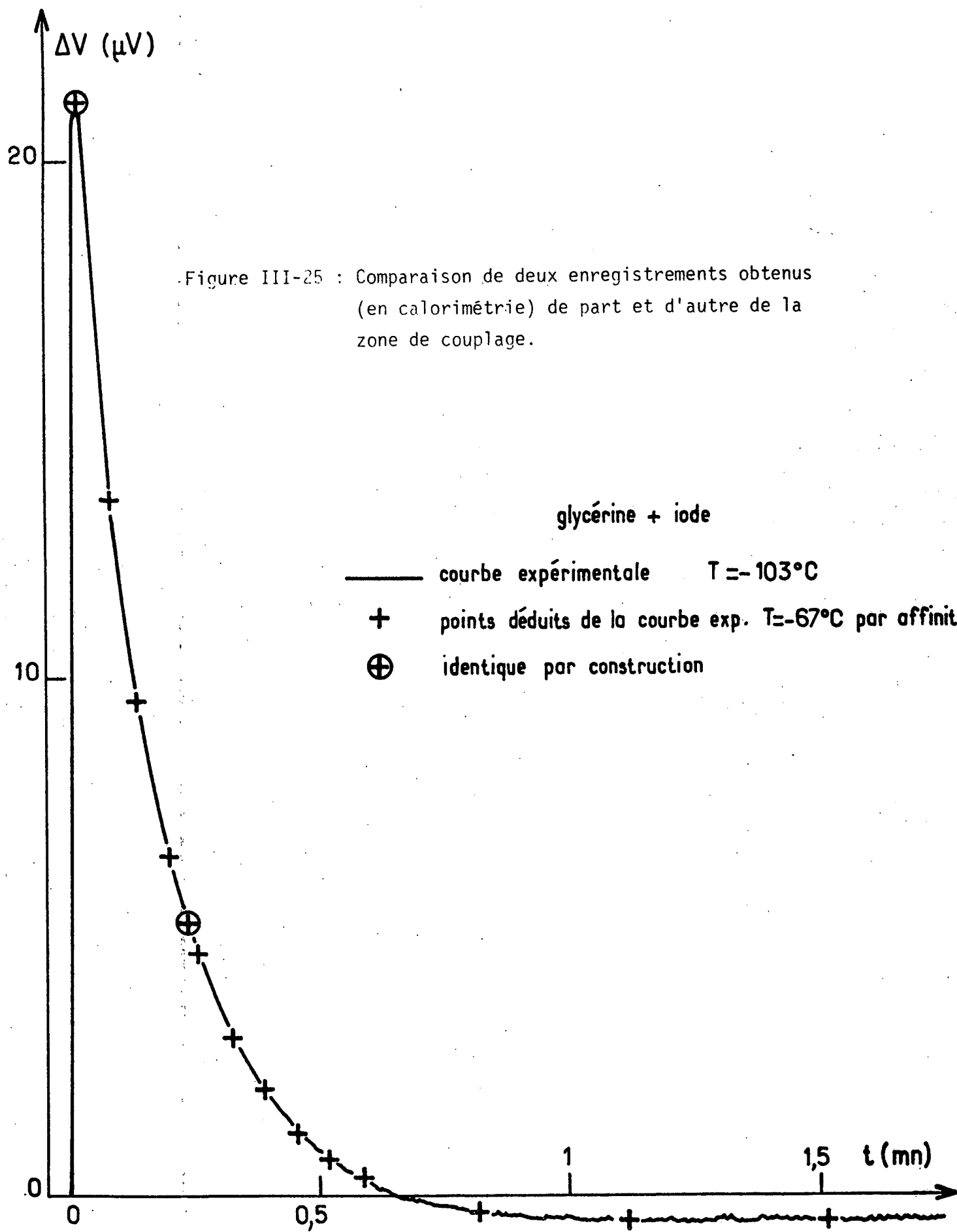
Notons que Schultz^[13] a mesuré indépendamment la conductibilité thermique λ et la densité ρ_0 dans le même domaine de température. De mesures antérieures de C_p ^[12], il a déduit la variation de $\rho_0 C_p / \lambda$ en fonction de la température. Les valeurs ainsi obtenues ne sont pas en accord avec nos résultats. Il nous semble que dans un milieu possédant des propriétés relaxationnelles il faut faire très attention lorsque l'on regroupe plusieurs expériences ; les résultats ne sont en effet valables que loin de toutes les zones de couplage correspondant à toutes les expériences considérées.

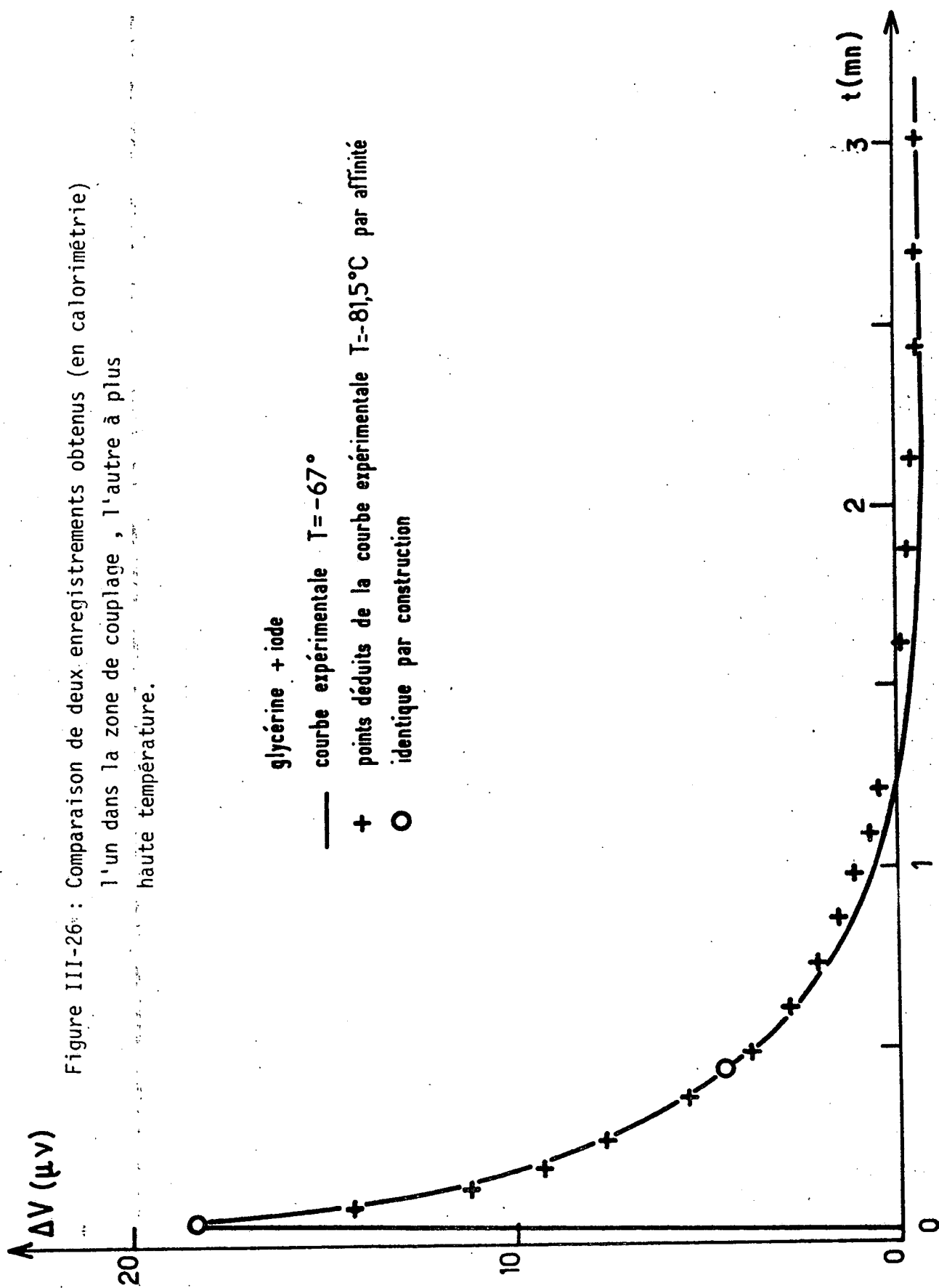
Nous pouvons déduire de la figure III-24 la valeur de la diffusivité thermique de part et d'autre de la zone de couplage.

$$\left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_{\infty} / \left(\frac{\lambda}{C_p} \right)_0 = 1,63 \pm 0,15$$

Ce résultat est tout à fait en accord avec la valeur trouvée en diffusion Rayleigh forcée. En outre nous avons montré que pour les faibles concentrations utilisées, la présence d'iode ne change pas les propriétés calorimétriques de la glycérine.

Avant de conclure l'analyse des résultats obtenus en calorimétrie nous présenterons quelques enregistrements obtenus dans la zone de couplage.





c) Etude de la zone de couplage :

Le temps caractéristique de cette expérience est de 10 sec et le couplage entre les modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur a lieu vers -85°C . Dans la zone de croisement la dépendance temporelle de $\tilde{T}$ sera plus complexe puisqu'elle fait alors intervenir tous les modes ; c'est ce que nous avons essayé de mettre en évidence expérimentalement.

L'expression théorique de $\tilde{T}(t)$ étant très compliquée, nous n'avons pas cherché à dépouiller les enregistrements mais nous les avons comparés les uns aux autres par affinité. La figure III-25 montre la comparaison de deux enregistrements réalisés de part et d'autre de la zone de couplage. L'accord obtenu par affinité est très bon ce qui montre que la dépendance temporelle de $\tilde{T}(t)$ est la même, seule la valeur de $\rho_0 C_p / \lambda$ est différente. L'étude d'un grand nombre d'enregistrements a conduit à la même conclusion.

La figure III-26 montre la comparaison d'un enregistrement obtenu dans la zone de couplage (à $-81,5^{\circ}\text{C}$) et d'un enregistrement obtenu à plus haute température. Nous voyons une distorsion nette de la variation temporelle de $\tilde{T}(t)$ et ceci a été vérifié sur tous les enregistrements obtenus dans la zone de couplage.

Cette observation permet donc de confirmer l'aspect relaxationnel de la "transition vitreuse". Notons en outre que le point de croisement qui nous permet de déterminer approximativement le temps de relaxation interne à -85°C se place remarquablement bien sur la courbe donnant la variation de τ en fonction de la température, déterminée par ailleurs comme le montre la figure I-1.

d) Conclusion :

En premier lieu, cette expérience nous a permis de compléter l'expérience de diffusion Rayleigh forcée en mesurant la variation de $\rho_0 (C_p / \lambda)_0$ entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -85°C (ce qui nous a permis d'améliorer la précision des résultats de Rayleigh forcée, cf III D 2 a) et en vérifiant que la présence d'iode n'a pas d'effet notable sur les propriétés de la glycérine.

En outre cette méthode nous a permis d'obtenir un certain nombre d'informations :

• D'abord nous avons confirmé l'aspect relaxational de la transition vitreuse, ce que nous avons admis tout au long de ce travail.

• Ensuite la mesure à plus basse température (-85°C) du rapport $(\lambda/Cp)_{\infty}/(\lambda/Cp)_0$ confirme la validité du modèle hydrodynamique phénoménologique et exclut une variation importante en fonction de la température des paramètres du modèle.

• Enfin nous avons élargi le domaine de température étudié. Ce dernier point est le plus important car il nous permet de vérifier l'hypothèse, que nous avons faite dans la partie théorique, qui consiste à admettre (dans le modèle hydrodynamique phénoménologique) que les temps τ_{λ} et τ_{η} (ou τ_1 si l'on considère une distribution) sont proportionnels.

Nous pouvons en effet remarquer que le couplage a été observé à 10°C au Fabry Pérot, à -40°C au corrélateur, à -60°C en Rayleigh forcée, à -85°C en calorimétrie, et que pour chaque expérience les modes de relaxation interne M_{λ} et M_{η} ont croisé simultanément le mode de diffusion de la chaleur. Ceci nous permet d'affirmer que les temps τ_{λ} et τ_{η} sont du même ordre de grandeur dans tout le domaine de température étudié $+10^{\circ}\text{C}$ à -85°C ce qui, bien entendu compte tenu de la largeur des zones de couplages, n'exclut pas une variation d'un facteur 10 du rapport τ_{λ} / τ_1 (dans le domaine étudié τ_{η} varie d'un facteur 10^8). Ce résultat suggère que les relaxations de la viscosité et de la diffusivité thermique ont la même origine physique et l'on comprend alors l'échec d'un modèle basé sur l'introduction de deux variables supplémentaires de natures différentes (cf II E).

C O N C L U S I O N

Nous avons regroupé dans le tableau III-2 l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les prévisions correspondant aux divers modèles théoriques. Nous constatons que dans tout le domaine expérimental étudié l'accord avec la théorie hydrodynamique phénoménologique est très bon. Et compte tenu des résultats obtenus antérieurement (ultrasons, calorimétrie) nous pouvons conclure que seul ce modèle permet de donner une description complète de l'ensemble des propriétés hydrodynamiques des fluides visqueux connues à ce jour.

Cette conclusion positive n'a pu être acquise que grâce au très large domaine expérimental étudié et au développement détaillé des différents modèles possibles.

Dans le modèle hydrodynamique phénoménologique nous avons introduit d'une part, comme dans les théories viscoélastiques, une dépendance temporelle de la viscosité et d'autre part, ce qui constitue l'originalité de ce travail , une dépendance temporelle de la diffusivité thermique. Ce dernier effet a pour conséquence la présence au sein du fluide d'un mode de relaxation supplémentaire. Ce mode que nous sommes les premiers à avoir mis en évidence expérimentalement, a une contribution négligeable dans les conditions expérimentales usuelles : ultrasons, diffusion de la lumière, calorimétrie. Nous avons cependant pu déterminer que son temps caractéristique est du même ordre de grandeur et suit la même variation en température que le temps caractéristique de la relaxation de la viscosité ce qui suggère que l'origine physique de ces deux modes est la même.

La contribution de ce mode dans les expériences usuelles étant négligeable les prédictions du modèle hydrodynamique phénoménologique et de la théorie de la viscoélasticité (traitée dans notre étude comme le cas d'une variable supplémentaire de type structural pur) ne diffèrent que dans le couplage entre les modes de relaxation interne et de diffusion de la chaleur. Au lieu de le nommer modèle hydrodynamique phénoménologique nous aurions plutôt dû l'appeler "théorie viscoélastique généralisée".

			Structural "visco- élastique"	Thermique	Mixte	Hydrodynamique Phénoménologique
τ_M^0/τ_M^∞	Diffusion spontanée corrélateur	$1,1 \pm 0,3$	1,1	4,3	1,6	1,1
τ_R^∞/τ_R^0	Diffusion Rayleigh forcée	$1,75 \pm 0,08$	1,1	4,3	1,6	1,7
$\frac{\lambda}{C_p}^\infty / (\frac{\lambda}{C_p})_0$	calorimétrie	$1,63 \pm 0,15$	1,1	4,3	1,6	1,6
$(\frac{I_R}{I_M})_S^0$	Diffusion spontanée corrélateur	$0,26 \pm 0,07$	0,3	0,3	0,3	0,3
$(\frac{I_R}{I_M})_S^\infty$	Diffusion spontanée Fabry-Pérot	<0,1	0,06	$\rightarrow \infty$	5,2	0,06
$(\frac{I_M}{I_R})_F^0$	Diffusion Rayleigh forcée	<-0,3	-0,5	3,3	1,4	-0,5
$(\frac{I_M}{I_R})_F^\infty$	Diffusion Rayleigh forcée	<0,1	0	0	0	0
nombre de paramètres ajustés pour :			1	1	2	2
			0,5	0,5	0,5	0,5
					$\frac{C_{p0}}{C_{p\infty}} = 1,6$	$\frac{(\lambda/C_p)^\infty}{(\lambda/C_p)_0} = 1,6$

Tableau III-2

Au terme de cette étude nous pensons qu'il serait particulièrement intéressant d'imaginer un type d'expérience permettant d'étudier directement le mode de relaxation correspondant à la diffusivité thermique. En outre un certain nombre d'effets restent sans interprétation par exemple l'origine microscopique de la distribution de temps de relaxation ou la relation entre les propriétés de volume et les propriétés de réorientation (*) (comparaison entre les résultats observés en diffusion de la lumière polarisée et dépolarisée).. Il nous paraît donc important de poursuivre des études de ce type aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental en vue d'une meilleure compréhension des propriétés de la matière condensée.

(*) Nous avons seulement étudié la réorientation moléculaire de la glycérine et nous n'avons pas cherché à mettre en évidence des modes collectifs transverses, car il nous a semblé qu'ils devaient conduire à de très faibles effets étant donné que les molécules de glycérine sont peu anisotropes.

APPENDICE I

Expressions des matrices Ω et $K(t)$ du formalisme de Mori

Le but de cet appendice est de calculer explicitement les matrices Ω et $K(t)$ du formalisme de Mori dans le cas où le fluide est décrit uniquement à l'aide des variables conservatives. Nous ne considérerons que la partie longitudinale : c'est-à-dire la composante $J_L(\vec{k}, t)$ du courant, projection de $J(\vec{k}, t)$ sur le vecteur $\vec{k}$. Le fluide sera décrit par le vecteur $|X(t)\rangle$:

$$X(t) = \begin{pmatrix} \rho(\vec{k}, t) \\ J_L(\vec{k}, t) \\ T(\vec{k}, t) \end{pmatrix}$$

L'application du formalisme comportera quatre étapes :

- Le calcul des matrices $\langle X(0) X(0) \rangle$ et $\langle X(0) \dot{X}(0) \rangle^{-1}$
- La construction de la matrice $i\Omega$ égale à $\frac{\langle \dot{X}(0) X(0) \rangle}{\langle X(0) X(0) \rangle}$

dont nous simplifierons l'expression en utilisant les lois de conservation.

- La détermination de la force aléatoire.
- Enfin la construction de la matrice $K(t)$ égale à $\frac{\langle F(t) F(0) \rangle}{\langle X(0) X(0) \rangle}$

Dans la suite nous allègerons les expressions en utilisant les conventions suivantes :

$$\begin{aligned} x(\vec{k}, 0) &\rightarrow x \\ x(\vec{k}, t) &\rightarrow x(t) \end{aligned}$$

Les variables ayant été choisies orthogonales la matrice $\langle X(0) X(0) \rangle$ et son inverse seront diagonales. Nous aurons simplement avec les conventions de notation précédentes :

$$\langle X(0) X(0) \rangle = \begin{bmatrix} \langle \rho^2 \rangle^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \langle J_L^2 \rangle^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \langle T^2 \rangle^{-1} \end{bmatrix}$$

Etudions maintenant la matrice $\langle \dot{X}(0) X(0) \rangle$. Les seuls éléments non nuls sont ceux qui relient des variables de parité opposée par rapport au renversement du sens du temps, nous trouvons donc :

$$\langle \dot{X}(0) \quad X(0) \rangle = \begin{bmatrix} 0 & \langle \dot{\rho} J_L \rangle & 0 \\ \langle \dot{J}_L \rho \rangle & 0 & \langle \dot{J}_L T \rangle \\ 0 & \langle \dot{T} J_L \rangle & 0 \end{bmatrix}$$

De ces expressions on déduit facilement la matrice $i\Omega$. Notons que l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i\vec{k} \cdot \vec{J} = -ik J_L$$

et il s'ensuit que :

$$\langle \dot{\rho} J_L \rangle = -ik \langle J_L^2 \rangle$$

Compte tenu de cette relation nous obtenons la matrice présentée au tableau I 2.

La troisième étape de ce calcul est la détermination de la force aléatoire $|F(0)\rangle$. Rappelons que l'équation d'évolution de $|X(t)\rangle$ s'écrit :

$$\frac{d}{dt} |X(t)\rangle = i\Omega X(t) - \int_0^t K(t-\tau) |X(\tau)\rangle d\tau + |F(t)\rangle$$

et pour $t=0$ nous en déduisons :

$$\begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{\rho} \\ \dot{J}_L \\ \dot{T} \end{bmatrix} - i\Omega \begin{bmatrix} \rho \\ J_L \\ T \end{bmatrix}$$

En tenant compte de l'expression de Ω trouvée précédemment il est possible de calculer les composantes de $|F(0)\rangle$ et il est particulièrement important de souligner que f_1 est nul. Il s'ensuit que dans la matrice $K(t)$ (égale à $\frac{\langle F(t) F(0) \rangle}{\langle X(0) X(0) \rangle}$) tous

les éléments de la première ligne sont nuls et donc (en utilisant l'équation d'évolution de $|X(t)\rangle$) que $f_1(t)$ est nul à tout instant. Ce résultat n'est pas très surprenant puisque cette composante correspond à l'équation de conservation de la masse qui est vérifiée quelle que soit l'échelle de temps et de distance considérée. $f_1(t)$ étant nul, tous les éléments de la première ligne et de la première colonne de la matrice $K(t)$ seront nuls.

Nous ne calculerons pas explicitement les autres termes qui permettent de déterminer les expressions microscopiques des intégrants de Green-Kubo comme celle de la viscosité donnée au paragraphe I A 2d. Les termes diagonaux $K_{22}(t)$ et $K_{33}(t)$ correspondent respectivement à la viscosité longitudinale et à la diffusivité thermique. Les termes non diagonaux $K_{23}(t)$ et $K_{32}(t)$ décrivent le couplage entre le flux de chaleur et le tenseur des contraintes. Les variables choisies étant orthogonales ils sont nuls pour $t=0$; en outre leur limite hydrodynamique ($t \rightarrow \infty$, $k \rightarrow 0$) est nulle.

A P P E N D I C E II

Relations calorimétriques dans un système à 3 variables:

Nous nous proposons d'établir ici un certain nombre de relations calorimétriques dans un système à 3 variables. En particulier nous chercherons à exprimer les dérivées partielles de la pression et de l'entropie par rapport à la densité, la température ou la variable interne.

La différentielle de la pression s'écrit :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} d\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho, \xi} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} d\xi$$

ou encore :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T, A} d\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho, A} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial A} \right)_{\rho, T} dA$$

Pour relier les dérivées prises à A constant à celles prises à ξ constant il nous suffit d'exprimer dA :

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} d\rho + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\rho, \xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} d\xi$$

Nous utiliserons les notations suivantes :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} = A_{\xi}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_{T, \xi} = \frac{\partial(A, T, \xi)}{\partial(\rho, T, \xi)} = \frac{\partial(A, T, \xi)}{\partial(\rho, T, A)} \cdot \frac{\partial(\rho, T, A)}{\partial(\rho, T, \xi)} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \rho} \right)_{T, A} = -A_{\xi} \xi_{\rho}$$

et de même :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\rho, \xi} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\rho, T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\rho, A} = -A_{\xi} \xi_T$$

dA s'écrit alors :

$$dA = -A_{\xi} \xi_{\rho} d\rho - A_{\xi} \xi_T dT + A_{\xi} d\xi$$

En éliminant dA de la deuxième formulation de dP nous trouvons :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, A} - \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\rho, T} A_{\xi} \xi_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, A} - \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\rho, T} A_{\xi} \xi_{\rho}$$

Un calcul analogue avec S conduit aux relations :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho, A} - \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\rho, T} A_{\xi} \xi_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{T, A} - \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\rho, T} A_{\xi} \xi_{\rho}$$

Calculons de plus les expressions de $\left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\rho, T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{\rho, T}$. L'énergie libre du système s'écrit :

$$dF = -SdT + \frac{P}{\rho_0^2} d\rho + A d\xi$$

L'énergie libre étant une fonction d'état l'expression ci-dessus est une différentielle totale. Nous aurons donc en particulier les relations (type relation de Maxwell) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{\rho, T} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} = A_{\xi} \xi_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{\rho, T} = \rho_0^2 \left(\frac{\partial A}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} = -\rho_0^2 A_{\xi} \xi_{\rho}$$

Des relations du même type peuvent être établies à partir de l'énergie libre "généralisée"

$$dF' = -SdT + \frac{P}{\rho_0^2} d\rho - \xi dA$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T, \xi} = \xi_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\rho, T} = -\rho_0^2 \xi_{\rho}$$

En maintenant ξ ou A constants nous devons retrouver les relations habituelles de la thermodynamique à deux variables indépendantes et avec les notations habituelles nous pouvons écrire [52] :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \frac{C^2}{\gamma}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = \rho_0 \frac{C^2 \alpha}{\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho = \frac{C_V}{T_0}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T = - \frac{C_p - C_V}{\rho_0 T_0 \alpha}$$

avec la relation : $\alpha^2 = \frac{C_p(\gamma-1)}{T_0 C^2}$

où C est la vitesse du son, α la compressibilité isotherme, C_p et C_V les chaleurs spécifiques à pression constante et volume constant et où γ est égal à C_p/C_V .

Avec les conventions définies au paragraphe II B 4 nous affecterons ces quantités d'un indice 0 si elles sont prises à A constant et d'un indice ∞ si elles sont prises à ξ constant.

Nous déduisons par exemple que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,\xi} = \frac{C_\infty^2}{\gamma_\infty} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,A} - \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\rho,T} A_\xi \xi_\rho = \frac{C_0^2}{\gamma_0} + \rho_0^2 A_\xi \xi_\rho^2$$

De même nous aurons :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,\xi} = \rho_0 \frac{C_\infty^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} = \rho_0 \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} + \rho_0^2 A_\xi \xi_\rho \xi_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{\rho,T} = - \rho_0^2 A_\xi \xi_\rho$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho,\xi} = \frac{C_{V\infty}}{T_0} = \frac{C_{V0}}{T_0} - A_\xi \xi_T^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{T,\xi} = - \frac{C_{p\infty} - C_{V\infty}}{\rho_0 T_0 \alpha_\infty} = - \frac{C_{p0} - C_{V0}}{\rho_0 T_0 \alpha_0} - A_\xi \xi_T \xi_\rho$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,\rho} = A_\xi \xi_T$$

Cet ensemble de relations permettra d'exprimer les variations (suffisamment petites dans le cas qui nous intéresse pour ne considérer que les termes linéaires de la pression, de l'entropie et de l'affinité (A) en fonction des variations de la densité, de la température et de la variable interne par l'intermédiaire de quantités supposées connues C_0 , α_0 , γ_0 et des paramètres de la théorie A_ξ , ξ_T , ξ_ρ .

Avant d'achever cet appendice nous allons établir ici une relation calorimétrique supplémentaire qui nous permettra de calculer γ_∞

Dans les relations ci-dessus éliminons la quantité $A_\xi^2 \xi_p^2 \xi_T^2$:

$$\begin{aligned} A_\xi^2 \xi_p^2 \xi_T^2 &= \frac{1}{\rho_0^2 T_0} \left(\frac{C_{p_\infty} - C_{v_\infty}}{\alpha_\infty} - \frac{C_{p_0} - C_{v_0}}{\alpha_0} \right) \left(\frac{C_\infty^2 \alpha_\infty}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} \right) \\ &= \frac{1}{\rho_0^2 T_0} \left(\frac{C_\infty^2}{\gamma_\infty} - \frac{C_0^2}{\gamma_0} \right) (C_{v_0} - C_{v_\infty}) \end{aligned}$$

Or nous avons :

$$\alpha_\infty = \left[\frac{C_{p_\infty} (\gamma_\infty - 1)}{T_0 C_\infty^2} \right]^{1/2}$$

et $C_{v_\infty} = \frac{C_{p_\infty}}{\gamma_\infty}$

La relation précédente peut donc s'exprimer uniquement en fonction de $\frac{C_{p_0}}{C_{p_\infty}}$, $\frac{C_0}{C_\infty}$, γ_0 et γ_∞ sous la forme :

$$2 \frac{C_0}{C_\infty} \sqrt{\frac{C_{p_\infty}}{C_{p_0}} (\gamma_\infty - 1) (\gamma_0 - 1)} = \frac{C_{p_\infty}}{C_{p_0}} \left(\gamma_0 - \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \right) + \gamma_\infty \frac{C_0^2}{C_\infty^2} - 1$$

A P P E N D I C E III

Probabilité des fluctuations. Fonctions de corrélation au temps nul

Le but de cet appendice est de calculer la probabilité d'une fluctuation ρ, T, ξ , d'où nous déduirons les corrélations au temps nul de ces variables.

• Calcul de la probabilité d'une fluctuation ρ, T, ξ .

Nous avons montré cf. II que la probabilité d'une fluctuation E, S, V est donnée par :

$$P(E, S, V) = x' \exp \left[- \frac{1}{k_B T_0} (E - T_0 S - P_0 V) \right]$$

Le calcul se réduit donc à chercher l'expression en fonction des variables V, T, ξ de la quantité $B = E - T_0 S - P_0 V$ (*).

Notons que ce calcul ne fait pas intervenir des différentielles mais des accroissements finis. L'expression de E s'écrit :

$$\begin{aligned} E = & \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \xi} T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, \xi} V + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{V, T} \xi \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_{V, \xi} T^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T, \xi} V^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2} \right)_{V, T} \xi^2 \\ & + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \right)_{\xi} VT + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \xi} \right)_T V\xi + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial \xi} \right)_V T\xi \end{aligned}$$

L'expression de S pourrait s'écrire de façon tout à fait analogue.

Etudions d'abord les termes de B du premier ordre :

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \xi} - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \xi} \right] T + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, \xi} - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \xi} \right] V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{T, V} - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, V} \right] \xi$$

(*) La quantité $B = E - T_0 S - P_0 V$ (souvent noté $R_{\min}$) correspond au travail minimal nécessaire pour effectuer de manière réversible la variation E, S, V des grandeurs thermodynamiques du réservoir.

Les facteurs intervenant dans les termes en T et en V sont nuls et le facteur du terme en ξ peut se calculer simplement (l'énergie du système valant : $dE = TdS - PdV + Ad\xi$)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{T,V} - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} = A_0$$

Donc le seul terme du premier ordre non nul est A_0 .

Etudions maintenant les termes de B du second ordre :

- terme en T^2 :

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_{V,\xi} - T_0 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_{V,\xi} \right] = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} = \frac{1}{2} \frac{C_{V,\infty}}{T_0}$$

- terme en V^2 :

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{T,\xi} - T_0 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{T,\xi} \right] = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\xi}$$

- terme en ξ^2 :

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2}\right)_{T,V} - T_0 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{T,V} \right] = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \frac{1}{2} A_\xi$$

- terme en TV :

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}\right)_\xi - T_0 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_\xi = 0$$

- terme en $T\xi$:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial \xi}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial \xi}\right)_V = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_V = 0$$

(l'énergie libre étant une différentielle totale)

- terme en $V\xi$:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \xi}\right)_T - T_0 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \rho_0^2 \xi_\rho A_\xi$$

La probabilité d'une fluctuation $\rho(\frac{1}{V})$, T , ξ s'écrit donc :

$$P(\rho, T, \xi) = x' \exp \left[- \frac{B}{k_B T_0} \right]$$

où l'expression B est égale à :

$$B = A_0 \xi + \frac{C_{V\infty}}{2T_0} T^2 + \frac{1}{2\rho_0^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T_0} \rho^2 + \frac{A_\xi}{2} \xi^2 - A_\xi \xi \rho$$

• Calcul des fonctions de corrélation au temps nul des fluctuations

Dans notre étude nous ne serons amenés à considérer que les fluctuations par rapport à l'équilibre thermodynamique. Nous aurons donc A_0 nul.

Pour deux variables quelconques y, z dont la probabilité est donnée par $P(y, z)$ les fonctions de corrélation sont données par des expressions de la forme :

$$\langle y^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 P(y, z) dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(y, z) dy dz}$$

Si $P(y, z)$ est une distribution de Gauss c'est-à-dire :

$$P(y, z) \propto \exp \left[- \frac{1}{2} (ay^2 + byz + cz^2) \right]$$

les calculs d'expressions du type précédent seront beaucoup plus simples si le terme intervenant dans l'exponentielle s'écrit sous la forme d'une somme de carrés. En effet si nous avons :

$$P(y', z') \propto \exp \left[- \frac{1}{2} (a'y'^2 + b'z'^2) \right]$$

les fonctions de corrélation cherchées s'écriront simplement :

$$\begin{cases} \langle y'^2 \rangle = \frac{1}{a'} \\ \langle z'^2 \rangle = \frac{1}{b'} \\ \langle y'z' \rangle = 0 \end{cases}$$

La quantité $ay^2 + byz + cz^2$ peut s'écrire sous la forme de la somme de deux carrés en posant par exemple :

$$y' = y + \frac{b}{2a} z \quad a' = a$$

$$z' = z \quad b' = c - \frac{b^2}{4a}$$

A l'aide des expressions de $\langle y'^2 \rangle$, $\langle z'^2 \rangle$ et $\langle y'z' \rangle$ nous pouvons calculer $\langle y^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$ et $\langle yz \rangle$ en fonction de a , b , c :

$$\langle y^2 \rangle = \frac{1}{a} + \frac{b^2}{4a^2} \langle z^2 \rangle = \frac{4c}{4ac - b^2}$$

$$\langle yz \rangle = -\frac{b}{2a} \langle z^2 \rangle = \frac{2b}{b^2 - 4ac}$$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{4a}{4ac - b^2}$$

Ce calcul n'est valable que si $b^2 - 4ac$ n'est pas nul, c'est-à-dire si la quantité $ay^2 + byz + cz^2$ n'est pas un carré parfait.

Soulignons qu'il y a équivalence entre l'indépendance statistique des variables y et z ($\langle yz \rangle = 0$) et la nullité de b .

Appliquons ces résultats à l'étude des fluctuations de ρ , T , ξ .
Compte tenu de la probabilité $P(\rho, T, \xi)$ calculée précédemment nous aurons :

$$\langle T^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{c_{v\infty}}$$

$$\langle \rho T \rangle = 0$$

$$\langle T_{\xi} \rangle = 0$$

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{k_B T_0 \rho_0^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T_\infty} - \rho_0^2 A_{\xi} \xi^2 \rho} = \frac{k_B T_0 \rho_0^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T_0}} = \frac{k_B T_0 \chi_{T_0}}{V_e} \rho_0^2$$

$$\langle \rho \xi \rangle = \xi_f \langle \rho^2 \rangle = \frac{\xi_f k_B T_0 \chi_{T_0} \rho_0^2}{V_e}$$

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{k_B T_0}{A_{\xi}} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, \xi}}{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, A}} = \frac{k_B T_0}{A_{\xi}} \frac{\chi_{T_0}}{\chi_{T_\infty}}$$

A P P E N D I C E I V

=====

Généralisation des relations calorimétriques dans un système à N+2 variables

Le but de cet appendice est d'établir dans le cas d'un système comportant N variables supplémentaires des relations du même type que celles calculées à l'appendice II.

Nous choisirons comme convention de noter $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, A}$ la dérivée prise lorsque toutes les variables A_i sont constantes et $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, \xi}$ la dérivée prise lorsque toutes les variables ξ_i sont constantes.

La pression s'écrit :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} d\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial \xi_i}\right)_{\rho, T} d\xi_i$$

ou encore :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, A} d\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, A} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial A_i}\right)_{\rho, T} dA_i$$

Compte tenu du fait que $\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)_{\rho, T, \xi_j}$ est nul nous aurons simplement :

$$dA_i = \left(\frac{\partial A_i}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} d\rho + \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} dT + \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)_{\rho, T, \xi_j} d\xi_j$$

soit en utilisant les mêmes notations que précédemment

$$dA_i = -A_{\xi_j} \xi_{\rho j} d\rho - A_{\xi_j} \xi_{Tj} dT + A_{\xi_j} d\xi_j$$

Pour relier les grandeurs prises dans le cas où tous les A_i sont constants à celles du cas où tous les ξ_i sont constants il suffit de remplacer dA_i dans la deuxième formule de dP par la valeur ci-dessus. Nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, A} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial A_i}\right)_{\rho, T} A_{\xi_i} \xi_{Tj}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, A} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial A_i}\right)_{\rho, T} A_{\xi_i} \xi_{\rho j}$$

Un calcul analogue peut être fait pour S.

Pour exprimer les quantités comme par exemple $(\frac{\partial P}{\partial A_i})_{\rho, T}$ nous écrirons que l'énergie libre et l'énergie libre généralisée sont des différentielles totales.

$$dF = - S dT + \frac{P}{\rho_0^2} d\rho + \sum_{i=1}^N A_i d\xi_i$$

$$dF' = - S dT + \frac{P}{\rho_0^2} d\rho - \sum_{i=1}^N \xi_i dA_i$$

Nous aurons donc :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i}\right)_{\rho, T, \xi_j} = A_{\xi i} \xi_{Ti} \quad , \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \xi_i}\right)_{\rho, T, \xi_j} = -\rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{\rho i}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)_{\rho, T, A_j} = \xi_{Ti} \quad , \quad \left(\frac{\partial P}{\partial A_i}\right)_{\rho, T, A_j} = -\rho_0^2 \xi_{\rho i}$$

En utilisant ces égalités nous pouvons donc exprimer par exemple $(\frac{\partial P}{\partial T})_{\rho, \xi}$ en fonction de $(\frac{\partial P}{\partial T})_{\rho, A}$ par des relations du même type que celles que nous avons établies dans le cas d'une seule variable supplémentaire :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} = \frac{C_{\infty}^2}{\gamma_{\infty}} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T, A} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial A_i}\right)_{T, \rho} A_{\xi i} \xi_{\rho i} = \frac{C_0^2}{\gamma_0} + \rho_0^2 \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} = \rho_0 \frac{C_{\infty}^2 \alpha_{\infty}}{\gamma_{\infty}} = \rho_0 \frac{C_0^2 \alpha_0}{\gamma_0} + \rho_0^2 \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{\rho i} \xi_{Ti}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi_i}\right)_{\rho, T, \xi_j} = -\rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{\rho i}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho, \xi} = \frac{C_{V\infty}}{T_0} = \frac{C_{V0}}{T_0} - \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{Ti}^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{T, \xi} = - \frac{C_{p\infty} - C_{v\infty}}{\rho_0 T_0 \alpha_\infty} = - \frac{C_{p0} - C_{v0}}{\rho_0 T_0 \alpha_0} - \sum_{i=1}^N A_{\xi i} \epsilon_{\rho i} \xi_{Ti}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i}\right)_{\rho, T, \xi_j} = A_{\xi i} \xi_{Ti}$$

Ces calculs montrent donc que les relations établies à l'appendice II se généralisent très simplement dans un système à $N+2$ variables. Cependant il n'est pas possible de généraliser la relation calorimétrique qui nous avait permis de déterminer γ_∞ . En effet le même type de calcul conduirait d'une part à $\left(\sum_{i=1}^N A_{\xi i} \epsilon_{\rho i} \xi_{Ti}\right)^2$ et d'autre part à $\left(\sum_{i=1}^N A_{\xi i} \xi_{Ti}^2\right) \left(\sum_{i=1}^N A_{\xi i} \epsilon_{\rho i}^2\right)$, quantités qui n'ont aucune raison d'être égales.

A P P E N D I C E V

=====

Fonctions de corrélation au temps nul dans un système à N+2 variables

Calcul de l'amplitude d'une fluctuation $\rho, T, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots, \epsilon_N$:

Nous devons exprimer la quantité $E - T_0 S - P_0 V$ en fonction de ces variables. Le calcul est tout à fait analogue à celui présenté à l'appendice III ; la probabilité d'une fluctuation $\rho, T, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots, \epsilon_N$ s'écrit :

$$P(\rho, T, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots, \epsilon_N) = x' \exp \left[- \frac{B}{k_B T_0} \right]$$

Les termes linéaires de B valent : $\sum_{i=1}^N A_{0i} \epsilon_i$

et les termes quadratiques auront la même structure :

$$\frac{C_{V\infty}}{2T_0} T^2 + \frac{1}{2\rho_0^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T\infty} \rho^2 + \sum_{i=1}^N \frac{A_{\epsilon i}}{2} \epsilon_i^2 - \sum_{i=1}^N A_{\epsilon i} \epsilon_{\rho i} \epsilon_i \rho$$

L'équilibre thermodynamique (défini par B minimum) correspond à tous les A_i nuls.

Fonction de corrélation au temps nul.

Dans la suite nous ne considérerons que les fluctuations par rapport à l'équilibre thermodynamique ; nous aurons donc tous les A_{0i} nuls.

La probabilité est ici de la forme :

$$P(y_1, \dots, y_i, \dots, y_N, z) \propto \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\sum_i a_i y_i^2 + \sum_i b_i y_i z + c z^2 \right) \right]$$

Le calcul des moyennes sera beaucoup plus simple si l'on fait un changement de variables de manière à faire apparaître l'argument de l'exponentielle sous la forme d'une somme de carrés :

$$P(y'_1, \dots, y'_i, \dots, y'_N, z') \propto \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\sum_i a'_i y'^2_i + b' z'^2 \right) \right]$$

Les fonctions de corrélation cherchées s'écriront alors simplement :

$$\langle y_i'^2 \rangle = \frac{1}{a_i'}$$

$$\langle z'^2 \rangle = \frac{1}{b'}$$

$$\langle y_i' z' \rangle = 0$$

Nous pouvons poser par exemple :

$$y_i' = y_i + \frac{b_i}{2a_i} z$$

$$a_i' = a_i$$

$$z' = z$$

$$b' = c - \sum_i \frac{b_i^2}{4a_i}$$

A l'aide des expressions de $\langle y_i'^2 \rangle$, $\langle z'^2 \rangle$ et $\langle y_i' z' \rangle$ nous pouvons calculer $\langle y^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$ et $\langle yz \rangle$ en fonction de a , b et c :

$$\langle y_i'^2 \rangle = \frac{1}{a_i} + \frac{b_i^2}{4a_i^2} \frac{1}{c - \sum_j \frac{b_j^2}{4a_j}}$$

$$\langle y_i' z' \rangle = - \frac{b_i}{2a_i} \langle z'^2 \rangle$$

$$\langle z'^2 \rangle = \frac{1}{c - \sum_i \frac{b_i^2}{4a_i}}$$

Appliquons ces résultats à l'étude des fluctuations ρ , T , $\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N$

Nous aurons compte tenu de la probabilité calculée précédemment :

$$\langle T^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{C_{V_\infty}}$$

$$\langle \rho T \rangle = 0$$

$$\langle \xi_i T \rangle = 0$$

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{k_B T_0 \rho_0^2}{\left(-\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T_\infty} - \sum_i \rho_0^2 A_{\xi i} \xi_{\rho i}^2} = \frac{k_B T_0 x_{T_0} \rho_0^2}{V_e}$$

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle = 0$$

$$\langle \xi_i \rho \rangle = \xi_{\rho i} \langle \rho^2 \rangle = \frac{\xi_{\rho i} k_B T_0 x_{T_0} \rho_0^2}{V_e}$$

$$\langle \xi_i^2 \rangle = \frac{k_B T_0}{A_{\xi i}} \left[1 + A_{\xi i} \xi_{\rho i} \frac{\rho_0^2}{\left(-\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T_0}} \right] = \frac{k_B T_0}{A_{\xi i}} \left[1 + A_{\xi i} \xi_{\rho i} \frac{x_{T_0} \rho_0^2}{V_e} \right]$$

A P P E N D I C E VI

Influence de la composante dépolarisée dans la dépendance temporelle de la fonction de corrélation observée en diffusion polarisée.

Nous nous proposons d'évaluer (par une estimation théorique) l'erreur que l'on commet en négligeant dans le spectre polarisé la composante dépolarisée $g_{VH}^{(1)}(t)$. Pour cela nous avons simulé des spectres polarisés en faisant les hypothèses suivantes :

- La distribution de temps de relaxation observée en dépolarisé est identique à celle de la fonction d'autocorrélation de la densité (Cole et Davidson de largeur caractérisée par $\beta = 0,4$)
- La contribution de la composante dépolarisée est égale à 1/10 de la composante polarisée.
- Le temps de relaxation moyen en dépolarisé est égal à 1,5 fois le temps moyen de la fonction d'autocorrélation de la densité choisi égal à 1.

Les simulations d'enregistrements ont été dépouillées avec une distribution de Cole et Davidson pour différents paramètres β . Les résultats obtenus sont regroupés au tableau ci-dessous où τ représente le temps correspondant au meilleur accord et B une quantité proportionnelle à l'écart quadratique moyen entre la simulation et la courbe théorique.

β	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
τ	0,88	0,92	0,98	1,01	1,03
B	239	117	32	124	229

Nous pouvons déduire de cette étude :

- d'une part que l'erreur faite sur la mesure (pour $\beta = 0,4$) du temps est très faible ($\sim 2\%$).
- d'autre part que la largeur de la distribution est peu affectée.

Ceci montre qu'il est justifié dans notre étude de négliger la composante dépolarisée qui intervient en diffusion de la lumière polarisée. Ce résultat nous permet d'éviter d'utiliser la procédure usuelle qui consiste à mesurer $I_{VV}(t)$, puis $I_{VH}(t)$ et ensuite à calculer $I_{VV}(t) - \frac{4}{3} I_{VH}(t)$ (après avoir vérifié que l'efficacité de la détection est la même pour les polarisations VV et VH).

A P P E N D I C E VII

Influence de la durée finie du temps d'échantillonnage dans un corrélateur.

La formule de Siegert décrit une propriété instantanée des fonctions de corrélation du champ électrique. Dans une expérience de corrélation de photon digitale par exemple, la quantité que l'on mesure n'est pas exactement égale à la fonction de corrélation du champ électrique d'ordre 2. En effet la grandeur calculée est $\langle n(0) n(t) \rangle$ où $n(t)$ est le nombre de photoélectrons détectés pendant un intervalle de temps θ . Ce nombre est proportionnel (par l'intermédiaire du rendement quantique du photomultiplicateur) à l'intégrale de l'intensité lumineuse recueillie par la photocathode pendant l'intervalle de temps θ

$$n(t) = \frac{r}{\theta} \int_{t - \frac{\theta}{2}}^{t + \frac{\theta}{2}} I(x) dx$$

Pour la fonction de corrélation mesurée nous aurons donc :

$$\langle n(0) n(t) \rangle = \frac{\bar{n}^2}{\theta^2} \int_{-\frac{\theta}{2}}^{\frac{\theta}{2}} dx \int_{t - \frac{\theta}{2}}^{t + \frac{\theta}{2}} g_2(x - x') dx'$$

Dans le cas où θ est très petit devant les temps de corrélation du champ diffusé on peut alors considérer $g_2(t)$ comme constant pendant l'intervalle θ et l'on retrouve la formule usuelle :

$$\langle n(0) n(t) \rangle = \bar{n}^2 g_2(t) = \bar{n}^2 (1 + |g_1(t)|^2)$$

Supposons d'abord que la dépendance temporelle de $|g_1(t)|$ soit de forme exponentielle

$$|g_1(t)| = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{d'où} \quad g_2(t) = 1 + e^{-\frac{2t}{\tau}}$$

Le calcul de l'intégrale double ci-dessus conduit à la valeur :

$$\langle n(0) n(t) \rangle = \bar{n}^2 \left[1 + \left(\frac{\text{sh } u}{u} \right)^2 e^{-\frac{2t}{\tau}} \right]$$

où u est égal à $\frac{\theta}{\tau}$.

Ce résultat montre que l'existence d'un temps d'échantillonnage ne change pas la forme de la dépendance temporelle de $\langle n(0) n(t) \rangle$; seul intervient un facteur d'amplitude.

Examinons maintenant le cas où $|g_1(t)|$ présente plusieurs temps de relaxation :

$$|g_1(t)| = \sum_{i=1}^N I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

Nous trouverons alors pour la fonction de corrélation du nombre de photoélectrons :

$$\langle n(0) n(t) \rangle = \bar{n}^2 \left[1 + \sum_{i,j} I_i I_j \left(\frac{\sinh u_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 e^{-\left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) t} \right]$$

où u_{ij} est égal à $\left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) \frac{\theta}{2}$.

Il est important de souligner que l'existence du temps d'échantillonnage entraîne une modification des contributions des diverses exponentielles et change donc la forme de la dépendance temporelle. Pour mieux se représenter cet effet prenons un exemple numérique :

$$\tau_1 = 2\theta, \quad \tau_2 = 10\theta$$

nous aurons alors :

$$\begin{aligned} \langle n(0) n(t) \rangle = \bar{n}^2 & \left[1 + I_1^2 1,08 e^{-\frac{t}{\theta}} + 2 I_1 I_2 1,03 e^{-\frac{0,6t}{\theta}} \right. \\ & \left. + I_2^2 1,003 e^{-\frac{0,2t}{\theta}} \right] \end{aligned}$$

Ce résultat montre que la modification n'est vraiment importante que si θ est de l'ordre du temps de relaxation τ_i . Or on calcule uniquement la suite de valeurs $\langle n(0) n(N\theta) \rangle$ où N est le numéro du canal; cet effet n'affectera donc que très faiblement les deux premiers canaux.

En pratique on utilise souvent la méthode de "clipping" c'est-à-dire que l'on remplace la moyenne $\langle n(0) n(t) \rangle$ par $\langle n_K(0) n(t) \rangle$ défini au paragraphe III C 1. Dans ce cas l'expression de cette moyenne tronquée en fonction de $|g_1(t)|$ est très complexe et il est très difficile de la généraliser à plusieurs temps de relaxation. En fait on peut s'attendre à des erreurs du même ordre de

grandeur que dans l'application directe de la formule de Siegert au calcul de $\langle n(0) n(t) \rangle$.

Cette étude permet de valider

- d'une part la méthode de raccordement de courbes enregistrées pour différents temps d'échantillonnage (méthode que nous avons très fréquemment utilisée tout au long de notre travail)

- d'autre part l'usage de ce mode de mesure dans le cas où la fonction de corrélation présente une large distribution de temps de relaxation dont certains peuvent être très courts.

Avant d'achever cet appendice il nous a paru intéressant de souligner une autre cause possible d'erreur dans l'étude des fonctions de corrélation. En effet supposons l'existence (pour une simple raison de cablage d'électronique) d'une mauvaise définition de l'instant initial c'est-à-dire que le premier canal correspondra à $\langle n(0) n(\Delta) \rangle$ et le Nième à $\langle n(0) n(N\theta + \Delta) \rangle$.

Dans le cas où $|g_1(t)|$ a seul temps de relaxation nous aurons :

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

L'existence de ce retard n'affecte pas la forme de la dépendance temporelle.

Dans le cas où $|g_1(t)|$ présente une série de temps de relaxation nous aurons :

$$\langle n(0) n(t+\Delta) \rangle = \bar{n}^2 \left[1 + \sum_{i,j} I_i I_j e^{-\left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}\right)(\Delta + t)} \right]$$

Nous voyons que, ici comme dans l'étude de l'application de la formule de Siegert les poids des différents temps étant chargés, la forme de la dépendance temporelle sera modifiée.

Etudions le même exemple numérique que précédemment :

$$\tau_1 = 2\theta \quad \text{et} \quad \tau_2 = 10\theta$$

et supposons $\Delta = \frac{\theta}{5}$ (ce qui lorsque θ est égal à 100 nsec représente un retard de 20nsec, ce qui est tout à fait plausible) nous aurons :

$$\langle n(0) n(t+\Delta) \rangle = \bar{n}^2 \left[1 + I_1^2 0,82 e^{-\frac{t}{\theta}} + 2 I_1 I_2 0,89 e^{-\frac{0,6t}{\theta}} + I_2^2 0,97 e^{-\frac{0,2t}{\theta}} \right]$$

Cet exemple montre que l'erreur faite ici est beaucoup plus importante que celle

intervenant dans l'utilisation de la formule de Siegert . Cependant il est vraisemblable que le retard Δ ne dépendra pas de l'intervalle de temps choisi et cette erreur systématique ne sera vraiment importante que sur l'échelle de temps la plus rapide. Ce calcul montre qu'en pratique il est important de vérifier sur un signal dont la fonction de corrélation est connue (non exponentielle, par exemple une dent de scie) la bonne définition de l'échelle de temps des canaux.

Cet appendice montre donc que ni l'application de la formule de Siegert ni l'existence d'un éventuel retard dans le circuit électronique n'entraîne d'erreur importante dans l'étude par cette technique de la dépendance temporelle de fonction de corrélation comportant plusieurs temps de relaxation.

A P P E N D I C E VIII

Effet de lentille thermique :

Lorsque l'on fait propager un faisceau lumineux intense dans un milieu, à cause de l'absorption il apparaît un échauffement et donc une variation d'indice de réfraction qui a pour effet une modification de la géométrie du faisceau. Dans le cas d'un laser (répartition gaussienne) le maximum de l'intensité et donc de l'écart de température est situé sur l'axe du faisceau. Etant donné que pour la plupart des matériaux $\frac{dn}{dT} < 0$, le milieu se comportera comme une lentille divergente et il y aura défocalisation du faisceau.

Une façon directe de mettre en évidence cet effet est d'examiner ce qui se passe lorsqu'on commence à éclairer un milieu initialement à température uniforme. Pendant le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur sur la dimension du faisceau la répartition de la température et en conséquence la géométrie du faisceau émergent évoluent. Dans le cas d'expériences sur la glycérine pour une dimension transverse du faisceau de l'ordre de 0,1 mm (ce qui correspond à un faisceau focalisé avec une lentille de 200mm) nous observons une évolution de la géométrie du faisceau émergent pendant quelques dixièmes de seconde.

L'effet de lentille thermique intervient de manière très différente dans nos expériences en diffusion spontanée et en diffusion Rayleigh forcée.

1) Diffusion spontanée :

Dans cette expérience le milieu est éclairé en permanence et l'effet de lentille thermique se traduit uniquement par une défocalisation du faisceau qui généralement est négligeable. Cependant nous avons été amenés à travailler à très faible angle de diffusion ($\sim 1^\circ$) et les propriétés géométriques du faisceau sont alors très importantes. D'une part si la taille du faisceau au niveau de la fenêtre de sortie est importante la diffusion par le dioptre constitué par la séparation entre le fluide et le verre sera gênante pour la détection hétérodyne. D'autre part si la défocalisation est trop importante il faudra tenir compte pour un angle d'observation donné

de l'ouverture angulaire du faisceau incident (*). Ceci nous a conduit à utiliser la cellule décrite au paragraphe III C 1 e.

2) Diffusion Rayleigh forcée :

Dans cette expérience cet effet sera très important puisque le milieu est coloré afin d'absorber le faisceau bleu. La variation de température et donc d'indice créée par l'impulsion lumineuse (bleue) aura une influence sur la géométrie du faisceau rouge qui éclaire en permanence l'échantillon. Pour essayer de mieux comprendre le rôle de cet effet nous nous sommes d'abord placés dans des situations géométriques simples.

- Dans un premier temps nous avons utilisé un seul faisceau bleu que nous avons superposé au faisceau rouge. Nous avons étudié l'évolution temporelle de l'intensité du faisceau rouge passant à travers un diaphragme. A la suite d'une impulsion de chauffage on observe après une brusque diminution de l'intensité (sur un temps de l'ordre de la durée de l'impulsion de chauffage) le retour à la valeur d'équilibre (avec un temps caractéristique que nous noterons θ). Il est facile de montrer que l'importance de l'effet dépend de l'intensité du faisceau bleu et que le temps θ dépend de sa taille (les temps mis en jeu sont de l'ordre de 1 sec).

- Dans un deuxième temps nous avons fait croiser les faisceaux bleu et rouge avec un angle d'environ 10^{-4} rd et comme précédemment nous avons étudié l'évolution de l'intensité du faisceau rouge. L'amplitude de l'effet est du même ordre de grandeur que lorsque les faisceaux sont confondus et présente les mêmes caractéristiques. L'aspect géométrique du problème est complexe ; approximativement on peut dire que la variation d'indice créée par le faisceau bleu se comporte comme une lentille cylindrique en incidence rasante; il y aura donc un déplacement latéral du faisceau rouge dans le plan des faisceaux et une défocalisation.

- Dans un dernier temps nous avons examiné la géométrie de la diffusion Rayleigh forcée. Sur le faisceau diffracté nous n'avons jamais vu cet effet.

(*) Cet effet n'est important que pour des petits angles ($\sim 1^\circ$) car le vecteur d'onde de diffusion (proportionnel à $\sin \frac{\theta}{2}$) varie très rapidement.

Il semble que la géométrie la plus favorable corresponde au cas où les faisceaux rouge et bleu ont la même taille. En effet si le faisceau bleu est plus large une partie de l'intensité est perdue (elle induit des franges de chauffage dans un volume qui n'est pas étudié) et si le faisceau bleu est très petit le temps caractéristique θ peut être suffisamment court pour correspondre aux échelles de temps étudiées

Nous retiendrons simplement que pour une intensité donnée du faisceau de chauffage il y a tout intérêt à travailler dans le cas où les faisceaux rouge et bleu ont la même taille.

A P P E N D I C E IX

Etude de l'évolution de la température à la suite d'une perturbation de la température dans le modèle hydrodynamique phénoménologique.

Nous nous placerons dans une géométrie de réseau plan c'est-à-dire que nous supposerons qu'à l'instant initial, seul $T(\vec{k}, 0)$ est différent de zéro et que la quantité observée est $T(\vec{k}, t)$. La fonction de corrélation qui intervient est par transformation de Laplace :

$$\frac{\langle T(\vec{k}, s) T(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle T(\vec{k}, 0) T(\vec{k}, 0) \rangle} = \frac{N_c(s)}{D(s)}$$

où $D(s)$ est le déterminant et $N_c(s)$ le cofacteur TT de la matrice $sI + W(s)$.

Pour le modèle hydrodynamique phénoménologique la matrice $W(s)$ est donnée au tableau II 1 et l'équation de dispersion ($D(s)=0$) est étudiée en détail au paragraphe II A 2. Le numérateur $N_c(s)$ vaut :

$$N_c(s) = s \left(s + b_\infty + \frac{b_0 - b_\infty}{1 + s\tau_\eta} \right) + \frac{C_0^2 k^2}{\gamma}$$

Compte tenu des résultats obtenus sur la dispersion de la vitesse du son nous avons (cf II A-2) :

$$b_\infty + \frac{b_0 - b_\infty}{1 + s\tau_\eta} = \frac{(C_0^2 - C_\infty^2) k^2}{s + \frac{1}{\tau_\eta}}$$

En multipliant le numérateur par les mêmes facteurs que le dénominateur l'expression de $N_c(s)$ approchée au cas des temps longs s'écrit :

$$\left(s + \frac{1}{\tau_\eta} \right) \left(s + \frac{1}{\tau_\lambda} \right) \frac{N_c(s)}{C_\infty^2 k^2} = \left[s \left(\frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{\gamma+1}{\gamma} - 1 \right) + \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{1}{\gamma} \frac{1}{\tau_\eta} \right] \left[s + \frac{1}{\tau_\lambda} \right]$$

Etudions les diverses contributions à l'évolution de la température.

Considérons d'abord le cas où τ_n et τ_λ sont très petits devant le temps de diffusion de la chaleur.

Les racines de l'équation de dispersion valent alors :

$$-\frac{C_0^2}{C_\infty^2} - \frac{1}{\tau_n}, -\frac{1}{\tau_\lambda}, -a_0$$

avec : $a_0 = \left(-\frac{\lambda}{C_p}\right)_0 \frac{k^2}{\rho_0}$

Nous trouvons pour les intensités :

$$I_{M_\lambda}^0 = 0 \quad I_{M_n}^0 = \left(\frac{C_0^2}{C_\infty^2} - 1\right) \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad I_R^0 = \frac{1}{\gamma}$$

Dans l'exemple numérique utilisé à la partie II nous aurons :

$$\frac{C_0^2}{C_\infty^2} = 0,5 \quad \gamma = 1,15$$

$$I_{M_\lambda}^0 = 0 \quad I_{M_n}^0 = -0,93 \quad I_R^0 = 0,81$$

Examinons ensuite le cas où τ_n et τ_λ sont les plus longs du problème.

Les racines de l'équation de dispersion valent :

$$-\left[\gamma - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}(\gamma-1)\right]a_\infty, -\frac{C_0^2}{C_\infty^2} \frac{1}{\gamma - \frac{C_0^2}{C_\infty^2}(\gamma-1)}, -\frac{1}{\tau_n}, -\frac{a_0}{a_\infty}, -\frac{1}{\tau_\lambda}$$

Nous trouvons alors pour les intensités :

$$I_{M_\lambda} \sim 0 \quad I_{M_n} \sim 0 \quad I_R \sim \frac{C_0^2}{C_\infty^2} \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) - 1$$

Ce calcul montre qu'en dehors de la zone de couplage où les modes sont mélangés la contribution du mode M_λ est négligeable. C'est-à-dire qu'une expérience de calorimétrie permettant de mesurer la température à la suite d'une perturbation de la température ne permettra pas d'étudier directement (en dehors des zones de couplage) ce mode de relaxation.

LISTE DES REFERENCES

---:---:---:---:---:---:---:---

- [¹] R.O. DAVIES and G.O. JONES
Advances in physics, 2, n°7, 370 (1953),
- [²] R. PICCIRELLI and T.A. LITOVITZ
J. Acoust. Soc. Am. 29, 1009 (1957),
- [³] K.F. HERZFELD and T.A. LITOVITZ
Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves
Academic Press, New York (1959),
- [⁴] R.D. MOUNTAIN
J. Res. Natl. Bur. Std. 70A, 207 (1966),
- [⁵] R.D. MOUNTAIN
J. Res. Natl. Bur. Std. 72A, 95 (1968),
- [⁶] W.S. GORNALL, G.I.A. STEGEMAN, B.P. STOICHEFF, R.H. STOLEN and V. VOLTERRA
Phys. Rev. Lett. 17, 297 (1966),
- [⁷] D.A. PINNOW, S.J. CANDAU, J.T. LA MACCHIA and T.A. LITOVITZ
J. Acoust. Soc. Am. 43, 131 (1968),
- [⁸] C. DEMOULIN
Thèse de 3ème Cycle, Paris (1974),
- [⁹] J.P. HANSEN and I.R. McDONALD
Theory of Simple Liquids
Academic Press, London (1976),
- [¹⁰] D. LEVESQUE, L. VERLET and J. KURKIJARVI
Phys. Rev. A7, 1690 (1973),
- [¹¹] B. WUNDERLICH
J. Phys. Chem. 64, 1052 (1960),
- [¹²] G.E. GIBSON and W.F. GIAUQUE
J. Am. Chem. Soc. 45, 93 (1923),
- [¹³] A. SCHULZ
J. Chem. Phys. 51, 530 (1954),
- [¹⁴] D. HARRAN
Thèse, Bordeaux (1976),
- [¹⁵] C.T. MOYNIHAN, A.J. EASTEAL and J. WILDER
J. Phys. Chem. 78, 2673 (1974),
- [¹⁶] T.A. LITOVITZ and C.M. DAVIS
in Physical Acoustic Vol. 2, Part. A,
W.P. MASON, Ed., Academic Press, Inc., New York (1965)

- [¹⁷] D.W. DAVIDSON and R.H. GOLE
J. Chem. Phys. 19, 1484 (1951),
- [¹⁸] A. RAHMAN
Phys. Rev. A136, 405 (1964),
- [¹⁹] A. RAHMAN and F.H. STILLINGER
J. Chem. Phys. 55, 3336 (1971),

F. H. STILLINGER and A. RAHMAN
J. Chem. Phys. 57, 1281 (1972),
- [²⁰] B.J. ALDER and T.E. WAINWRIGHT
Phys. Rev. A1, 18 (1970),
- [²¹] D. LEVESQUE and L. VERLET
Phys. Rev. A2, 2514 (1970),
- [²²] R. PECORA and B.J. BERNE
Dynamic light scattering
John Wiley and Sons, Inc. New York (1976),
- [²³] M. BORN and E. WOLF
Principles of Optics
Pergamon Press, New York (1959),
- [²⁴] M. BERARD
Thèse de 3ème Cycle, Paris (1972),
- [²⁵] L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ
Statistical Physics
Pergamon Press, London-Paris (1965),
- [²⁶] E. JAKEMAN
in Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy
Plenum Press, New York-London (1974),
- [²⁷] I. L. FABELINSKY
Molecular Scattering of Light
Plenum Press, New York (1968),
- [²⁸] D.W. POHL, S.E. SCHWARZ and V. IRNIGER
Phys. Rev. Lett. 31, 32 (1973),
- [²⁹] H. EICHLER, G. SALJE and H. STAHL
J. Appl. Phys. 44, 5383 (1973),
- [³⁰] H. MORI
Prog. of Theor. Phys. 28, 763 (1962),
Prof. of Theor. Phys. 34, 399 (1965),
- [³¹] B. BERNE
in Statistical Mechanics, Part. B
Plenum Press, New York (1977),

- [³²] S.R. de GROOT and P. MAZUR
Non Equilibrium Thermodynamics
North Holland, Amsterdam-London (1969),
- [³³] C. COHEN-TANNOUDJI
Cours au Collège de France, Paris (1977),
- [³⁴] L.D. LANDAU and G. PLACZEK
Z. Phys. Sowjetunion, 5, 172 (1934),
- [³⁵] P. SCHOFIELD
in Physics of Simple Liquids, H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson and
G.S. Rushbrooke
North Holland, Amsterdam (1968),
- [³⁶] C. MURASE
J. Phys. Soc. Japan 29, 549 (1970),
- [³⁷] T.J. GREYTAK and G. B. BENEDEK
Phys. Rev. Lett. 17, 179 (1966),
N.A. CLARK
Phys. Rev. A12, 232 (1975),
Phys. Rev. A12, 2092 (1975),
M. HUBERT and A.D. MAY
Can. J. of Phys. 53, 343 (1975),
- [³⁸] J.R.D. COPLEY and S.W. LOVESEY
Rep. Prog. Phys. 38, 461 (1975),
- [³⁹] A.M. CAZABAT
Thèse, Paris (1976),
- [⁴⁰] C.J. MONTROSE, V.A. SOLOVYEV and T.A. LITOVITZ
J. Acoust. Soc. Am. 43, 117 (1967),
- [⁴¹] W.H. NICHOLS and E.F. CAROME
J. Chem. Phys. 49, 1000 (1968),
- [⁴²] E. TONG and R.C. DESAI
Phys. Rev. A2, 2129 (1970),
R.C. DESAI and R. KAPRAL
Phys. Rev. A6, 2377 (1972),
- [⁴³] C. ALLAIN-DEMOULIN, P. LALLEMAND and N. OSTROWSKY
Mol. Phys. 31, 581 (1976),
- [⁴⁴] M. WEINBERG and I. OPPENHEIM
Physica, 61, 1 (1972),
A.B. BHATIA and E. TONG
Phys. Rev. 173, 231 (1968),
J. Acoust. Soc. Am. 49, 1437 (1971),

- [⁴⁵] C.J. MONTROSE
Communication privée,
- [⁴⁶] B. QUENTREC and I. OPPENHEIM
à paraître dans Physica A,
- [⁴⁷] A. MUNSTER
Thermodynamique des Processus Irréversibles
P.U.F. Paris (1966),
- [⁴⁸] Th. DORFMULLER et H. DUX
Communication privée,
- [⁴⁹] A.M. CAZABAT, P. LALLEMAND and J. LAROUC
Opt. Comm. 13, 179 (1975),
- [⁵⁰] R.O. DAVIS and J. LAMB
Proc. R. Soc. B, 69, 293 (1956),
- [⁵¹] A.B. BHATIA
Ultrasonic Absorption
Clarendon Press, Oxford (1967),
- [⁵²] F. REIF
Fundamentals of Statistical and Thermal Physics
McGray - Hill Book Company, New York (1965),
- [⁵³] N. EMANUEL et D. KNORRE
Cinétique Chimique
Éditions Mir, Moscou (1975),
- [⁵⁴] G. WILLIAMS and D.C. WATTS
Trans. Faraday Soc. 66, 80 (1970),
- [⁵⁵] P.B. MACEDO and A. NAPOLITANO
J. Res. Natl. Bur. Stand. 72A, 425 (1968),
- [⁵⁶] J. WONG and C.A. ANGELL
Glass Structure by Spectroscopy
Marcel Dekker, Inc., New York Basel (1976),
- [⁵⁷] H. TWEER, J.H. SIMMONS and P.B. MACEDO
J. Chem. Phys. 54, 1952 (1971),
F.S. HOWELL, R.A. BOSE, P.B. MACEDO and C.T. MOYNIHAN
J. Phys. Chem. 78, 639 (1974),
- [⁵⁸] C.A. ANGELL
J. Phys. Chem. 75, 3698 (1971),
- [⁵⁹] P.B. MACEDO, W. CAPPS and T.A. LITOVITZ
J. Chem. Phys. 44, 3357 (1966),
D. TURNBULL and M.H. COHEN
J. Chem. Phys. 52, 3038 (1970),

- [⁶⁰] S.H. GLARUM
J. Chem. Phys. 33, 639 (1960),
- [⁶¹] M.C. PHILLIPS, A.J. BARLOW and J. LAMB
Proc. Roy. Soc. A329, 193 (1972),
- [⁶²] J.H. GIBBS and E.A. DIMARZIO
J. Chem. Phys. 28, 373 (1958),
J.H. GIBBS
in Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 1,
edited by J.D. Mackenzie, Butterworths, London (1960),
- [⁶³] M. GOLDSTEIN
J. Chem. Phys. 64, 4767 (1976),
J. Chem. Phys. 67, 2246 (1977),
- [⁶⁴] C. DEMOULIN, C.J. MONTROSE and N. OSTROWSKY
Phys. Rev. A9, 1740 (1974),
- [⁶⁵] W. SLIE, A. DONFOR and T.A. LITOVITZ
J. Chem. Phys. 44, 3712
- [⁶⁶] E.M. FORGAN
Cryogenics, 207 (1974),
- [⁶⁷] T.A. LITOVITZ and G.E. McDUFFIE Jr.
J. Chem. Phys. 39, 729 (1963),
- [⁶⁸] I.L. FABELINSKII, L.M. SABIROV and V.S. STARUNOV
Phys. Lett. 29A, 414 (1969),
G.I.A. STEGEMAN and B.P. STOICHEFF
Phys. Rev. Lett. 21, 202 (1968),
- [⁶⁹] C. VAUCAMPS, J.P. CHABRAT, L. LETAMENDIA, G. NOUCHI et J. ROUCH
J. de Phys. 37, 1197 (1976),
- [⁷⁰] N.D. GERSHON and I. OPPENHEIM
J. Chem. Phys. 59, 1337 (1973),
- [⁷¹] N.D. GERSHON
Chem. Phys. Letters 39, 395 (1976),
- [⁷²] D.A. PINNOW, S.J. CANDAU and T.A. LITOVITZ
J. Chem. Phys. 49, 347 (1968),
- [⁷³] P. LALLEMAND and N. OSTROWSKY
Opt. Comm. 8, 409 (1973),
- [⁷⁴] C.J. MONTROSE
Communication privée,
- [⁷⁵] E. JAKEMAN and E.R. PIKE
J. Phys. A2, 411 (1969),

- [⁷⁶] C.J. OLIVER
in Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy
Plenum Press, New York-London (1974),
- [⁷⁷] H. DUX et Th. DORFMULLER
Communication privée,
- [⁷⁸] J.B. LATOVSKA
B.S.T.J. 55, 1225 (1976),
- [⁷⁹] J.H. VANVLECK and D. MIDDLETON
Proc. I.E.E.E. 54, 2 (1966),
- [⁸⁰] C. ALLAIN et P. LALLEMAND
C.R.A.S. (B) , 285 , 187 (1977)
- [⁸¹] A. E. SIEGMAN
J. Opt. Soc. Am. 67, 545 (1977),
- [⁸²] H.S. CARSLow and J.C. JAEGER
Conduction of Heat in Solids
Clarendon Press, Oxford (1959)
- [⁸³] Handbook of Chemistry and Physics
Chemical Rubber Publishing Company , Cleveland (1961).