



HAL
open science

Application d'un modèle de cage à l'étude de la dépolariation du rayonnement Rayleigh diffusé par un gaz rare sous très haute pression

M. Thibeau, B. Oksengorn

► **To cite this version:**

M. Thibeau, B. Oksengorn. Application d'un modèle de cage à l'étude de la dépolariation du rayonnement Rayleigh diffusé par un gaz rare sous très haute pression. *Journal de Physique*, 1969, 30 (1), pp.47-52. 10.1051/jphys:0196900300104700 . jpa-00206763

HAL Id: jpa-00206763

<https://hal.science/jpa-00206763v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

APPLICATION D'UN MODÈLE DE CAGE A L'ÉTUDE DE LA DÉPOLARISATION DU RAYONNEMENT RAYLEIGH DIFFUSÉ PAR UN GAZ RARE SOUS TRÈS HAUTE PRESSION

Par M. THIBEAU et B. OKSENGORN,
Laboratoire des Hautes Pressions, C.N.R.S., 92-Bellevue, France.

(Reçu le 19 juillet 1968.)

Résumé. — Utilisant une formulation simple de la théorie de fluctuations du champ interne, nous avons donné [1] une expression du taux de dépolarisation du rayonnement diffusé par les gaz rares comprimés applicable aux densités moyennes. Dans le présent article est présentée une théorie du même type, mais dans laquelle est utilisé un modèle de cage qui convient aux densités élevées, et conduit d'ailleurs à des résultats représentant assez bien les variations observées.

Abstract. — The present paper extends the previous calculation of Rayleigh scattering in rare gases using a cage model which in principle is applicable at high densities. As in the earlier work [1] the theory is based on the statistical fluctuations of the internal electric field at each atom due to its irregular environment. The results reproduce reasonably well the trend of experimental data.

Introduction. — On sait qu'un milieu continu, homogène, isotrope, parcouru par une onde électromagnétique plane, ne diffuserait pas : le rayonnement des différents moments dipolaires créés par l'onde électromagnétique est détruit par interférence. Smoluchowski [2] remarqua que cette destruction n'était pas totale dans un milieu où la densité fluctue, ce qui permit à Einstein [3] de déterminer le taux de diffusion du milieu; Rocard [4] (voir aussi [5]) corrigea ce calcul, en faisant remarquer que ces inhomogénéités ne s'accompagnaient pas de fluctuations de champ. Mais ceci ne permet pas d'expliquer la dépolarisation de la lumière diffusée par un gaz rare comprimé. La dépolarisation peut relever de deux mécanismes :

- sous pression un atome n'a plus la symétrie sphérique,
- le champ polarisant fluctue.

Cette dernière voie a été explorée dans les travaux [6], [10] et [1]. Ces études correspondent à celles effectuées en électrostatique pour déterminer avec précision la constante diélectrique des milieux denses [11] à [13]. Yvon [6] est le maître d'œuvre de cette théorie de fluctuations, Fixman [7] reprit ces calculs en s'efforçant de limiter le nombre d'approximations. Ces deux auteurs relient la dépolarisation à l'influence des fluctuations de champ sur le taux de diffusion du milieu, mais l'expression du taux de dépolarisation ne se prête pas à un calcul numérique.

Buckingham et Stephens [8] en donnèrent une expression numériquement contrôlable mais négligèrent les phénomènes d'interférence et l'accord avec l'expérience n'est pas très satisfaisant [1]. Après avoir donné une expression simple du taux de dépolarisation, bien vérifiée à basse densité, nous avons tenté [1] et [10] de tenir compte des interférences observées à hautes densités à l'aide d'un modèle quasi cristallin, inadéquat à très haute densité, et nous tentons d'utiliser dans cet article un modèle de cage.

De façon très différente, les auteurs [14] ont attribué la dépolarisation aux modifications de polarisabilité de l'atome comprimé. Des essais de synthèse entre ces deux types de théorie avaient déjà été tentés [15] à [18] pour interpréter les écarts aux lois de Clausius-Mosotti et Lorentz-Lorenz.

Cependant, dans le cas de l'argon, nous avons vérifié [1] qu'une théorie de fluctuations de champ fournissait de bons résultats aux basses densités, ce qui nous a incités à prolonger cette étude aux hautes densités.

Expression générale du taux de dépolarisation. — Un milieu dense formé d'atomes d'un gaz rare est soumis à l'action d'une onde électromagnétique plane linéairement polarisée de pulsation $\omega_0 = k_0 c$ et on observe l'intensité diffusée dans une direction donnée perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente. Si on fait tourner le plan de polarisation de l'onde incidente, l'intensité diffusée varie

entre un minimum i (plan de polarisation perpendiculaire à la direction de diffusion) et un maximum I (plan de polarisation parallèle), la détermination de i/I est analogue à celle d'un taux de dépolarisation. Ce rapport, nul en milieu dilué [19], devient mesurable pour un gaz comprimé [1] et [20]. Nous reprenons les notations de l'article [1].

Avec les approximations discutées en [1], le champ agissant sur l'atome h peut s'écrire :

$$\mathbf{F}^h = \mathbf{G}^h + \alpha \sum_{l \neq h} S^{lh} \mathbf{G}^h \quad (1)$$

- α est la polarisabilité de l'atome de gaz rare,
- \mathbf{G}^h désigne le champ polarisant, pris en moyenne sur toutes les configurations possibles, agissant sur l'atome h ; \mathbf{G}^h est colinéaire au champ excitateur,
- S^{lh} est le tenseur permettant, dans l'approximation quasi stationnaire, de décrire le champ créé en h par un dipôle situé en l :

$$S^{lh} = 1/4\pi\epsilon_0 \left[\nabla_l \cdot \nabla_h \cdot \left(\frac{1}{R^{lh}} \right) \right] \quad (2)$$

- l'indice ($'$) rappelle qu'on admet que seuls participent aux fluctuations de champ les atomes l suffisamment voisins de l'atome h (à une distance inférieure à une fraction de longueur d'onde).

Selon [1], le rayonnement diffusé présente alors le taux de dépolarisation :

$$\frac{i}{I} = 2\alpha^2 \frac{V_M}{RT\chi_T} \left\langle \sum_{\substack{l \neq a \\ p, q \neq p}} S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq} \right\rangle \quad (3)$$

- V_M = volume molaire du gaz considéré dont la température et le coefficient de compressibilité isotherme sont T et χ_T ,
- $S_{uv}^{al} = \mathbf{u}(S^{al}\mathbf{v})$ où \mathbf{u} et \mathbf{v} sont deux vecteurs ortho-normés,
- $\langle \rangle$ désigne une moyenne sur toutes les configurations possibles,
- l'indice ($'$) représente les restrictions de choix de l et q liées à la proximité de a , l et de p , q .

A haute densité, les atomes l tendent à entourer régulièrement l'atome h et, comme en moyenne sur toutes les orientations S^{lh} est nulle (ce que nous définirons comme étant la propriété 1), ceci signifie que les fluctuations de champ — représentées par le terme $\alpha \sum_{l \neq h} S^{lh} \mathbf{G}^h$ — s'atténuent et que i tend à s'annuler à haute densité (propriété 2). De façon plus générale, si un atome h est entouré d'un diélectrique homogène compris entre deux sphères concentriques — ce qui peut schématiser une répartition très régulière d'atomes l environnants — on sait que : $\sum \frac{1}{R^{lh}} = \text{Cte}$, quelle que soit la position de l'atome h à l'intérieur de la sphère la plus petite. Ce résultat est bien connu en électrostatique. Les formules (1) et (2) indiquent

que cette couronne homogène ne crée pas alors de champ sur l'atome h , puisque ce champ fait intervenir les dérivés de $\sum \frac{1}{R^{lh}}$. Nous appellerons (propriété 3) ce résultat. Il est difficile de traduire numériquement les propriétés (1), (2) et (3) dans le cas d'un fluide réel, mais on peut le faire grâce à un modèle.

Modèle étudié. — Nous supposons que le centre de chaque atome se trouve dans une cage sphérique, la densité de présence en un point n'étant fonction que de la distance de ce point au centre de la cage (r). La position d'un atome dans sa cage est indépendante de celle de l'atome voisin. Les cages ont toutes le même volume et leurs centres sont disposés régulièrement. Nous traduirons les propriétés (1) et (3) en admettant (propriété 4) que, lorsque tous les atomes $l \neq h$ se trouvent en leurs positions d'équilibre, ils ne créent pas de fluctuation de champ dans toute la cage contenant l'atome h . Selon le raisonnement développé par Kirkwood [11], on peut remarquer que le moment dipolaire créé par l'action de l'atome l sur l'atome h ne dépend pas du volume de ces atomes, si on assimile chaque atome à une distribution à symétrie sphérique de matière polarisable et si on exclut les recouvrements. Il suffit de confondre chaque atome avec son centre en lui attribuant la polarisabilité de tout l'atome. Ceci peut être aisément retrouvé [1], grâce au raisonnement qui a permis d'établir la propriété 3. De la même façon, le champ moyen créé par un atome sur son environnement est le même que si cet atome était situé au centre de sa cage (propriété 5) puisque la densité moyenne de polarisabilité dans la cage présente une symétrie sphérique. Par la suite, pour le calcul du taux de dépolarisation, nous remplacerons les atomes par leurs centres (auxquels nous attribuerons la polarisabilité α de l'atome) sans modifier pour autant les distributions interatomiques.

Nous pouvons désormais calculer la valeur de $A = \langle \sum' S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq} \rangle$ intervenant dans le calcul du taux de dépolarisation (3) en nous aidant de ce modèle.

Expression rigoureuse de A . — Si nous appelons \mathbf{r}_i le déplacement de l'atome l dans la cage, S_{uv}^{al} dépend des positions des atomes a et l :

$$S_{uv}^{al} = f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l)$$

si on définit $\overline{S_{uv}^{al}}^l$ comme étant la moyenne (prise sur toutes les positions de l'atome 1) de S_{uv}^{al} , la propriété 5 conduit aux résultats suivants :

$$\overline{S_{uv}^{al}}^l = f^{al}(\mathbf{r}_a, 0) \quad \text{et} \quad \overline{S_{uv}^{al}}^{a,l} = f^{al}(0, 0) \quad (4)$$

les formules (4) et la propriété 4 se traduisent alors par la relation :

$$\sum_l \overline{f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l)}^l = 0. \quad (5)$$

Pour calculer $A = \langle \sum' S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq} \rangle$, nous allons scinder les termes intervenant dans cette sommation en plusieurs classes :

- 1^{re} classe : les atomes a, l, p, q sont tous distincts,
 2^e classe : un des atomes a ou l est identique à un des atomes p ou q ,
 3^e classe : les couples a, l et p, q sont formés des mêmes atomes.

CONTRIBUTION DE LA 1^{re} CLASSE. — Les atomes a, l, p, q étant dans 4 cages distinctes, les déplacements sont indépendants et la contribution (A_1) à A se réduit à :

$$A_1 = \langle \sum' \overline{S_{uv}^{al}} \overline{S_{uv}^{pq}} \rangle$$

où la moyenne $\langle \rangle$ se réduit à une moyenne sur l'orientation d'ensemble du modèle; par la suite, $\langle \rangle$ désignera l'ensemble des moyennes qui ne sont pas déjà explicitées à l'aide des barres supérieures. Effectuons d'abord la sommation sur q (q doit rester distinct de a, l et p).

La formule (5) peut s'écrire :

$$\sum'_{q \neq a \text{ et } l} \overline{S_{uv}^{pq}} + \overline{S_{uv}^{pa}} + \overline{S_{uv}^{pl}} = 0$$

contribution
de $q=a$ contribution
de $q=l$

donc :

$$\sum'_{\substack{q \neq a, l, p \\ p \neq a, l, q}} \overline{S_{uv}^{pq}} = - \sum'_{p \neq a \text{ et } l} (\overline{S_{uv}^{pa}} + \overline{S_{uv}^{pl}}).$$

De la même façon, la relation (5) fournit :

$$\sum'_{p \neq l} \overline{S_{uv}^{pa}} + \overline{S_{uv}^{la}} = 0 \text{ et } \sum'_{p \neq a} \overline{S_{uv}^{pl}} + \overline{S_{uv}^{al}} = 0$$

et :

$$A_1 = 2 \sum'_{l \neq a} (\overline{S_{uv}^{al}})^2 \quad (6)$$

puisque $S^{al} = S^{la}$.

CONTRIBUTION DE LA 2^e CLASSE (A_2). — Il y a plusieurs sous-catégories; considérons le cas $a = p$ (a, l et q étant distincts). Il nous faut calculer :

$$A'_2 = \langle \sum'_{l, q \neq a \neq l} \overline{S_{uv}^{al}} \overline{S_{uv}^{aq}} \rangle.$$

Les moyennes sur les translations dans les cages a, l et q sont indépendantes, et :

$$A'_2 = \langle \sum' \overline{S_{uv}^{al}} \overline{S_{uv}^{aq}} \rangle$$

où $\langle \rangle$ désigne une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu et sur les déplacements de a dans sa cage; or (formule (5)) :

$$\sum'_{q \neq l} \overline{S_{uv}^{aq}} + \overline{S_{uv}^{al}} = 0$$

et :

$$A'_2 = - \langle \sum' (\overline{S_{uv}^{al}})^2 \rangle.$$

La contribution de toutes les sous-catégories fournit :

$$A_2 = -2 \langle \sum' [(\overline{S_{uv}^{al}})^2 + (\overline{S_{uv}^{al}})^2] \rangle \quad (7)$$

$\langle \rangle$ indique une moyenne sur les déplacements de a et l et sur l'orientation d'ensemble du milieu.

CONTRIBUTION DE LA 3^e CLASSE (A_3). — Seuls deux cas possibles ($a = p, l = q$ ou $a = q, l = p$).

Comme :

$$S^{al} = S^{la}$$

$$A_3 = 2 \langle \sum' (\overline{S_{uv}^{al}})^2 \rangle. \quad (8)$$

La valeur de A est donc :

$$A = A_1 + A_2 + A_3$$

$$A = 2 \langle \sum'_{l \neq a} (\overline{S_{uv}^{al}})^2 - (\overline{S_{uv}^{al}})^2 - (\overline{S_{uv}^{al}})^2 + (\overline{S_{uv}^{al}})^2 \rangle \quad (9)$$

où $\langle \rangle$ n'indique plus qu'une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu diffusant, ce qui peut s'écrire :

$$A = 2 \langle \sum'_{l \neq a} [(\overline{f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l)})^2 - (\overline{f^{al}(\mathbf{r}_a, 0)})^2 - (\overline{f^{al}(0, \mathbf{r}_l)})^2 + (\overline{f^{al}(0, 0)})^2] \rangle. \quad (10)$$

Posons :

$$B^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l) = f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l) - f^{al}(\mathbf{r}_a, 0) \quad (11)$$

et :

$$C^{al}(\mathbf{r}_l) = B^{al}(0, \mathbf{r}^l) = f^{al}(0, \mathbf{r}_l) - f^{al}(0, 0) \quad (12)$$

$$\overline{(B^{al})^2}^{a,l} = \overline{[f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l)]^2}^{a,l} - 2 \overline{f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l) f^{al}(\mathbf{r}_a, 0)}^{a,l} + \overline{[f^{al}(\mathbf{r}_a, 0)]^2}^{a,l}$$

les relations (4) nous conduisent alors à :

$$\overline{(B^{al})^2}^{a,l} = \overline{[f^{al}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_l)]^2}^{a,l} - \overline{[f^{al}(\mathbf{r}_a, 0)]^2}^{a,l} \quad (13)$$

$$\overline{(C^{al})^2}^{a,l} = \overline{[f^{al}(0, \mathbf{r}_l)]^2}^{a,l} - \overline{[f^{al}(0, 0)]^2}^{a,l} \quad (14)$$

d'où :

$$A = 2 \langle \sum'_{l \neq a} [\overline{(B^{al})^2} - \overline{(C^{al})^2}]^{a,l} \rangle. \quad (15)$$

Nous choisissons un trièdre Oxyz tel que les directions Ox et Oy coïncident avec \mathbf{u} et \mathbf{v} et nous appelons R^{al} la distance des atomes a et l et R_0^{al} la distance des centres de cage correspondants :

$$\mathbf{R}^{al}(X^{al}, Y^{al}, Z^{al}) = \mathbf{R}_0^{al} + \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^a; \quad \mathbf{r}_l = \mathbf{r}_a(x^{al}, y^{al}, z^{al})$$

$$f^{al} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \left(\frac{1}{R^{al}} \right) = \frac{3}{4\pi\epsilon_0} \frac{X^{al} Y^{al}}{(R^{al})^5}. \quad (16)$$

Aux hautes densités, le diamètre des cages est petit et r^a et r^l sont petits devant R_0^{al} ; nous allons tenter d'exprimer les grandeurs recherchées à l'aide d'un

développement limité, considérant les dimensions de cage faibles devant les distances mutuelles. Ceci est vrai avec notre définition particulière des cages.

CALCUL APPROCHÉ DE A . —

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}^a, \mathbf{r}^l) &= f(0, 0) + x \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) + y \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right) + z \left(\frac{\partial f}{\partial Z} \right) \\
&+ \frac{x^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right) + xy \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Y} \right) + \frac{y^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y^2} \right) + yz \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y \partial Z} \right) \\
&+ \frac{z^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Z^2} \right) + xz \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Z} \right) \\
&+ \frac{x^3}{6} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X^3} \right) + \frac{xy^2}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X \partial Y^2} \right) \\
&- \frac{x^2 y}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X^2 \partial Y} \right) + \frac{y^3}{6} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial Y^3} \right) + \frac{y^2 z}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial Y^2 \partial Z} \right) \\
&+ \frac{yz^2}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial Y \partial Z^2} \right) + \frac{z^3}{6} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial Z^3} \right) + \frac{z^2 x}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial Z^2 \partial X} \right) + 0(r^4).
\end{aligned} \tag{17}$$

Pour simplifier l'écriture, nous avons omis les indices al dont la mise en place est évidente, les dérivées sont à prendre en $R^{al} = R_0^{al}$. On effectue de la même façon le calcul de B^{al} et C^{al} , les termes d'ordre zéro sont d'ailleurs nuls, ceux d'ordre 1 sont identiques. Le premier terme non nul de $(B^{al})^2 - (C^{al})^2$ est donc le terme d'ordre 3 qui est nul en moyenne par suite de l'égalité de probabilité d'un déplacement et du déplacement opposé. Le premier terme non nul en moyenne est le terme d'ordre 4 que nous appellerons D^{al} :

$$\begin{aligned}
D^{al} &= (x^a x^l)^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right)^2 + [(x^l y^a)^2 + (x^a y^l)^2] \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Y} \right)^2 \\
&+ \text{termes obtenus par permutation circulaire} \\
&+ E^{al} \quad (l \neq a) \tag{18}
\end{aligned}$$

où :

$$\begin{aligned}
E^{al} &= (x^l x^a)^2 \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X^3} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) + (y^a x^l)^2 \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X \partial Y^2} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) \\
&+ (x^a x^l)^2 \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X^2 \partial Y} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right) + \text{termes semblables} \\
&\text{obtenus par permutation circulaire.}
\end{aligned}$$

En moyenne :

$$\langle (x^l)^2 \rangle = \langle (x^a)^2 \rangle = \langle (y^l)^2 \rangle = \dots = \frac{\langle r^2 \rangle}{3}$$

où $\langle r^2 \rangle$ représente la moyenne du carré de la distance r du centre de l'atome au centre de sa cage, d'où :

$$\begin{aligned}
\langle E^{al} \rangle &= \frac{\langle r^2 \rangle^2}{9} \left\langle \left[\left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) \left(\frac{\partial^3 f}{\partial X^3} + \frac{\partial^3 f}{\partial X \partial Y^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial X \partial Z^2} \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right) (\dots) + \left(\frac{\partial f}{\partial Z} \right) (\dots) \right] \right\rangle \tag{19}
\end{aligned}$$

le coefficient de $\left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)$ est $\frac{\partial}{\partial X} (\Delta f)$; or f dérive de $1/R$ et $\Delta f = 0$, donc $\langle E^{al} \rangle = 0$.

Or :

$$\begin{aligned}
A &= 2 \left\langle \sum_{l \neq a} \overline{(B^{al})^2} - (C^{al})^2 \right\rangle^{a,l} \\
&= 2 \langle D^{al} \rangle + 0(r^6) \\
&= \frac{2}{9} \langle r^2 \rangle^2 \sum_{l \neq a} \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Z^2} \right)^2 \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Y} \right)^2 + 2 \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y \partial Z} \right)^2 + 2 \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Z} \right)^2 \right\rangle \right\rangle + \dots \tag{20}
\end{aligned}$$

$\langle \rangle$ indique une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu.

Or :

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \left(\frac{1}{R} \right) \right]$$

et donc :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right)^2 \right\rangle &= \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y^2} \right)^2 \right\rangle \\
\left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Z^2} \right)^2 \right\rangle &= \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Z} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y \partial Z} \right)^2 \right\rangle
\end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned}
A &= \frac{2 \langle r^2 \rangle^2}{9} \left\langle \sum_{l \neq a} \left[2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right)^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + 5 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Z^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Y} \right)^2 \right] \right\rangle. \tag{21}
\end{aligned}$$

A l'aide des moyennes angulaires suivantes :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left(\frac{X_0}{R_0} \right)^2 \right\rangle &= \frac{1}{3}, \quad \left\langle \left(\frac{X_0 Y_0}{R_0^2} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{15}, \quad \left\langle \left(\frac{X_0}{R_0} \right)^4 \right\rangle = \frac{1}{5} \\
\left\langle \left(\frac{X_0 Z_0^2}{R_0^3} \right)^2 \right\rangle &= \frac{1}{35}, \quad \left\langle \left(\frac{X_0 Y_0}{R_0^2} \right)^4 \right\rangle = \frac{1}{105} \\
\left\langle \frac{X_0^6 Y_0^2}{R_0^8} \right\rangle &= \frac{1}{63}, \quad \left\langle \left(\frac{X_0 Y_0 Z_0^2}{R_0^4} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{315}
\end{aligned}$$

on aboutit aux relations :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right)^2 \right\rangle &= \frac{40}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R_0^{10}}, \quad \left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Z^2} \right)^2 \right\rangle = \frac{20}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R_0^{10}} \\
\left\langle \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Y} \right)^2 \right\rangle &= \frac{36}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R_0^{10}}
\end{aligned}$$

et donc :

$$A = 56 \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \sum_{l \neq a} \left(\frac{1}{R_0^{al}} \right)^{10}. \tag{22}$$

On en déduit d'après la relation (7) :

$$\frac{i}{I} = 112 \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_M}{RT\chi_T} \langle r^2 \rangle^2 \sum_{l \neq a} \left(\frac{1}{R_0^{al}} \right)^{10}. \tag{23}$$

Cette expression a une signification évidente dans le cas d'un milieu cristallin, il faut préciser le modèle pour l'appliquer au cas d'un fluide dense. Nous admettons que les centres de cage forment les nœuds d'un système cubique à faces centrées car ce système présente une symétrie élevée et est particulièrement compact; à une densité donnée c'est le système cristallin qui autorise aux atomes le plus de possibilités d'agitation autour de leurs positions d'équilibre et qui permet ainsi le mieux de rendre compte de la grande liberté d'organisation des fluides. Dans l'expression (23), l'inverse de la distance des centres apparaît à une puissance élevée et il suffit de tenir compte des 12 proches voisins. On assimile les atomes à des sphères rigides de diamètre σ_0 ; à la densité maximale ρ_0 que peut atteindre le milieu, les atomes sont jointifs, la distance entre deux atomes voisins est $\delta_0 = \sigma_0$; une densité plus faible ρ est obtenue en dilatant la maille élémentaire : δ_0 devient δ , où :

$$\delta = \sigma_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/3} \quad \text{et} \quad \sum_{l \neq a} \left(\frac{1}{R_0^{al}} \right)^{10} = \frac{12}{\sigma_0^{10}} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{10/3}.$$

Si on admet que la probabilité de présence du centre de l'atome est uniforme dans la cage, $\langle r^2 \rangle$ vaut $\frac{3}{20} d_c^2$ où d_c est le diamètre de cage. Le diamètre d_c définit la latitude de déplacement du centre de l'atome. L'expression (23) devient :

$$\frac{i}{I} = 30,24 \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0\sigma_0^3} \right)^2 \left(\frac{d_c}{\sigma_0} \right)^4 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{10/3} \frac{V_M}{RT\chi_T}. \quad (24)$$

Pour l'argon et dans le système C.G.S. non rationalisé ($4\pi\epsilon_0 = 1$), on adopte $\alpha = 1,63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\sigma_0 = 3,405 \text{ \AA}$, d'où on tire $\rho_0 = 1\,330 \text{ amagat}$. Il s'ensuit :

$$\frac{i}{I} = 5,155 \times 10^{-2} \cdot \left(\frac{d_c}{\sigma_0} \right)^4 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{10/3} \cdot \frac{V_M}{RT\chi_T}. \quad (25)$$

A ce stade du calcul, nous pourrions tenter d'estimer d_c , d'en déduire i/I et de comparer aux résultats expérimentaux. Mais i/I varie très vite avec d_c , qu'il est par ailleurs malaisé de définir, et nous préférons suivre la démarche inverse : nous tirerons de l'expression (25) la valeur de d_c que nous comparerons à diverses valeurs possibles du diamètre de cage.

CONFRONTATION AVEC L'EXPÉRIENCE. — La détermination expérimentale de i/I a été exposée dans l'article [1]; nous aidant de la formule (25) et des équations d'état [21], nous avons déduit les variations de (σ_0/d_c) avec la densité et reporté les variations sur la figure 1 (courbe en pointillés). Nous comparons ces valeurs avec celles prévues de façon indépendante.

Nous admettons qu'à la densité ρ_0 les atomes assimilés à des sphères rigides de diamètre σ_0 sont jointifs. A une densité inférieure ρ , on pourrait placer aux nœuds du réseau des sphères creuses jointives de diamètre $\sigma = \sigma_0 \sqrt[3]{\rho_0/\rho}$; on peut alors attribuer à

chaque atome la possibilité de se déplacer librement dans cette sphère et le diamètre de cage est alors $d_c = \sigma_0 (\sqrt[3]{\rho_0/\rho} - 1)$. Cette première définition des possibilités d'évolution d'un atome est très restrictive, mais assure l'indépendance des déplacements des différents atomes. Nous traçons la courbe correspondante de σ_0/d_c (fig. 1).

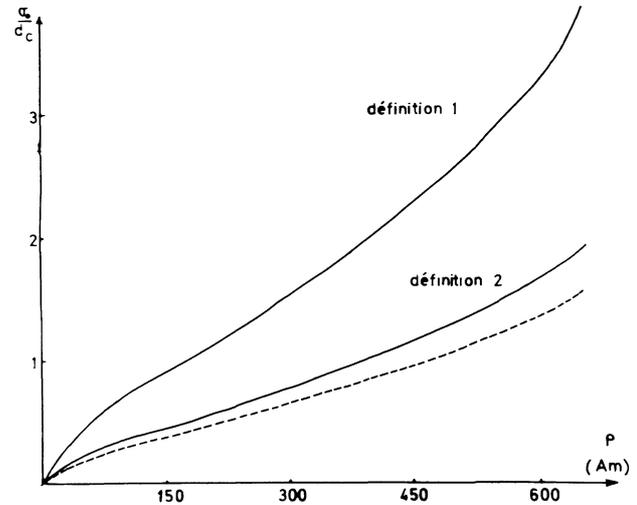


FIG. 1. — Comparaisons des valeurs de σ_0/d_c tirées des mesures de dépolarisation et de celles déduites de considérations d'encombrements atomiques.

Une deuxième définition plus traditionnelle consiste à assimiler la cage au volume sphérique accessible aux oscillations d'un atome, ses voisins étant à leurs positions de repos. Cette définition conduit à des dimensions de cage doubles de la précédente, elle est sans doute plus conforme aux possibilités réelles d'évolution de chaque atome mais induit des corrélations dans les déplacements de deux atomes voisins. Ces deux définitions sont symbolisées par la figure 2. L'accord avec la dernière définition semble plus satisfaisant.

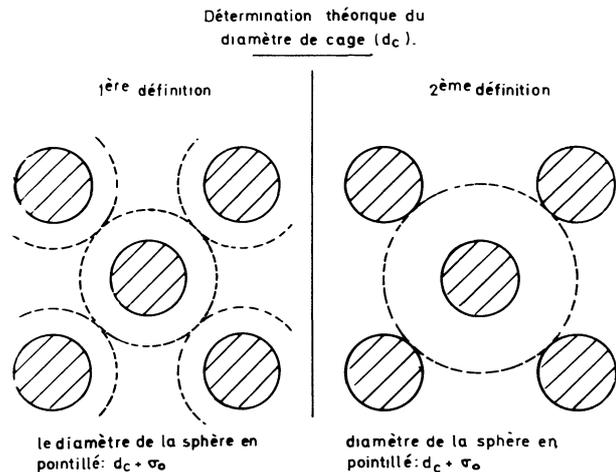


FIG. 2. — Deux définitions possibles des cages.

Conclusion. — Dans cet article et dans l'article [1], nous avons essayé de tester deux modèles de représentation des milieux denses : un modèle quasi cristallin et un modèle de cage, qui nous permettent de représenter les symétries naissant à haute densité. Ces modèles sont intéressants, car ce sont deux des grands modèles utilisés pour représenter les milieux denses [22] et [23]. Les résultats trouvés sont significatifs, particulièrement celui obtenu avec le modèle de cage, car la formule (23) reste valable pour un liquide et surtout pour un solide cristallin. Un double effort reste à faire : il faut pousser les développements à des ordres plus élevés, en particulier, il faut s'assurer que

nous avons bien le droit d'arrêter au premier ordre le calcul de fluctuation de champ (les autres ordres de fluctuations font intervenir un nombre plus élevé d'atomes, donc on doit s'attendre à des effets qui croissent très vite avec la densité, en fait, il n'en est probablement rien, les fluctuations d'ordre élevé étant beaucoup plus sensibles aux destructions par interférence qu'on observe dans les milieux denses). Ce point mériterait d'être contrôlé de façon précise; il faut aussi améliorer le modèle. Il semble cependant que dès maintenant on puisse envisager la dépolarisation comme moyen d'étude des structures des milieux denses formés de molécules isotropes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] THIBEAU (M.), OKSENGORN (B.) et VODAR (B.), Article au *J. Physique*, 1968, **29**, 287.
- [2] SMOLUCHOWSKI (M.), *Ann. Physik*, 1908, **25**, 205.
- [3] EINSTEIN (A.), *Ann. Physik*, 1910, **33**, 1275.
- [4] ROCARD (Y.), *Ann. Physique*, 1928, **10**, 158.
- [5] ROCARD (Y.), *Thermodynamique*, Masson, Paris (France), 1952, p. 388.
- [6] YVON (J.), *Actualités scientifiques et industrielles*, Hermann & C^{ie}, Paris, 1937, n° 542-543.
- [7] FIXMAN (M.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2074.
- [8] BUCKINGHAM (A. D.) et STEPHEN (M. J.), *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 884.
- [9] THEIMER (O.) et PAUL (R.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2508.
- [10] THIBEAU (M.), OKSENGORN (B.) et VODAR (B.), *C. R. Acad. Sci.*, 1967, **265**, 722.
- [11] KIRKWOOD (J. G.), *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 592.
- [12] DE BOER (J.), VAN DER MAESEN (F.) et TEN SELDAM (C.), *Physica*, 1953, **19**, 265.
- [13] NIJBOER (B. R. A.), *Physica*, 1953, **19**, 454.
- [14] LEVINE (H. B.) et BIRNBAUM (G.), *Phys. Rev. Letters*, 1968, **20**, 439.
- [15] TEN SELDAM (C. A.) et DE GROOT (S. R.), *Physica*, 1952, **18**, 905.
- [16] TEN SELDAM (C. A.) et DE GROOT (S. R.), *Physica*, 1952, **18**, 910.
- [17] DE BOER (J.), VAN DER MAESEN (F.) et TEN SELDAM (C. A.), *Physica*, 1953, **19**, 265.
- [18] JANSEN (L.) et MAZUR (P.), *Physica*, 1955, **21**, 193.
- [19] BRIDGE (N. J.) et BUCKINGHAM (A. D.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2733.
- [20] THIBEAU (M.), OKSENGORN (B.) et VODAR (B.), *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **263**, 135.
- [21] MICHELS (A.), LEVELT (M.) et DE GRAAL (W.), *Physica*, 1958, **24**, 659.
- [22] HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1954, p. 279.
- [23] HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1954, p. 311.