



**HAL**  
open science

## Effets des chocs multiples sur la diffusion de la lumière dans l'argon, le méthane, l'azote et l'éthylène gazeux

J. Berrue, A. Chave, B. Dumon, M. Thibeau

► **To cite this version:**

J. Berrue, A. Chave, B. Dumon, M. Thibeau. Effets des chocs multiples sur la diffusion de la lumière dans l'argon, le méthane, l'azote et l'éthylène gazeux. *Journal de Physique*, 1976, 37 (7-8), pp.845-854. 10.1051/jphys:01976003707-8084500 . jpa-00208480

**HAL Id: jpa-00208480**

**<https://hal.science/jpa-00208480v1>**

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.

Classification  
*Physics Abstracts*  
 2.246 — 6.150

## EFFETS DES CHOCS MULTIPLES SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS L'ARGON, LE MÉTHANE, L'AZOTE ET L'ÉTHYLÈNE GAZEUX

J. BERRUE, A. CHAVE, B. DUMON et M. THIBEAU

L.E.I.M.D.L., Faculté des Sciences, 49045 Angers Cedex, France

(Reçu le 22 décembre 1975, révisé le 23 février 1976, accepté le 1<sup>er</sup> mars 1976)

**Résumé.** — On étudie la diffusion de la lumière par des gaz comprimés jusqu'à 200 bar, en fonction de la densité. Dans le cas des molécules isotropes, on met en évidence les effets des collisions triples et d'ordre supérieur. On montre que ces effets sont correctement décrits par les calculs d'Alder *et coll.* en dynamique moléculaire. Pour les molécules anisotropes, nous avons pu séparer la contribution de l'anisotropie propre et de l'anisotropie collisionnelle à la diffusion dépolariée. Les hyperpolarisabilités collisionnelles sont principalement dues aux effets de champ de longue portée.

**Abstract.** — We have studied the scattering of light in these gases up to 200 atm. In the case of isotropic molecules, one sees evidence of triple and higher order collisions. We show that these effects are correctly described by the molecular dynamics calculations of Alder and co-workers. In the case of anisotropic molecules, we have been able to separate the effects of intrinsic anisotropy from that induced by collisions. The collision induced polarizabilities seem to be mainly due to long range local field effects.

**1. Méthodes expérimentales.** — Un faisceau linéairement polarisé horizontalement (polarisation notée  $h$ ) traverse un gaz sous pression (Fig. 1). On observe la lumière diffusée à angle droit, le plan de diffusion étant horizontal. Une lame demi-onde escamotable permet de rendre cette polarisation verticale ( $v$ ). Un photomultiplicateur, monté derrière un barillet portant un

jeu de polariseurs orientés, permet de mesurer les intensités diffusées de polarisation horizontale ( $H$ ), ou verticale notée ( $V$ ). On mesure ainsi les intensités polarisées  $V_v$  et dépolariées  $H_h$ ,  $V_h$  et  $H_v$ . Différentes difficultés ont dû être résolues pour mesurer ces intensités.

Malgré l'utilisation d'un matériau approprié : purosil A recuit, et d'un montage mécanique soigné, les fenêtres de la cuve introduisent sous pression une dépolariation, qui superposent aux intensités dépolariées faibles, l'intensité  $V_v$  beaucoup plus intense.  $H_h$  est beaucoup moins affecté, par cette superposition, que  $H_v$  et  $V_v$ . On définit comme taux de dépolariation le rapport

$$\eta = H_h/V_v.$$

Ce point et l'ensemble des points expérimentaux sont discutés en détail en [1].

La direction de diffusion n'est pas exactement de  $90^\circ$ , par suite de l'inclinaison des rayons diffusés, si  $\theta_m$  est l'inclinaison maximum des rayons sur l'axe, on montre que cette ouverture introduit une dépolariation parasite de l'ordre de  $\theta_m^2/4$ . On limite au maximum cette dépolariation en introduisant dans la branche de diffusion une lentille  $L_1$  dont le foyer est confondu avec la fenêtre de sortie qui diaphragme le faisceau diffusé : On peut ainsi collecter les rayons diffusés par un grand volume sans augmenter l'inclinaison des rayons. Une lentille  $L_2$  conjugue cette fenêtre et un

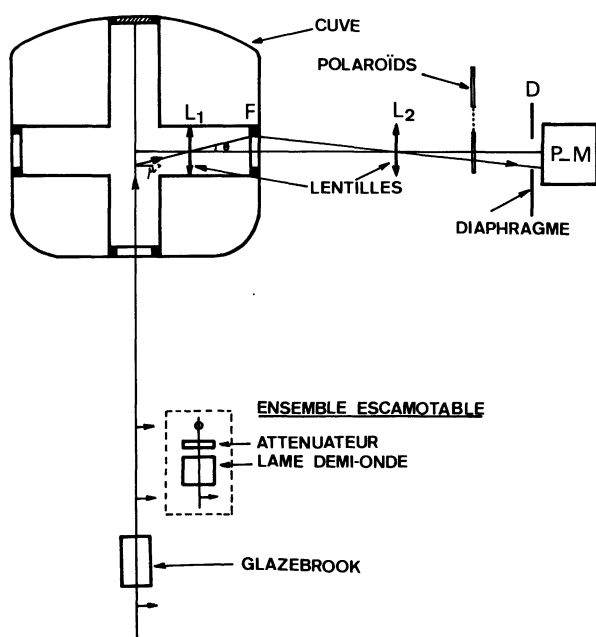


FIG. 1. — Montage expérimental.

diaphragme à iris situé devant le photomultiplicateur qui permet de limiter  $\theta_m$ .

De plus, les réflexions parasites mélangent les intensités  $H_h$  et  $V_v$ . Ainsi en pression nulle, pour l'argon, on détermine un taux de dépolarisation  $\eta_0$  de  $8,9 \times 10^{-4}$  (la contribution des rayons inclinés est de  $4,3 \times 10^{-4}$ ). Cette dépolarisation introduite par le montage est indépendante de la pression.

La lumière parasite  $H_{h_0}$  est importante, bien que réduite à son minimum par un jeu de diaphragmes approprié et une filtration du gaz (filtres Millipore). Elle représente une part importante de l'intensité  $H_h$  mesurée à la pression atmosphérique.

Par la suite, les intensités  $H_h$  que nous donnerons seront les intensités expérimentales  $H_{h_{exp}}$  corrigées de la lumière parasite et des dépolarisations introduites par l'expression :

$$\begin{aligned} V_v &= V_{v_{exp}} - V_{v_0} \\ H_h &= H_{h_{exp}} - \eta_{0Ar} V_v - H_{h_0} \\ \eta &= H_h/V_v. \end{aligned} \quad (1)$$

1.1 PRINCIPAUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les valeurs de  $H_h$ ,  $V_v$ ,  $H_h/V_v$  sont présentées pour les 4 gaz étudiés sur les figures 2, 3 et 4 en fonction de la densité exprimée en Amagat

$$\left( 1 \text{ Amagat} \approx \frac{1}{22,4 \times 10^{-3}} \text{ mole/m}^3 \right).$$

Sur le tableau suivant, nous présentons la valeur  $\eta_0$  de  $\eta$  à pression nulle comparée aux valeurs tirées des travaux de J. Bridge et D. Buckingham [2] et [10]; R. Rudder et R. Bach [3]; C. Watson et L. Rowell [4]; A. Massoulier [5] et [6]; J. P. Geindre *et coll.* [7]; Dintzis F. R. and Stein R. S. [8]; Gucker F. T. *et coll.* [9].

| Gaz<br>(Réf.)  | $\eta_0 \times 100$   |                |                               |
|----------------|-----------------------|----------------|-------------------------------|
|                | CH <sub>4</sub>       | N <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| Nos résultats  | $0,45 \times 10^{-1}$ | 0,99           | 1,18                          |
| Massoulier [5] |                       | 1,13           |                               |
| Massoulier [6] | $0,10 \times 10^{-1}$ |                |                               |
| Geindre [7]    |                       | 1,08           |                               |
| Bridge [2]     |                       | 1,05           |                               |
| Rudder [3]     | $0,13 \times 10^{-1}$ | 1,18           |                               |
| Watson [4]     | $0,3 \times 10^{-1}$  |                |                               |
| Rowell [11]    |                       | 1,08           |                               |
| Trapy [12]     |                       | 1,81           |                               |
| Dintzis [8]    |                       | 1,10           |                               |
| Gucker [9]     |                       | 1,15           |                               |
| Bridge [10]    |                       | 1,018          |                               |

Pour l'argon, les mesures absolues du taux de dépolarisation des auteurs [2-5] indiquent que  $\eta$  est pratiquement nul à densité nulle. Ceci est un argument en faveur de notre démarche. Nous avons considéré  $\eta_0$  comme étant d'origine instrumentale et l'avons ôté à toutes les valeurs mesurées de  $\eta$ .

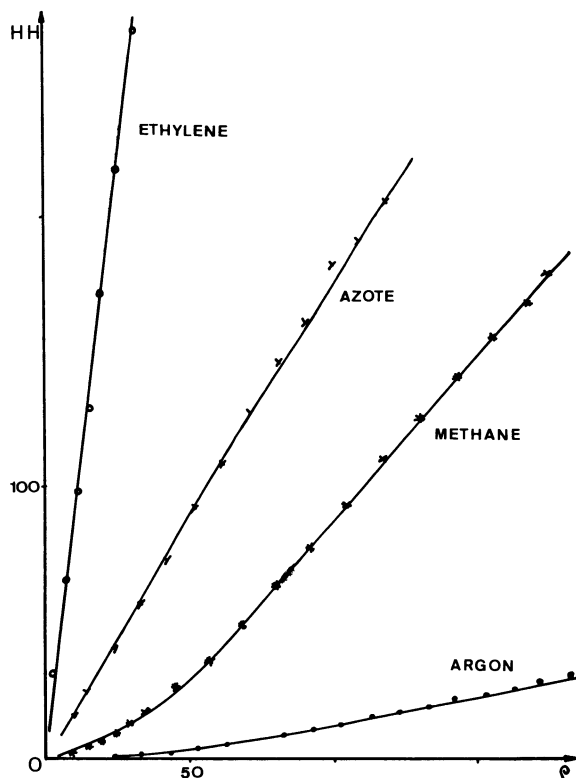


FIG. 2. — Variation de l'intensité  $H_h$  des divers gaz en fonction de  $\rho$ .

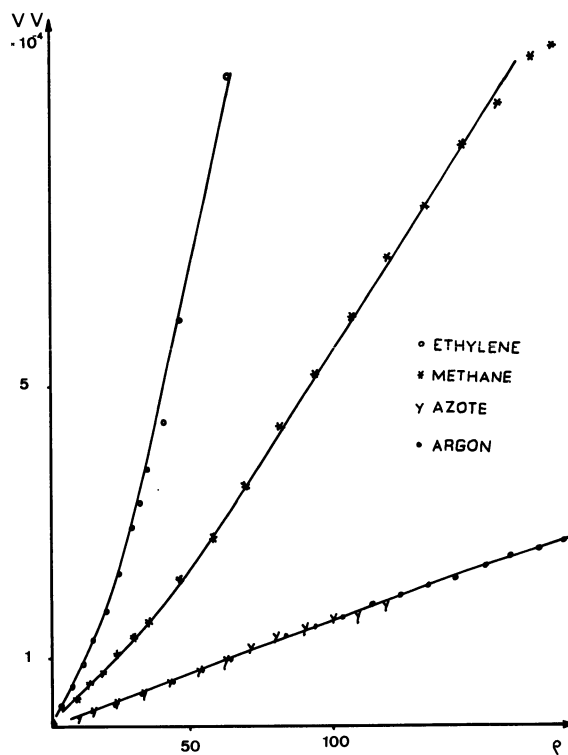


FIG. 3. — Evolution de l'intensité polarisée  $V_v$ .

Pour le méthane, la valeur en pression nulle

$$\eta_0 = (0,45 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$$

peut être attribuée au Raman de vibration-rotation. Elle est comparable à celle obtenue par C. Watson et L. Rowell ( $0,3 \times 10^{-3}$ ), mais assez différente de celle

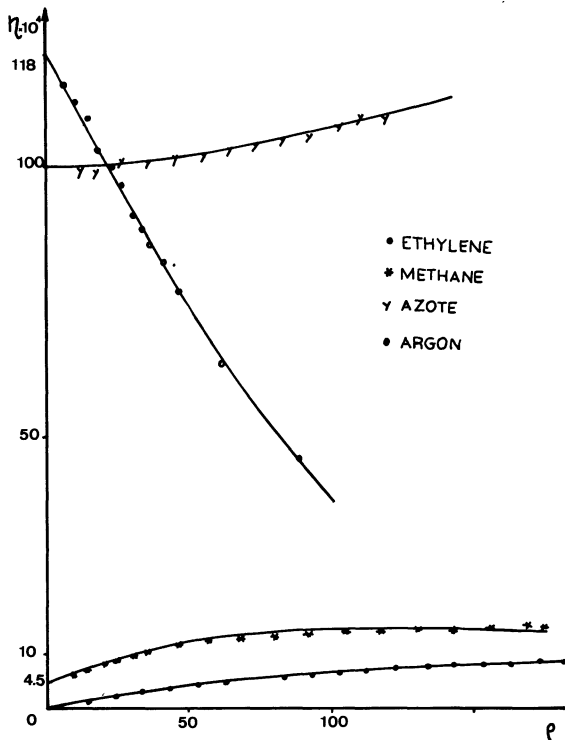


FIG. 4. — Etude du taux de dépolarisation des différents gaz, avec la densité.

de R. Rudder et Bach et de A. Massoulier ( $0,13 \times 10^{-3}$  et  $0,1 \times 10^{-3}$ ). L'explication probable est que Rudder et Bach opéraient à  $6\,943 \text{ \AA}$  et que leur photomultiplicateur devait perdre beaucoup de sensibilité pour le Raman, alors que A. Massoulier s'efforçait de supprimer le Raman à l'aide de filtres optiques.

Pour l'azote, la valeur à l'origine semble faible par rapport à l'ensemble des données de la littérature ( $0,99 \pm 0,03$ ).  $10^{-2}$ . Cette valeur intègre la diffusion Raman de vibration-rotation.

Pour l'éthylène, la valeur à l'origine est :

$$(1,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}.$$

Cette valeur intègre aussi la vibration-rotation.

La plus grande cause d'erreur est due à la difficulté d'étalonner le rapport des intensités excitatrices pour les polarisations verticales et horizontales. Cette erreur introduit une correction relative constante sur toutes les valeurs de  $\eta$  et ne présente pas un caractère dramatique pour l'étude des variations de  $\eta$ . La forte décroissance de la courbe  $\eta$  pour  $C_2H_4$  vient du fait que dans les conditions opératoires ( $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P \leq 62 \text{ atm}$ ), on reste proche du point critique ( $t_c = 9,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 50,5 \text{ atm}$ ), la compressibilité du gaz est forte, traduisant la tendance à la formation d'agrégats rayonnant en phase et augmentant  $V_v$ . Pour les autres gaz, on a opéré à  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ . Chaque mesure est en fait la moyenne de dix mesures.

1.2 COMPARAISON AVEC LES CALCULS NÉGLIGEANT LES HYPERPOLARISABILITÉS COLLISIONNELLES. — On suppose qu'une molécule sous pression conserve son

tenseur de polarisabilité. Soit  $r^m$  (Fig. 5), la position d'une molécule  $m$ , de moment  $\mu^m$ ,  $k$  le vecteur d'onde. La prise en considération des phénomènes d'interférences entre les diverses molécules conduit à l'expression :

$$H_h \sim \left\langle \left( \sum_{m,p} \mu_1^m \mu_1^{p*} e^{\gamma k(r_2^p - r_2^m)} \right)_h \right\rangle \quad (2)$$

$$V_v \sim \left\langle \left( \sum_{m,p} \mu_3^m \mu_3^{p*} e^{\gamma k(r_2^p - r_2^m)} \right)_v \right\rangle.$$

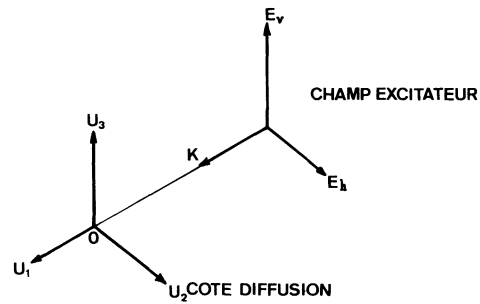


FIG. 5.

Les indices inférieurs h et v indiquent la polarisation de l'excitation. On effectue alors les calculs suivants :

- on lie les coefficients tels que  $\alpha_{12}^m$  à la polarisabilité moyenne  $\alpha$  et à l'anisotropie  $\delta$  de la molécule ;
- on fait une statistique sur l'orientation d'ensemble du milieu et on écrit la non-corrélation des orientations des molécules éloignées ( $kr$  non petit) ;
- on écrit que toutes les molécules sont équivalentes entre elles et équivalentes à une molécule particulière  $a$  ;
- on utilise l'expression de Lorentz pour le champ local ;
- on tient compte des fluctuations de densité pour expliquer les interférences sur la diffusion  $V_v$ .

Les formules (2) deviennent :

$$H_h = \text{Cte} \frac{\rho}{15} Z_{an} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

$$V_v = \text{Cte} \rho \left[ \alpha^2 F + \frac{4}{45} Z_{an} \right] \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (3)$$

avec

$$Z_{an} = \left\langle \sum_m \delta^a \delta^m P_2(\mathbf{u}^a \cdot \mathbf{u}^m) \right\rangle.$$

$\mathbf{u}^m$  est un vecteur unitaire dirigé suivant l'axe de la molécule.

$n$  est l'indice de réfraction.

$P_2$  est un polynôme de Legendre d'ordre 2 :

$$P_2(x) = \frac{3x^2 - 1}{2}.$$

$F = \frac{RT\chi_T}{V}$ ,  $R$  constante des gaz parfaits,  $T$  température absolue,  $V$  volume molaire,  $\chi_T$  compressibilité isotherme.

$\langle \rangle$  indique une moyenne sur tous les états microscopiques représentant un même état macroscopique.

Nous utiliserons une hypothèse supplémentaire (notée hypothèse A). Il n'y a pas de corrélation entre les orientations des molécules même voisines. Des calculs de dynamique moléculaire montrent que cette hypothèse n'est pas valable pour l'azote à l'état liquide (Quentrec [13], Cheung et Powles [14]) en revanche à l'état gazeux dilué ceci semble assez justifié. Keijser, R. A. J. a étudié [15] l'élargissement de la raie Rayleigh dépolarisée ( $\Delta J = 0$ ) et des raies Raman de rotation, dans différents gaz, à des pressions allant jusqu'à 100 atm. Les élargissements mesurables au Fabry-Pérot restent faibles traduisant le peu d'efficacité des chocs au point de vue réorientation. Wright, R. B. et Wang, H. C. [16] ont montré que dans le gaz carbonique dense, le spectre Raman de basse fréquence pouvait se décrire comme la superposition d'un spectre rotationnel pur comparable à celui du gaz dilué et d'un spectre dû aux hyperpolarisabilités collisionnelles. Le fait de retrouver le spectre rotationnel pur à haute densité traduit aussi la faiblesse des réorientations.

Dans ces conditions,  $Z_{an}$  prend la forme :

$$Z_{an} = \delta^2. \quad (4)$$

On en déduit :

$$\frac{H_h}{V_v} = \frac{3 \delta^2}{45 \alpha^2 F + 4 \delta^2}. \quad (5)$$

Soit en introduisant la dépolarisation à pression nulle (pour  $F = 1$ )

$$\eta_{nc} = \eta_0 \times G$$

$$V_v = \text{Cte} \left( \alpha^2 + \frac{4}{45} \delta^2 \right) \frac{1}{G} \rho \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (6)$$

où

$$G = \frac{1}{1 + (F - 1) \left( 1 - \frac{4}{3} \eta_0 \right)}.$$

Ce résultat, établi pour une molécule ayant un axe de symétrie optique, s'étend à tous les cas en généralisant la définition de  $\delta$ .

Ce taux de dépolarisation est noté  $\eta_{nc}$ , pour indiquer que le calcul ignore la contribution des hyperpolarisabilités collisionnelles. Pour vérifier cette théorie, nous avons tracé (Fig. 6)

$$V_{vR\text{AP}} = \frac{V_v \times G}{\left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \rho} \quad (6')$$

qui doit être indépendant de la densité selon (6). A la précision des mesures (et en particulier des mesures de pression) ce rapport semble constant. Il ne sera donc pas possible de mettre en évidence les effets colli-

sionnels sur  $V_v$ . Sur la figure 7 on a tracé le taux de dépolarisation  $\eta$  pour l'argon et le méthane. Selon l'expression (6) il devrait être nul au Raman vibrationnel près. Les valeurs mesurées, de l'ordre de  $10^{-3}$ , peuvent être attribuées aux effets collisionnels.

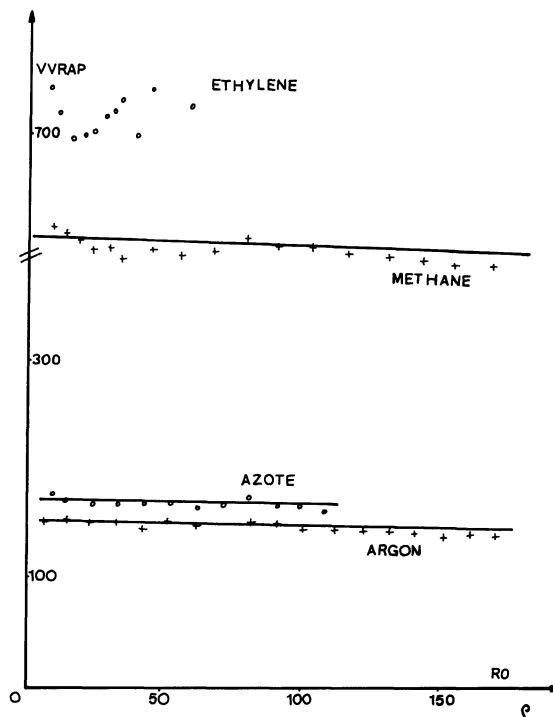


FIG. 6. — Etude avec la densité de  $V_{vR\text{AP}}$  (équation (6')).

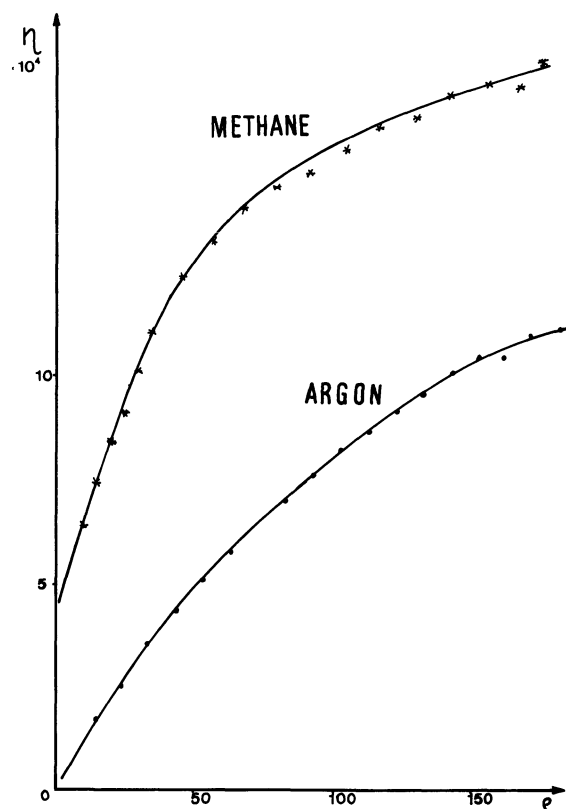


FIG. 7. — Variation du taux de dépolarisation du méthane et de l'argon.

Sur les figures 8 et 9, on a porté  $\eta$  et  $\eta_{nc}$  pour l'azote et l'éthylène ; on voit que la différence  $\eta - \eta_{nc}$  est aussi de l'ordre de  $10^{-3}$  et traduit les effets collisionnels. Sur le plan des calculs, ceci montre qu'il faut soigner le calcul de  $H_h$  et y introduire les effets collisionnels alors qu'il n'est pas nécessaire d'introduire ces effets dans le calcul de  $V_v$ .

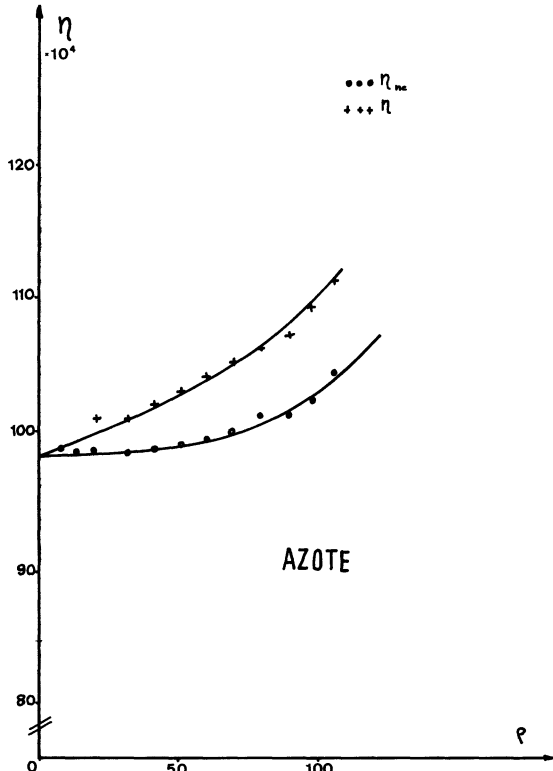


FIG. 8. — Variation de  $\eta$  et de  $\eta_{nc}$  en fonction de  $\rho$  : cas de l'azote.

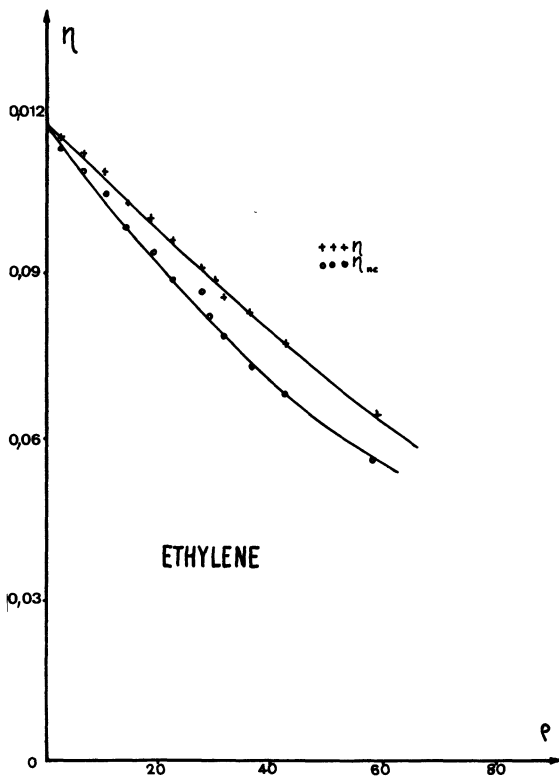


FIG. 9. —  $\eta$  et  $\eta_{nc}$  : cas de l'éthylène.

1.3 ETUDE DE LA DÉPOLARISATION EN FONCTION DE LA DENSITÉ. — Nous venons de montrer que la dépolarisation était plus forte que celle calculée en négligeant les hyperpolarisabilités collisionnelles. Quand des molécules entrent en collision, elles forment des agrégats dont la polarisabilité n'est plus la somme des polarisabilités individuelles. Si on partage cette polarisabilité entre les éléments de l'agrégat, les formules (3) restent valables,  $\delta^m$  incluant la polarisabilité propre et l'hyperpolarisabilité collisionnelle. Nous avons vu qu'il n'était pratiquement pas nécessaire de recalculer  $V_v$ .

*Cas des molécules isotropes.* —  $\delta^m$  peut être attribué à la présence de voisins  $p$  et sera noté  $\delta^{mp}$ , nous supposons que le mécanisme de perturbation est binaire. La formule (3) peut se généraliser en redéfinissant  $Z_{an}$

$$Z_{an} = \left\langle \sum_{\substack{q \neq a \\ m, p \neq m}} \delta^{aq} \delta^{mp} P_2(\mathbf{u}^{aq} \cdot \mathbf{u}^{mp}) \right\rangle. \quad (7)$$

A très basse densité, les couples  $aq$  et  $mp$  sont disposés au hasard sauf si  $aq$  et  $mp$  désignent le même couple ( $a = m, q = p$  ou  $a = q, m = p$ ).

On en déduit alors :

$$\eta = \frac{2}{15} \frac{v}{\alpha^2 F} \int \delta_c^2(r) \cdot g(r) \, d\tau \quad (8)$$

où  $2 \delta_c(r)$  représente la dépendance de l'anisotropie collisionnelle du couple avec la distance  $r$  de ses éléments,  $g(r)$  est la fonction de distribution radiale,  $v$  la densité numérique.

A très basse densité :

$$g(r) = e^{-w/kT}, \quad F = 1$$

et cette expression devient :

$$\eta = A_{\text{coll}} \cdot \rho \quad (9)$$

avec :

$$A_{\text{coll}} = \frac{2}{15} \frac{N}{V_0} \frac{1}{\alpha^2} \int \delta_c^2(r) e^{-w/kT} \, d\tau.$$

A une densité quelconque, il faut apporter diverses corrections à cette expression

$$- \frac{w}{kT}.$$

—  $g(r)$  n'est plus égale à  $\rho$  ; ceci introduit une correction  $L$  :

$$L = \int \delta_c^2(r) g(r) \, d\tau \Big/ \int \delta_c^2(r) e^{-w/kT} \, d\tau. \quad (10)$$

—  $F$  n'est plus égale à l'unité, il est calculable avec l'équation d'état.

— Les différents couples  $aq$  et  $mp$  tendent à se corrélérer et il apparaît un facteur d'interférence portant

sur l'émission des couples qui peut être exprimé par le terme  $I$  :

$$I = \frac{\langle \sum \delta^{ap} \delta^{mq} P_2(\mathbf{u}^{ap} \cdot \mathbf{u}^{mq}) \rangle}{2 \langle \sum (\delta^{ap})^2 \rangle} \quad (11)$$

On en déduit :

$$\eta = A_{\text{coll}} \cdot \rho \cdot L \cdot I / F \quad (12)$$

à très basse densité :  $L = I = F = 1$ , et on retrouve (9).

Dans l'argon et le méthane, le terme  $I$  joue un rôle très important dans la non-linéarité de  $\eta(\rho)$  (Fig. 7). On peut déduire que la théorie des couples indépendants n'est valable que dans un domaine de densité inférieur à quelques dizaines d'amagats pour ces gaz.  $L$  reste un facteur voisin de un et nous nous contenterons de l'estimer sommairement de la façon suivante : on prend pour potentiel, un potentiel de sphère rigide ; on utilise la valeur de  $g(r)$  estimée aux densités modérées et on prend pour  $\delta_c$  son expression en théorie D.I.D.

$$\delta_c(r) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\alpha^2}{r^3} \quad (13)$$

on en déduit :

$$L = 1 + \frac{\pi}{4} \left( \frac{1}{6} + \text{Ln } 2 \right) \frac{N}{V_0} \cdot \sigma_0^3 \cdot \rho \quad (14)$$

où  $\sigma_0$  est le diamètre moléculaire,  $V_0$  le volume molaire dans les conditions normales,  $N$  le nombre d'Avogadro.

Le calcul de  $I$  a été effectué par différents auteurs suivant différentes méthodes. Thibeau, M. *et coll.* ont représenté les fluctuations dans les milieux à l'aide de modèles, modèle lacunaire [17], modèle de cage [18]. Dans le premier modèle nous supposons qu'il ne reste plus de lacunes à la densité  $\rho_0$ . Le facteur  $I$  traduit la symétrisation de l'environnement avec la densité croissante. Le milieu est totalement symétrique ( $I = 0$ ) à la densité  $\rho_0$  et on trouve :

$$I = \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (15)$$

Ce résultat a été établi en théorie D.I.D., mais le résultat serait le même dans tout autre type d'interaction, à condition que ce modèle conserve un sens physique, c'est-à-dire pour des interactions de portée suffisamment longue. En théorie D.I.D., Alder, B. J. *et coll.* [19] ont calculé ce rapport :

$$I = \frac{S_{zz}}{2 S_z^2} \quad (16)$$

utilisant la dynamique moléculaire. Les prédictions de ces calculs apparaissent sur la figure 10. On a adopté pour  $\rho_0$  la valeur de la densité à l'état liquide. On voit qu'à basse densité, le modèle prévoit des facteurs d'interférences trop grands, ce qui est globale-

ment dû au fait qu'on n'introduit pas de corrélation entre les peuplements aux nœuds du réseau dont l'édifice présente des lacunes : On exagère ainsi les fluctuations possibles donc l'intensité diffusée. Dans l'analyse numérique, on a partiellement rattrapé cet excès, en choisissant, pour décrire l'état gazeux, une valeur de  $\rho_0$  exagérément basse (densité à l'état liquide).

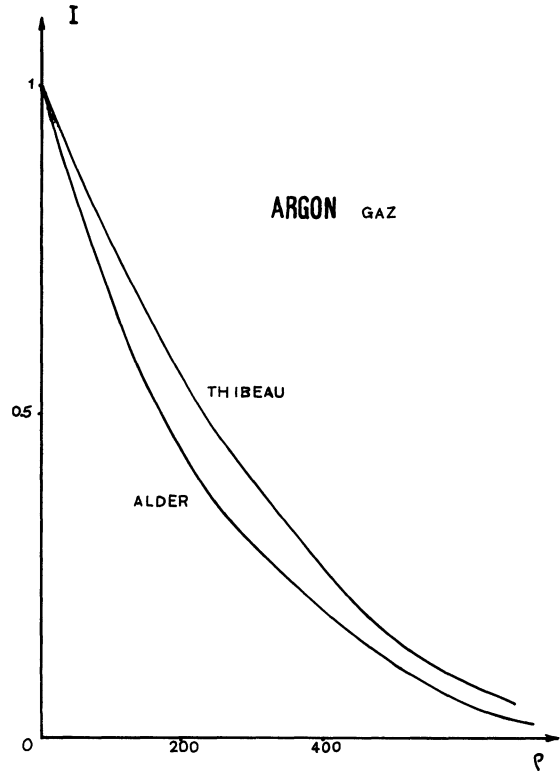


FIG. 10. — Facteur d'interférence selon Alder et Thibeau.

Mc Tague *et coll.* [20], Ralph et Gray [21] et Gelbart [22] ont proposé des développements limités en terme du viriel de  $H_h$  :

$$H_h = A' \rho^2 + B' \rho^3 + \dots \quad (17)$$

dont ils ont déterminé les deux premiers termes. Ne sachant pas dans quel domaine de densité un tel développement est justifié, nous n'avons pas testé sur nos mesures la validité de ces calculs, pensant le faire ultérieurement sur des mesures faites à très basse densité.

*Cas des molécules anisotropes.* — Nous supposons que l'on peut superposer sans le faire interférer, les rayonnements liés aux anisotropies collisionnelles et non collisionnelles. En théorie D.I.D. le calcul du taux de dépolarisation a été fait par Trappeniers *et coll.* [23]. Ils supposaient qu'il n'y avait pas de corrélation entre orientations et positions moléculaires. Ils mettent en évidence cette absence d'interférences. Si on néglige

les corrections apportées à  $V_v$  par les hyperpolarisabilités collisionnelles, on obtient alors (avec (3) et (6)) :

$$H_h = \text{Cte} \cdot \frac{\rho}{15} \cdot Z_{an} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

$$V_v = \text{Cte} \cdot \left( \alpha^2 + \frac{4}{45} \delta^2 \right) \cdot \frac{1}{G} \cdot \rho \cdot \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (18)$$

$$G = \frac{1}{1 + (F - 1) \left( 1 - \frac{4}{3} \eta_0 \right)}$$

$$Z_{an} = \delta^2 + (Z_{an})_c,$$

$(Z_{an})_c$ , indiquant la contribution collisionnelle à  $Z$ , peut se mettre sous la forme :

$$(Z_{an})_c = 2 \left( \int \delta_c^2(r) \cdot e^{-w/kT} d\tau \right) \cdot L \cdot I \cdot \rho \quad (19)$$

$L$  et  $I$  étant définis en (10) et (11), on en déduit :

$$\eta = \eta_0 \cdot G + A_{coll} \cdot \rho \cdot L \cdot I \cdot G \quad (20)$$

où  $A_{coll}$  est défini à (9).

On en déduit :

$$H_h = \eta_0 \cdot X + A_{coll} \cdot Y \quad (21)$$

avec :

$$X = G \cdot V_v$$

$$Y = \rho \cdot L \cdot I \cdot G \cdot V_v$$

1.4 ANALYSE NUMÉRIQUE. — Nous en donnons ici une version schématique :

Les valeurs de  $RT\chi_i/V$  ont été calculées à partir des coefficients du viriel [24], [25], [26]. Nous avons à analyser les données suivantes :

$$V_{v \text{ exp}} = V_{v_0} + V_{vR\text{AP}} \cdot \rho \cdot \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 / G$$

$$V_v = V_{v \text{ exp}} - V_{v_0} \quad (22)$$

$$H_{h \text{ exp}} = H_{h_0} + (\eta_0 + \eta_{0Ar}) X + A_{coll} \cdot Y$$

$X$  et  $Y$  étant définis selon (21).

On a cherché  $V_{v_0}$ ,  $H_{h_0}$ ,  $\eta_0$  par une méthode de moindre carré. Pour tenir compte du fait que  $X$  et  $Y$  dépendent faiblement de  $\eta_0$  par le terme  $G$ , on réitère plusieurs fois le calcul. On a fait ces analyses dans différents domaines de densité, chaque domaine étant caractérisé par la même valeur initiale (mesure à la densité la plus basse), et une valeur finale différente notée  $\rho$ . Les valeurs ainsi déterminées de  $H_{h_0}$ ,  $V_{v_0}$ ,  $\eta_0$ , en fonction de  $\rho$ , ont été représentées graphiquement (par exemple figure 14 pour  $\eta_0$ ). Elles ne dépendent que très faiblement du domaine de densité. On adopte alors une valeur unique de  $\eta_0$ ,  $H_{h_0}$  et  $V_{v_0}$ , que nous appellerons  $\eta'_0$ ,  $H_{h'_0}$  et  $V_{v'_0}$ , ce qui permet de fixer de

façon unique  $V_v$ ,  $H_h$  (1) et  $X$ ,  $Y$  (21). On étudie alors, par une méthode de moindre carré, la valeur de  $A_{coll}$  :

$$A_{coll} \cdot Y = H_h - \eta'_0 \cdot X \quad (23)$$

Les résultats sont reportés pour trois types de théories : interférences calculées selon Alder *et coll.* [19], selon Thibeau *et coll.* [17] pas d'interférences. Ceci modifie la valeur de  $Y$  qui intègre le facteur  $I$ . Dans une bonne théorie  $A_{coll}$  doit apparaître constant. A très basse densité toutes les théories donnent le même résultat ( $I = 1$ ). Les valeurs de  $A_{coll}$  sont portées sur les figures 11 et 12 pour Ar et  $\text{CH}_4$ .

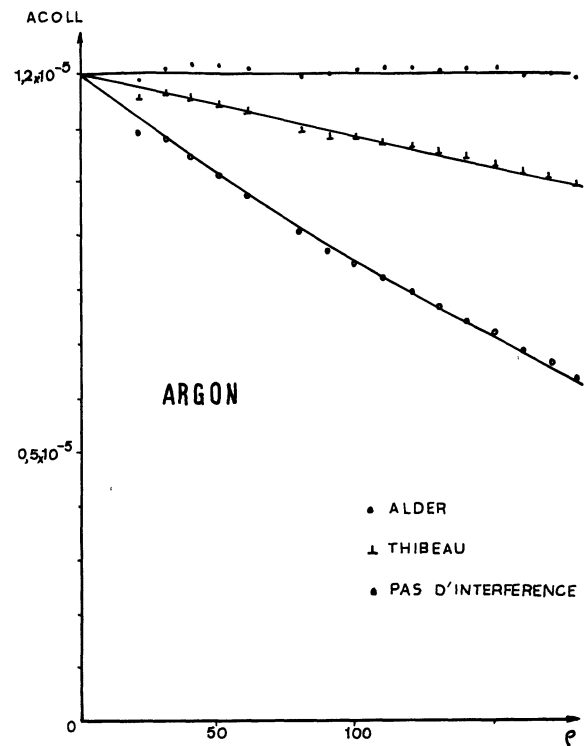


FIG. 11. — Etude avec la densité de  $A_{coll}$  collisionnel : cas de l'argon.

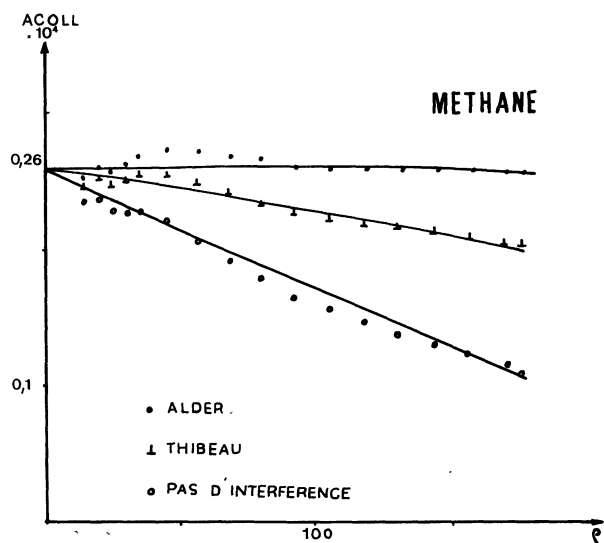


FIG. 12. —  $A_{coll}$  : cas du méthane.



On voit que les résultats les plus satisfaisants sont obtenus avec la théorie d'Alder *et coll.*, toutes les théories redonnant les mêmes résultats à basse densité

( $I = 1$ ).  $A_{\text{coll}}$  étant défini pour des collisions binaires, c'est sa valeur extrapolée à basse densité qui importe (notée  $A'_{\text{coll}}$ ) et est reportée sur le tableau suivant :

| $A'_{\text{coll}}$            |                               |                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Ar                            | CH <sub>4</sub>               | N <sub>2</sub>                | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | $(4,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$ |

Pour les molécules anisotropes, figure 13, seul le calcul d'Alder *et coll.* a été utilisé, la précision n'étant pas suffisante pour tester les différentes théories. La théorie de Trappeniers *et coll.* [23] néglige les phénomènes d'interférence. Utilisant la formule de Alder *et coll.* et les valeurs de  $\eta'_0$  et de  $A'_{\text{coll}}$ , nous avons calculé une valeur de  $H_h$  notée  $H_{hc}$  par la relation :

$$H_{hc} = \eta'_0 \cdot X + A'_{\text{coll}} \cdot Y. \quad (24)$$

La moyenne de la valeur absolue de l'écart relatif moyen entre les valeurs calculées (21) et mesurées (1) de  $H_h$  n'excède pas 1,2 % pour les différents gaz. Cet accord est très satisfaisant. Pour interpréter la valeur de  $A_{\text{coll}}$ , il faut décrire l'anisotropie collisionnelle dans un choc binaire. On est alors en présence de deux types de théories. L'une, théorie D.I.D., attribue l'anisotropie aux fluctuations de champ local; l'autre, théorie E.O., aux distorsions électroniques par collisions. La théorie D.I.D. fut développée par Yvon [27]

dès 1937. L'emploi des lasers et de systèmes de détection très sensibles rendant possible des mesures précises relança l'intérêt de ces études et fit rechercher des solutions numériques aux expressions de Yvon (voir par exemple [28]).

La théorie E.O. fut développée, à l'origine, en analogie avec des spectres de translation Infrarouge dans les gaz rares, par de nombreux auteurs (voir par exemple [29]) qui représentèrent l'anisotropie collisionnelle par différentes expressions :

$$\begin{aligned} \delta_c(r) &= A'' \cdot r^{-m} & (m \gg 3) \\ \delta_c(r) &= B'' \cdot e^{-r/\beta} \\ \delta_c(r) &= C'' \cdot (\gamma r)^2 \cdot e^{-(\gamma r)^2} \end{aligned} \quad (25)$$

Les anisotropies sont liées à des interactions fortes dont la portée est beaucoup plus faible.

Nous allons comparer ces résultats expérimentaux avec des prédictions de la théorie D.I.D. Dans cette théorie [13], la valeur de  $A_{\text{coll}}$  (9), notée  $A_{\text{D.I.D.}}$ , a été calculée en utilisant le potentiel de Lennard-Jones ( $W_{\text{LJ}}$ ) et la fonction  $H_n(y)$  définis et tabulés par Buckingham et Pople [30] :

$$A_{\text{D.I.D.}} = \frac{2 \pi}{5} \frac{\alpha^2}{\sigma y^4} H_6(y) \cdot \frac{N}{V_0} \quad (26)$$

—  $\sigma$  est le diamètre de L.J.

—  $y = 2 \left( \frac{-\varepsilon}{kT} \right)^{1/2}$ ,  $\varepsilon$  = minimum du L.J.

Pour l'argon, nous avons calculé  $A_{\text{D.I.D.}}$  avec le potentiel simplifié de Maitland et Smith.

Pour les molécules anisotropes cette formule est pratiquement (erreur relative 2,8  $\eta_0$ ) valable si  $\alpha$  désigne la polarisabilité moyenne. Nous avons adopté pour potentiel de L.J., celui dont les termes permettent de représenter au mieux les coefficients du viriel [31]. Pour l'argon, nous avons numériquement calculé  $A_{\text{coll}}$  (9). Les valeurs de la polarisabilité  $\alpha$  ont été tirées de [33]. On en déduit les valeurs suivantes de  $A'_{\text{coll}}$  et  $A_{\text{D.I.D.}}$  :

|                                      | Ar             | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------------|
| $10^5 \times A'_{\text{coll}}$       | $1,2 \pm 0,1$  | $2,6 \pm 0,2$   | $0,9 \pm 0,3$  | $4,5 \pm 1,5$                 |
| $10^5 \times A_{\text{D.I.D.}}$      | 1,43           | 2,40            | 1,1            | 5,2                           |
| $A_{\text{coll.}}/A_{\text{D.I.D.}}$ | $0,84 \pm 0,1$ | $1,1 \pm 0,1$   | $0,8 \pm 0,3$  | $0,9 \pm 0,3$                 |

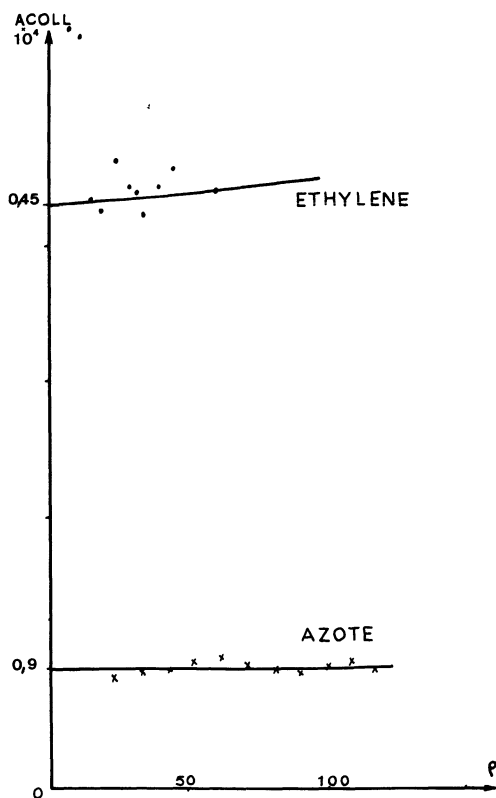


FIG. 13. —  $A_{\text{coll}}$  : cas de l'éthylène et de l'azote.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus selon différentes méthodes : par différents auteurs pour l'argon et le méthane,

| Méthode         | Etude du taux de dépolarisation |               | $A'_{coll.}/A_{D.I.D.}$<br>Etude de l'intensité dépolarisée intégrée |                   |                  | Effet Kerr<br>Buckingham<br>[36] |
|-----------------|---------------------------------|---------------|--|-------------------|------------------|----------------------------------|
|                 | Thibeau<br>[17]                 | ce<br>travail | Watson<br>[4]  | Lallemand<br>[34] | Mc Tague<br>[20] |                                  |
| Ar              | 0,63                            | 0,84          | —  | 0,75              | 0,58             | 0,68                             |
| CH <sub>4</sub> | 0,74                            | 1,1           | 1,2  | 1,03              | —                | —                                |

Dans cette étude nous avons obtenu pour l'argon une valeur plus élevée que celle obtenue par les autres auteurs. Ceci vient probablement d'une analyse plus serrée des phénomènes d'interférences (Fig. 13 et 14). En particulier, dans le travail [17] Thibeau *et coll.* sous-estimaient les phénomènes d'interférences et, pour des résultats expérimentaux voisins, trouvaient des valeurs différentes de  $A_{coll.}$ . L'analyse des moments du spectre a permis (voir par exemple les travaux de Mc Tague *et coll.* [20], Lallemand [36] et Shelton, et Tabisz [37]), de proposer une expression de  $\delta_c(r)$  qui tienne compte des effets D.I.D. et E.O. ; ils posent :

$$\delta_c(r) = \frac{3}{4\pi} \alpha^2 \left[ \frac{1}{r^3} - f(r) \right]. \quad (27)$$

Pour l'argon ces auteurs proposent pour  $f(r)$  des expressions de la forme  $B e^{-br}$  ou  $B/r^m$ . Reprenant les expressions données par Mc Tague et Lallemand

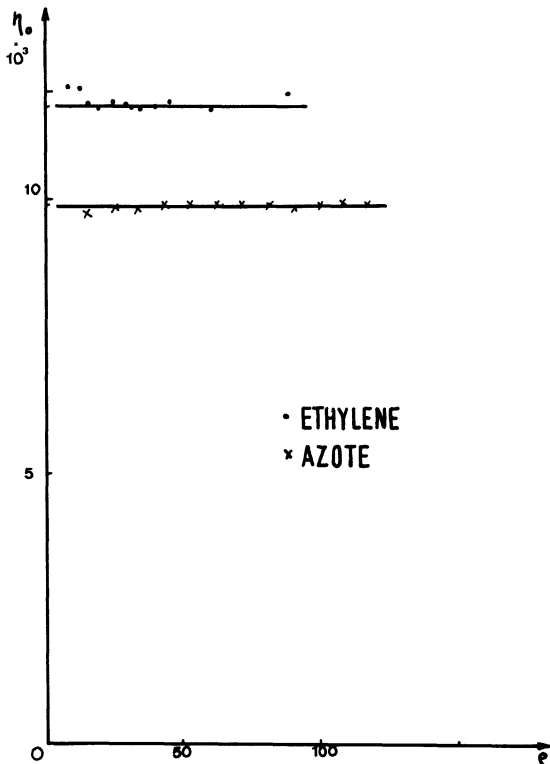


FIG. 14. — Etude avec la densité de  $\eta_0$ .

on trouve des valeurs de  $A_{coll.}$  de l'ordre de  $1 \times 10^{-5}$  qui semblent un peu faibles ( $A_{coll.} = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ ).

2. **Conclusions.** — Plusieurs résultats sont obtenus par ce travail :

— Il est possible d'étudier l'anisotropie collisionnelle des molécules anisotropes. Une étude du même type a d'ailleurs été faite sur CO<sub>2</sub> au point critique par Trappeniers *et coll.* [38]. Ils mettent en évidence la diffusion multiple, c'est-à-dire les termes très longue portée de l'interaction D.I.D. dont les contributions aux fluctuations de champ sont ici négligeables.

— Pour CH<sub>4</sub>, les résultats sont en bon accord avec la théorie D.I.D. Cette conclusion est confirmée par les études spectrales de Barochi et Mc Tague [39]. Avec ces auteurs et avec Sung Chun An [40] qui a travaillé des liquides, on peut penser que la partie centrale du spectre serait essentiellement due aux effets D.I.D., et les ailes lointaines aux effets E.O. ; la partie centrale transportant le plus d'énergie, le taux de dépolarisation serait essentiellement dû aux effets D.I.D. Pour l'argon, il semble bien que les effets E.O. soient sensibles. Ceci est beaucoup plus évident avec d'autres types de molécules (voir par exemple les travaux de Triki *et coll.* [41] et de Watson et Rowell [4]). Il faut cependant remarquer qu'une théorie plus rigoureuse des fluctuations de champ reste à élaborer, certaines simplifications de la théorie D.I.D. sont inacceptables : en particulier le champ créé par un atome sur son voisin est spatialement rapidement variable, les corrections correspondantes sont ignorées bien qu'elles puissent être considérables [42]. Quoi qu'il en soit, seul un calcul quantique peut dépasser les approximations D.I.D. ou E.O. Des progrès importants ont été faits récemment [43].

— Les collisions d'ordre élevé sont bien représentées dans un gaz à densité modérée par les calculs de dynamique moléculaire d'Alder *et coll.* [19], le modèle lacunaire de Thibeau [17] étant moins satisfaisant. A l'état liquide, les études de Sung Chung An [40] et Perrot<sup>(1)</sup> sur Ar, Kr, CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> et C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> montrent

(<sup>1</sup>) Perrot, M., communication privée.

que le modèle [17] semble donner de meilleurs résultats (en adoptant pour  $\rho_0$  la densité à l'état solide, ce qui est satisfaisant). Ce meilleur accord serait dû à la simplicité du calcul dans le cas du modèle lacunaire.

**Remerciements.** — Nous remercions M. Massat, H. de l'aide qu'il nous a fournie dans la conception de l'appareillage et M. Lallemand, P. pour nous avoir permis d'effectuer des essais préliminaires dans son laboratoire.

### Bibliographie

- [1] BERRUE, J., Thèse 3<sup>e</sup> cycle U.E.R. Sciences Université Angers (1975).
- [2] BRIDGE, J. et BUCKINGHAM, D., *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2733.
- [3] RUDDER, R. et BACH, R., *J. Opt. Soc. Am.* **58** (1968) 1260.
- [4] WATSON, C. et ROWELL, L., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 2666.
- [5] MASSOULIER, A., *J. Physique* **24** (1963) 342.
- [6] MASSOULIER, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **255** (1962) 1093.
- [7] GEINDRE, J. P., GAUTHIER, J. C. et DELPECH, J. F., *Phys. Lett. A* **44** (1973) 149.
- [8] DINTZIS, F. R. et STEIN, R. S., *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1459.
- [9] GUCKER, F. T., BASU, S., PULIDO, A. A. et CHU, J., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2528.
- [10] BRIDGE, N. J. et BUCKINGHAM, A. D., *Proc. R. Soc. A* **295** (1966) 334.
- [11] ROWELL, L. et BARRET, J. J., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 3104.
- [12] TRAPY, J., LELIÈVRE, J.-Cl., PICARD, J., *Phys. Lett. A* **47** (1974) 9.
- [13] QUENTREC, B., Thèse Orsay N° 1197, France (1974).
- [14] CHEUNG, P. S. Y. et POWLES, J. G., *Mol. Phys.* **30** (1975) 921.
- [15] KEIJSER, R. A. J., Thèse Amsterdam (1973).
- [16] WRIGHT, R. B. et WANG, C. H., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 2707.
- [17] THIBEAU, M., OKSENGORN, B. et VODAR, B., *J. Physique* **29** (1968) 287.
- [18] THIBEAU, M. et OKSENGORN, B., *J. Physique* **33** (1972) 247.
- [19] ALDER, B. J., WEIS, J. J. et STRAUSS, H. L., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 281.
- [20] McTAGUE, J. P., ELLENSON, W. D. et HALL, L. H., *J. Physique* **33** (1972) 241.
- [21] RALPH, H. Y. et GRAY, C. G., *Mol. Phys.* **27** (1974) 1683.
- [22] GELBART, W. M., *Adv. Chem. Phys.* **26** (1974) 1.
- [23] TRAPPENIERS, N. J., KUZ, V. A. et TEN SELDAM, C. A., *Physica* **57** (1972) 294.
- [24] DYMOND, J. H. et SMITH, E. B., *Virial Coeff. of Gases* (Oxford University Press) 1969, p. 1, 26, 55.
- [25] MICHELS, A. H., WIJKER, M. et WIJKER, H., *Physica* **15** (1949) 627.
- [26] MICHELS, A. H. et GELDERMANS, M., *Physica* **10** (1942) 967.
- [27] YVON, J., *Actualités Scientifiques et Industrielles* (Hermann et Cie, Paris) 1937, p. 542, 543.
- [28] a) FIXMAN, M., *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 2074.  
b) BUCKINGHAM, A. D. et STEPHEN, M. J., *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 884.
- c) KIELICH, S., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 4090.  
d) THIBEAU, M., Thèse Paris N° 4302 (1970).
- [29] a) LEVINE, H. B. et BIRNBAUM, G., *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 439.  
b) DUPRE, D. B. et McTAGUE, J. P., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2024.  
c) BUCARO, J. A. et LITOVITZ, T. A., *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 3846.
- [30] BUCKINGHAM, A. D. et POPLE, J. A., *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 884.
- [31] *Handbook of Physics* (Mc Graw-Hill Cy) 1967, 5-46.
- [32] MAITLAND, G. C. et SMITH, E. B., *Chem. Phys. Lett.* **22** (1973) 443.
- [33] FABELINSKII, I. L., *Molecular scattering of light* (Plenum Press N.Y.) 1968.
- [34] LALLEMAND, P., *J. Physique* **32** (1971) 119.
- [35] BUCKINGHAM, A. D. et DUNMUR, D. A., *Trans. Faraday Soc.* **542** (1968) 1772.
- [36] LALLEMAND, P., *J. Physique* **33** (1972) 257.
- [37] SHELTON, D. et TAEISZ, G. C., *Phys. Rev. A* **11** (1975) 1571.
- [38] TRAPPENIERS, N. J., MICHELS, A. C. et HUIJSER, R. H., *Chem. Phys. Lett.* **34** (1975).
- [39] BAROCCHI, F. et McTAGUE, J. P., *Phys. Lett. A* **53** (1975) 488.
- [40] SUNG CHUNG AN, Thèse (1975) Catholic University of Washington.
- [41] a) TRIKI, A., OKSENGORN, B. et VODAR, B., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **277** (1973) 411.  
b) TRIKI, A., OKSENGORN, B. et VODAR, B., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **274** (1972) 783.
- [42] a) LEVINE, H. B. et McQUARRIE, D. A., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 4181.  
b) BERRUE, J., CHAVE, A., DUMON, B. et THIBEAU, M., *J. Physique* **36** (1975) 1079.
- [43] a) O'BRIEN, E. F., GUTSCHIK, V. P., MCKOY, V. et McTAGUE, J. P., *Phys. Rev. A* **8** (1973) 690.  
b) BUCKINGHAM, A. D. et WATTS, R. S., *Mol. Phys.* **26** (1973) 7.  
c) LALLEMAND, P., DAVID, D. I., BIGOT, B., *Mol. Phys.* **27** (1974) 1029.  
d) HARRIS, A., HELLER, D. F. et GELBART, W. M., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 3854.