



HAL
open science

Mesure du taux de dépolarisation dans l'azote comprimé et évaluation théorique des différents processus qui y contribuent

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

► To cite this version:

J. Berrue, A. Chave, B. Dumon, M. Thibeau. Mesure du taux de dépolarisation dans l'azote comprimé et évaluation théorique des différents processus qui y contribuent. *Journal de Physique*, 1978, 39 (8), pp.815-823. 10.1051/jphys:01978003908081500 . jpa-00208818

HAL Id: jpa-00208818

<https://hal.science/jpa-00208818v1>

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
 34.90 — 77.30

MESURE DU TAUX DE DÉPOLARISATION DANS L'AZOTE COMPRIMÉ ET ÉVALUATION THÉORIQUE DES DIFFÉRENTS PROCESSUS QUI Y CONTRIBUENT

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

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

(Reçu le 30 janvier 1978, révisé le 3 avril 1978, accepté le 4 mai 1978)

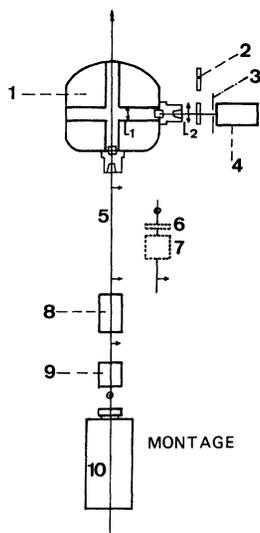
Résumé. — Le taux de dépolariation de la lumière diffusée par l'azote gazeux a été mesuré à 310 K et à des pressions allant jusqu'à 440 bars : la diffusion propre et la diffusion collisionnelle (calculée dans l'approximation D.I.D.) contribuent aux intensités dépolariées. Le calcul de Cabannes prévoit la diffusion propre par des molécules aléatoirement orientées. On montre que les corrections les plus importantes viennent de la diffusion collisionnelle et des interférences entre diffusions propre et collisionnelle. Ce dernier terme, habituellement négligé, est beaucoup plus important que celui correspondant aux interférences entre diffusions propres par des molécules différentes (corrélations d'orientation). L'accord de ces calculs avec l'expérience est satisfaisant.

Abstract. — The depolarization ratio of light scattered from gaseous nitrogen has been measured at 310 K at pressures up to 400 bars. The depolarized intensities originate in both the proper and the collision induced anisotropies (C.I.S. calculated in the D.I.D. approximation). Cabannes' theory gives the proper scattering from random orientated molecules. Calculations show that the most important corrections are due to the C.I.S. and to interference effects between proper and collisional scattering. This latter effect, usually unaccounted for, is much more important than the interference effects between the proper scattering of the different molecules (orientational correlations). The calculations agree satisfactorily with the experiments.

Introduction. — Trappeniers et Kuz [1] ont établi que pour calculer un taux de dépolariation, il faut tenir compte des corrélations d'orientations moléculaires (O.P.C.) et des anisotropies induites par collision (C.I.S.). Certains auteurs (Bertucci et coll. [2], Dill et Litovitz [3], par exemple ont tenté de représenter les intensités dépolariées diffusées par des molécules anisotropes à l'état liquide en ne considérant que l'effet O.P.C. Au contraire, dans un précédent article [4], nous calculions le taux de dépolariation de la lumière diffusée par l'azote gazeux, en négligeant l'effet O.P.C. et en ne tenant compte que des anisotropies collisionnelles. Ce calcul pouvait représenter correctement les résultats obtenus avec l'azote gazeux à des pressions comprises entre 20 et 120 bars, mais ne permet plus d'expliquer les derniers résultats que nous avons obtenus dans un domaine de pression élargie (de 8 à 440 bars), grâce à un montage amélioré : à densité modérée, ces résultats expérimentaux sont assez bien représentés par un calcul intégrant les effets C.I.S. et O.P.C. Utilisant un potentiel intermoléculaire réaliste [5] et à l'aide d'un ordinateur,

nous pouvons calculer numériquement les effets C.I.S. (dans l'approximation D.I.D.) et O.P.C. à basse densité. Ces effets se détruisent partiellement.

Partie expérimentale. — On utilise un laser à argon ionisé 2 W muni d'un système de régulation de lumière permettant une stabilisation à moins de 0,7 %. Un faisceau laser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$; $P = 0,7 \text{ W}$), dont la direction de polarisation est réglable à l'aide d'une lame demi-onde, traverse une cuve haute pression (voir « Montage ») stabilisée en température à $1/10$ de degré ($310 \text{ K} \pm 0,1$) remplie d'azote, et on analyse le faisceau diffusé à angle droit à l'aide d'un polariseur suivi d'un photomultiplicateur. La température est mesurée au $1/10^{\text{e}}$ de degré avec une sonde platine 100Ω . On dispose de 2 capteurs à jauges de contrainte, l'un *Basse pression* (0-75 bars) l'autre *Haute pression* (75-500 bars) pour mesurer la pression ($P \leq 440$ bars). La précision obtenue avec les ponts d'extensiométrie est de l'ordre de 1 %. Le montage est décrit de manière plus détaillée en [6]. On peut ainsi déterminer 4 inten-



- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1. Cuve haute pression. | [1. High pressure cell. |
| 2. Polariseur. | 2. Analysing polarizer. |
| 3. Diaphragme à iris. | 3. Iris diaphragm. |
| 4. Photomultiplicateur. | 4. Photomultiplier. |
| 5. Faisceau incident. | 5. Incident beam. |
| 6. Atténuateur. | 6. Density plate. |
| 7. Lame demi-onde. | 7. Half wave plate. |
| 8. Glazebrook. | 8. Glaze brook. |
| 9. Lame demi-onde. | 9. Half wave plate. |
| 10. Laser. | 10. Laser.] |

sités diffusées VV , HH , VH et HV (Fig. 3). L'intensité dépolarisée HH étant particulièrement peu perturbée par les biréfringences accidentelles des fenêtres de la cuve, on choisit de définir un taux de dépolarisation η de la lumière diffusée par le rapport HH/VV . On élimine le Raman de vibration à l'aide d'un filtre interférentiel de largeur 120 \AA centré sur 5145 \AA qui laisse passer le Raman de rotation et le Rayleigh collisionnel. La lumière parasite représente la moitié de l'intensité HH mesurée à 1 atmosphère et on retranche cette valeur aux intensités HH mesurées. L'ouverture des diaphragmes fait que l'on n'observe pas rigoureusement l'intensité diffusée à angle droit, il s'ensuit que, lors de la mesure de HH , on superpose à HH une faible fraction de l'intensité VV [7]; cette fraction ne dépendant pas de la densité, on peut l'évaluer en mesurant le taux de dépolarisation en pression nulle d'un gaz formé de molécules isotropes telles que l'argon.

Cette valeur expérimentale $0,059 \times 10^{-2}$, liée à la géométrie du montage, doit être retranchée à toute valeur mesurée du taux de dépolarisation. Le taux de dépolarisation présenté sur la figure 1 en fonction de la densité en amagat ($1 \text{ amagat} = 2,69 \times 10^{25} \text{ molécules/m}^3$), tient compte de ces corrections. La figure 2 représente VV et HH corrigées en fonction de la densité ρ . Les systèmes optiques (lames 1/2 onde, polaroids, atténuateurs) traversés par les faisceaux lors de la mesure de VV et de HH n'étant pas les mêmes, les mesures absolues des taux de dépolarisation sont médiocres ($\pm 3\%$), mais les mesures relatives sont beaucoup plus précises. Enfin la qualité des porte-

fenêtres et le principe des mesures éliminent pratiquement les dépolarisations accidentelles [6].

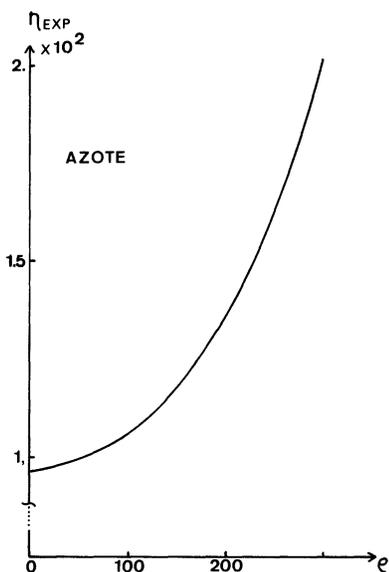


FIG. 1. — Taux de dépolarisation $\eta = HH/VV$ de l'azote gazeux.
[Depolarization ratio $\eta = HH/VV$ of gaseous nitrogen.]

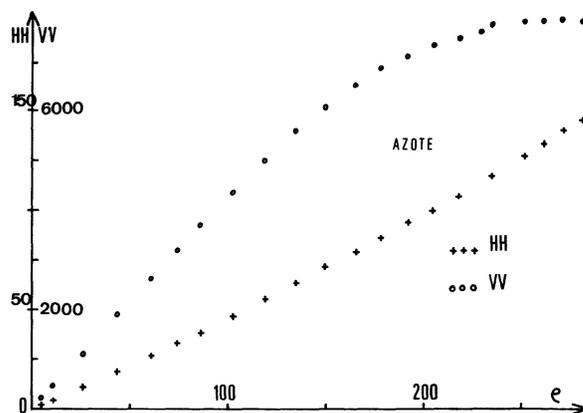


FIG. 2. — Intensités polarisée VV et dépolarisée HH en fonction de la densité.

[Polarized VV and depolarized HH intensities versus density.]

Expression générale du taux de diffusion. — Toute grandeur relative à l'interaction entre deux molécules sera indicée c ; si elle est relative à la molécule seule, elle sera indicée p .

GÉOMÉTRIE DE LA DIFFUSION. — Voir figure 3. Le plan de diffusion (Oxy) est horizontal, le champ excitateur \mathbf{G} est soit vertical (\uparrow) soit horizontal (\rightarrow). Les positions des molécules du milieu diffusant sont repérées à l'aide d'un trièdre orthonormé $Oxyz$, dont l'origine O est située au cœur du milieu diffusant; on s'intéresse aux composantes du champ diffusé et particulièrement aux composantes verticales E_{VY} et

horizontales E_{HH} , d'intensité VV et HH , diffusées lorsque le champ excitateur est vertical ou horizontal. La distance du point d'observation à O est grande devant les dimensions du milieu diffusant.

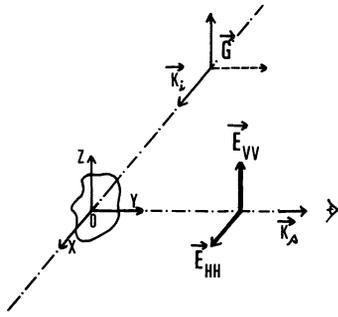


FIG. 3. — Définition des composantes du champ diffusé.
[Different components of the scattered field.]

Soit une molécule h perturbée par une molécule l (Fig. 4). Nous caractérisons la géométrie du système par la distance r des centres de gravité des deux molécules, par la direction du vecteur unitaire u_c^{hl} passant par les deux centres de gravité (G^h et G^l), par les vecteurs unitaires, notés u_p^h et u_p^l , caractérisant les axes moléculaires.

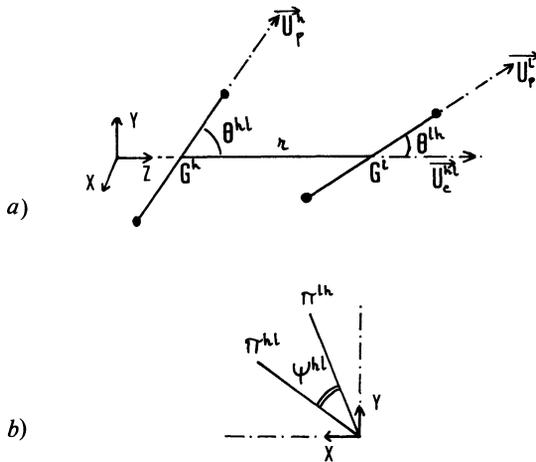


FIG. 4. — Orientation d'un couple de molécules d'azote, définition des paramètres.
[Geometrical definition of the relative orientations of a pair.]

Soit (α^h) le tenseur de polarisabilité de la molécule h, le symbole $()$ désignant une grandeur tensorielle. Nous l'écrivons sous la forme d'une somme de tenseur propre liée à la molécule que nous noterons (α_p^h) et d'hyperpolarisabilités collisionnelles, liées à l'existence de molécules perturbatrices telles que l que nous noterons (α_c^{hl}) . Dans une approximation binaire, on peut écrire :

$$(\alpha^h) = (\alpha_p^h) + \sum_{l \neq h} (\alpha_c^{hl}). \quad (1)$$

Les intensités diffusées VV et HH sont proportionnelles respectivement [9], aux grandeurs notées I_{zz} et I_{xy} , où

$$I_{ij} = \left\langle \sum_{h,m} \alpha_{ij}^h \alpha_{ij}^m e^{j\phi^{hm}} \right\rangle. \quad (2)$$

La constante de proportionnalité, identique pour VV et pour HH , fait intervenir la géométrie du montage, la longueur d'onde excitatrice, l'intensité du faisceau excitateur, et un terme lentement variable avec la densité, ϕ^{hm} représente les déphasages liés aux propagations des champs diffusés par les molécules h et m, les crochets $\langle \rangle$ représentent une moyenne sur toutes les configurations microscopiques d'un état macroscopique donné.

En théorie (D.I.D.), $(\alpha_{c_{h \neq l}}^{hl})$ [8], prend la forme :

$$(\alpha_{c_{h \neq l}}^{hl}) = (\alpha_p^h) (S^{hl}) (\alpha_p^l) \quad (3)$$

où (S^{hl}) est le tenseur décrivant le champ créé en h par un dipole situé en l. Nous simplifierons le calcul en réduisant dans le calcul de $(\alpha_{c_{h \neq l}}^{hl})$, (α_p^h) et (α_p^l) à la contribution de la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}(U)$ des molécules h et l supposées identiques, (U) est le tenseur identité :

$$(\alpha_{c_{h \neq l}}^{hl}) = \bar{\alpha}^2 (S^{hl}) \quad (4)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Tr} (\alpha_p). \quad (5)$$

L'erreur faite, en employant cette approximation a été évaluée en [9] à basse densité, elle introduit, par la dépolarisation de l'azote, une erreur correspondant à 2,2 % de la contribution collisionnelle à ce taux de dépolarisation, erreur négligeable à densité modérée. La trace de (S^{hl}) est nulle, on en déduit que la polarisabilité moyenne collisionnelle, est nulle : Soit

$$\frac{1}{3} \text{Tr} (\alpha_c^{hl}) = 0. \quad (6)$$

Selon (4) l'ellipsoïde de polarisabilité $(\alpha_{c_{h \neq l}}^{hl})$ est de révolution d'axe u_c^{hl} et l'anisotropie correspondante $\delta_{c_{h \neq l}}^{hl}$ ($\delta_c = \alpha_{c_{\parallel}} - \alpha_{c_{\perp}}$) peut se mettre sous la forme :

$$\delta_{c_{h \neq l}}^{hl} = \frac{3 \bar{\alpha}^2}{4 \pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{r^{hl}} \right)^3. \quad (7)$$

On a, en fait, à ne tenir compte que des molécules l proches de la molécule h [7]. Pour une molécule, comme une molécule d'azote h, ayant un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, l'ellipsoïde de polarisabilité, représentant (α_p^h) , a un axe de révolution u_p^h et est caractérisé par la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ et l'anisotropie δ_p . Il est inutile d'indicer $\bar{\alpha}$ et δ_p puisque toutes les molécules sont identiques et que les anisotropies collisionnelles sont, elles, indicées.

Selon (1), l'expression (2) devient :

$$I_{ij} = I_{ij,pp} + I_{ij,pc} + I_{ij,cc} \quad (8)$$

avec

$$I_{ij,pp} = \left\langle \sum_{h,m} \alpha_{ij,p}^h \alpha_{ij,p}^m e^{j\varphi^{hm}} \right\rangle \quad (8a)$$

$$I_{ij,pc} = 2 \left\langle \sum_{\substack{h,m,n \\ m \neq n}} \alpha_{ij,c}^{mn} \alpha_{ij,p}^h e^{j\varphi^{hm}} \right\rangle \quad (8b)$$

$$I_{ij,cc} = \left\langle \sum_{\substack{h,l,m,n \\ l \neq h, m \neq n}} \alpha_{ij,c}^{hl} \alpha_{ij,c}^{mn} e^{j\varphi^{hm}} \right\rangle. \quad (8c)$$

Loin du point critique on peut exprimer (8) en s'aidant des remarques suivantes :

a) Si les molécules h et m sont à des distances non petites devant la longueur d'onde, la molécule h et les couples hl, s'orientent indépendamment de la molécule m et des couples mn, et on peut remplacer les polarisabilités intervenant dans (8) par leurs valeurs moyennes. Or, nous avons vu (6) que les collisions ne modifieraient pas ces valeurs moyennes, dont l'expression est :

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{ij,p}^h \rangle &= \bar{\alpha} \Delta_{ij} \\ \langle \alpha_{ij,c_1 \neq h}^{hl} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Δ_{ij} est l'indice de Kronecker ($\Delta_{ij} = 1$ si $i = j$; $\Delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

La contribution I_{ij}^g , des molécules dont la distance mutuelle est grande, à I_{ij} prend ainsi l'expression suivante :

$$I_{ij}^g = I_{ij,pp}^g = \bar{\alpha}^2 \Delta_{ij} \left\langle \sum_{h,m \text{ lointaines}} e^{j\varphi^{hm}} \right\rangle. \quad (10)$$

b) Si les molécules h et m sont proches ($\varphi^{hm} \neq 0$), et si on effectue d'abord une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu diffusant, on peut écrire :

$$\overline{\alpha_{ij,p}^h \alpha_{ij,p}^m} = \bar{\alpha}^2 \Delta_{ij} + \frac{3 + \Delta_{ij}}{45} \delta_p^2 \cdot P_2(\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_p^m) \quad (11a)$$

$$\overline{\alpha_{ij,c}^{mn} \alpha_{ij,p}^h} = \frac{3 + \Delta_{ij}}{45} \delta_c^{mn} \delta_p P_2(\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \quad \text{avec } m \neq n \quad (11b)$$

$$\overline{\alpha_{ij,c}^{hl} \alpha_{ij,c}^{mn}} = \frac{3 + \Delta_{ij}}{45} \delta_c^{hl} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_c^{hl} \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \quad \text{avec } l \neq h, m \neq n \quad (11c)$$

Par suite de (6), seules les anisotropies contribuent aux équations (11b), (11c). La barre supérieure indique une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu, P_2 est le polynôme de Legendre d'ordre 2 :

$$P_2(x) = \frac{3x^2 - 1}{2}. \quad (12)$$

Les formules (11a, b, c) sont bien connues, une démonstration de formules similaires dans un cas voisin, se trouve par exemple en [11]. Selon (6) et

(11a, b, c) les molécules de distance mutuelles faibles, ont une contribution I_{ij}^f , à I_{ij} donnée par l'expression :

$$I_{ij}^f = A_{ij}^f + D \frac{3 + \Delta_{ij}}{45} \quad (13)$$

ou

$$A_{ij}^f = \sum_{h,m} \bar{\alpha}^2 \Delta_{ij} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} D = \sum_{h,m} \langle \delta_p^2 P_2(\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_p^m) \rangle + \\ + 2 \sum_{\substack{h,m,n \\ m \neq n}} \langle \delta_p \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \rangle \\ + \sum_{\substack{h,l,m,n \\ h \neq l, m \neq n}} \langle \delta_c^{hl} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_c^{hl} \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

c) Si on fait le bilan des expressions (10) et (13), on voit que les expressions (10) et (14) peuvent se mettre sous une forme unique que nous noterons A_{ij} :

$$A_{ij} = \bar{\alpha}^2 \Delta_{ij} \left\langle \sum_{h,m} e^{j\varphi^{hm}} \right\rangle. \quad (16)$$

Selon [8], A_{ij} a pour valeur :

$$A_{ij} = N \bar{\alpha}^2 \frac{RT\chi_T}{V_m} \Delta_{ij} \quad (17)$$

où N est le nombre de molécules, $RT\chi_T/V_m$ est un facteur intervenant dans les fluctuations de densité [12], qui vaut 1 pour un gaz parfait. De plus, pour des molécules lointaines, l'orientation des axes \mathbf{u}_c^{hl} et \mathbf{u}_c^{mn} , \mathbf{u}_p^h et \mathbf{u}_p^m , \mathbf{u}_p^h et \mathbf{u}_c^{mn} sont indépendantes, on en déduit :

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{u}_{c_1 \neq h}^{hl} \cdot \mathbf{u}_{c_m \neq n}^{mn})^2 \rangle &= \langle (\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_p^m)^2 \rangle = \\ &= \langle (\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_{c_m \neq n}^{mn})^2 \rangle = \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (18)$$

et, selon (12) :

$$\begin{aligned} \langle P_2(\mathbf{u}_{c_1 \neq h}^{hl} \cdot \mathbf{u}_{c_m \neq n}^{mn}) \rangle &= \langle P_2(\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_p^m) \rangle = \\ &= \langle P_2(\mathbf{u}_p^h \cdot \mathbf{u}_{c_m \neq n}^{mn}) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Ainsi, on peut étendre le calcul de D (15), à toutes les molécules, la contribution des molécules h, m de grandes distances mutuelles est nulle et I_{ij} peut s'écrire :

$$I_{ij} = N \bar{\alpha}^2 \frac{RT\chi_T}{V_m} \Delta_{ij} + \frac{3 + \Delta_{ij}}{45} D \quad (20)$$

où D se calcule selon (15) sans restriction dans les choix de m et h. En notant que les N molécules sont équivalentes à une molécule particulière (étiquetée a), on en déduit :

$$\begin{aligned} D = N \left\langle \sum_m \delta_p^2 P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_p^m) \right\rangle + \\ + 2N \left\langle \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} \delta_c^{mn} \delta_p P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \right\rangle \\ + N \left\langle \sum_{\substack{l,m,n \\ l \neq a, m \neq n}} \delta_c^{al} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_c^{al} \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (21)$$

Nous calculerons D/N en distinguant 3 contributions :

— D_{pp} où δ_p désigne les anisotropies propres des molécules a et m,

— D_{cp} où une des anisotropies δ_c^{hl} ($l \neq h$) est collisionnelle, l'autre anisotropie est une anisotropie propre,

— D_{cc} où δ_c^{hl} et δ_c^{mn} représentent des anisotropies collisionnelles ($l \neq h, n \neq m$).

On a ainsi, après réarrangement des sommations :

$$D/N = D_{pp} + D_{cp} + D_{cc} \quad (22)$$

où

$$D_{pp} = \delta_p^2 \left\langle \sum_m P_2(\mathbf{u}_p^a, \mathbf{u}_p^m) \right\rangle \quad (23)$$

$$D_{cp} = 2 \delta_p \left\langle \sum_{\substack{m \\ (n \neq m)}} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_p^a, \mathbf{u}_c^{mn}) \right\rangle \quad (24)$$

$$D_{cc} = \left\langle \sum_{\substack{m \\ (l \neq a; m \neq n)}} \delta_c^{al} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_c^{al}, \mathbf{u}_c^{mn}) \right\rangle. \quad (25)$$

Les intensités VV et HH sont proportionnelles à I_{zz} et I_{xy} où (selon (20) à (25)) on peut écrire

$$I_{zz} = N \left[\alpha^2 \frac{RT\chi_T}{V_m} + \frac{4}{45} (D_{pp} + D_{cp} + D_{cc}) \right] \quad (26)$$

$$I_{xy} = N \frac{3}{45} (D_{pp} + D_{cp} + D_{cc}) \quad (27)$$

d'où un taux de dépolarisation η , défini par le rapport HH/VV égal à :

$$\eta = \frac{\frac{3}{45} (D_{pp} + D_{cp} + D_{cc})}{\alpha^2 \frac{RT\chi_T}{V_m} + \frac{4}{45} (D_{pp} + D_{cp} + D_{cc})}. \quad (28)$$

Dans un calcul élémentaire où on néglige les corrélations d'orientation et les anisotropies collisionnelles, les termes D_{cp} et D_{cc} sont nuls et le terme D_{pp} se réduit au terme $D_{pp,n \text{ cor}}$ où la seule contribution non nulle correspond à m identique à a, soit :

$$D_{pp,n \text{ cor}} = \delta_p^2 \quad (29)$$

le terme négligé, faisant intervenir les corrélations, a pour expression :

$$D_{pp, \text{cor}} = \delta_p^2 \left\langle \sum_{\substack{m \\ (m \neq a)}} P_2(\mathbf{u}_p^a, \mathbf{u}_p^m) \right\rangle. \quad (30)$$

Dans cette théorie simple, le taux de dépolarisation est celui prévu par Cabannes [13], il sera noté

$$\eta_{\text{CAB}} = \frac{\frac{1}{15} \cdot \delta_p^2}{\alpha^2 \cdot \frac{RT\chi_T}{V_m} + \frac{4}{45} \delta_p^2}. \quad (31)$$

En fait les termes négligés en D correspondent à quelques pour cent de D , D contribuant pour quelques pour cent à I_{zz} (25) donc à VV ; il suffit donc de remplacer dans le calcul de VV ou de I_{zz} , D/N par son expression approchée (29) et on en déduit alors :

$$\eta = \eta_{\text{CAB}} + \frac{D_{pp, \text{cor}}}{15 \left[\alpha^2 \frac{RT\chi_T}{V_m} + \frac{4}{45} \delta_p^2 \right]} + \frac{D_{cp} + D_{cc}}{15 \left[\alpha^2 \frac{RT\chi_T}{V_m} + \frac{4}{45} \delta_p^2 \right]}. \quad (32)$$

Si on néglige les anisotropies collisionnelles, l'expression (32) se réduit à ses deux premiers termes alors que, si on néglige les corrélations, $D_{pp, \text{cor}}$ et D_{cp} sont nulles et D_{cc} prend une forme simplifiée. On peut ainsi, selon les hypothèses de base, donner plusieurs expressions de η , les calculer numériquement ou les confronter à l'expérience.

Pour estimer les différents termes intervenant dans le calcul de D , nous repérons ainsi un couple hl : π^{hl} et π^{lh} sont les plans respectivement définis par $(\mathbf{u}_p^h, \mathbf{u}_c^{hl})$ et $(\mathbf{u}_p^l, \mathbf{u}_c^{hl})$, θ^{hl} et θ^{lh} les angles $(\mathbf{u}_p^h, \mathbf{u}_c^{hl})$ et $(\mathbf{u}_p^l, \mathbf{u}_c^{hl})$, ψ^{hl} l'angle des deux plans π^{hl} et π^{lh} le potentiel intermoléculaire W^{hl} [5] est calculé de la façon suivante : les deux noyaux d'une molécule d'azote, dont la distance est notée 2γ ($\gamma = 0,55 \text{ \AA}$) sont étiquetés 1 ou 2. On suppose une interaction Lennard-Jones entre un noyau d'une molécule h étiqueté α et un noyau d'une molécule l étiqueté β , de distance mutuelle $r_{\alpha\beta}^{hl}$, le potentiel intermoléculaire étant une superposition de ces interactions

$$W^{hl} = -4\varepsilon \sum_{\substack{\alpha=1,2 \\ \beta=1,2}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{\alpha\beta}^{hl}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{\alpha\beta}^{hl}} \right)^{12} \right] \quad (33)$$

avec

$$\varepsilon = -0,6067 \times 10^{-14} \text{ erg} \\ \sigma = 3,341 \text{ \AA}.$$

W^{hl} apparaît comme une fonction de la distance r^{hl} des C.D.G. des deux molécules et des orientations relatives caractérisées par θ^{hl} , θ^{lh} et ψ^{hl} .

Si on met en facteur le taux de dépolarisation de Cabannes, l'expression (32) peut s'écrire :

$$\eta = \eta_{\text{CAB}} [1 + r_{pp, \text{cor}} + r_{cp} + r_{cc}] \quad (34)$$

où $r_{pp, \text{cor}}$, r_{cp} , r_{cc} désignent respectivement les rapports $D_{pp, \text{cor}}/\delta_p^2$, D_{cp}/δ_p^2 et D_{cc}/δ_p^2 soient selon (30), (24) et (25) :

$$r_{pp, \text{cor}} = \left\langle \sum_{\substack{m \\ (m \neq a)}} P_2(\mathbf{u}_p^a, \mathbf{u}_p^m) \right\rangle \quad (35)$$

$$r_{cp} = \frac{2}{\delta_p} \left\langle \sum_{\substack{m,n \\ (m \neq n)}} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_p^a, \mathbf{u}_c^{mn}) \right\rangle \quad (36)$$

$$r_{cc} = \frac{1}{\delta^2} \left\langle \sum_{\substack{l,m,n \\ (l \neq a, m \neq n)}} \delta_c^{al} \delta_c^{mn} P_2(\mathbf{u}_c^{al} \cdot \mathbf{u}_c^{mn}) \right\rangle \quad (37)$$

$\langle 1 + r_{pp,cor} \rangle$ est noté usuellement g [2] dans la littérature.

Si on néglige les anisotropies collisionnelles ($\delta_{cm \neq n}^{mn} = 0$), le taux de dépolarisation (notée alors $\eta_{n \text{ coll}}$) peut s'écrire

$$\eta_{n \text{ coll}} = \eta_{CAB}[1 + r_{pp,cor}] \quad (38)$$

alors que si on néglige les corrélations entre les axes moléculaires, ou, entre les axes moléculaires d'une part, les axes intermoléculaires d'autre part, les termes $r_{pp,cor}$ et r_{cp} deviennent nuls et le taux de dépolarisation prend une nouvelle expression (notée $\eta_{n,corr}$):

$$\eta_{n \text{ corr}} = \eta_{CAB}[1 + r_{cc}]. \quad (39)$$

On peut noter que r_{cc} tient compte des corrélations entre axes intermoléculaires dont l'effet à densité modérée peut être important [7, 14, 15, 16].

CALCUL DE η A BASSE DENSITÉ. — A basse densité, il n'y a que des collisions binaires, et pour évaluer les expressions (22-25) de D , on ne doit considérer, comme autre molécule, que la proche voisine de a , notée b , c'est-à-dire que seules interviennent les molécules l, m, n pour lesquelles l, m, n désignent a ou b , les couples mn intervenant en (24), (25) ou (36), (37) sont alors les couples ab ou ba , on en déduit alors

$$r_{pp,cor} = \langle P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_p^b) \rangle \quad (40)$$

$$r_{cp} = \frac{4}{\delta_p} \langle \delta_c^{ab} P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_c^{ab}) \rangle \quad (41)$$

$$r_{cc} = \frac{2}{\delta_p^2} \langle (\delta_c^{ab})^2 \rangle. \quad (42)$$

Dans le calcul d'Alder *et coll.* [14], l'approximation basse densité revient à négliger S_4^{ZZ} et S_3^{ZZ} devant S_2^{ZZ} ($S_2^{ZZ} \neq 2 S_2^{ZZ}$).

En sommant sur l'ensemble des molécules, ceci peut s'écrire :

$$r_{pp,cor} = \left\langle \sum_{\substack{q \\ q \neq a}} P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_p^q) \right\rangle \quad (43)$$

$$r_{cp} = 4 \left\langle \sum_{\substack{q \\ q \neq a}} \left(\frac{\delta_c^{aq}}{\delta_p} \right) P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_c^{aq}) \right\rangle \quad (44)$$

$$r_{cc} = 2 \left\langle \sum_{\substack{q \\ q \neq a}} \left(\frac{\delta_c^{aq}}{\delta_p} \right)^2 \right\rangle. \quad (45)$$

En effet, les contributions des molécules q autres que b aux expressions (43) à (45), sont nulles à basse densité (valeurs de δ_c^{aq} ($q \neq a$ ou b) négligeables et pas de corrélation, c'est-à-dire valeur moyenne de P_2 nulles).

Pour alléger les notations nous appellerons $\theta_1, \theta_2, \psi, r$ les angles θ^{aq}, θ^{qa} et ψ^{aq} ainsi que les distances r^{aq} , on a alors :

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_p^q)_{q \neq a} &= \cos \theta_1 \cdot \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \psi \\ (\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_c^{aq})_{q \neq a} &= \cos \theta_1 \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Le potentiel W est une fonction de r, θ_1, θ_2 et ψ calculée selon (33), la probabilité dp de trouver une molécule, à la distance r , dans un volume $d\tau$, les orientations des axes moléculaires étant compris dans les angles solides $d\omega_1$ et $d\omega_2$, est :

$$dp = v \frac{e^{-W/kT} \cdot d\omega_1 \cdot d\omega_2 \cdot d\tau}{\int d\omega_1 \cdot d\omega_2} \quad (47)$$

v est la densité numérique, qui, par définition, peut s'exprimer en fonction de la densité v_0 à l'état standard STP ($v_0 \sim 2,69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$), et de la densité en amagat (ρ) par :

$$v = v_0 \cdot \rho. \quad (48)$$

On en déduit une fonction $\bar{g}(r)$ de distribution radiale moyenne sur toutes les orientations :

$$\bar{g}(r) = \frac{\int e^{-W/kT} \cdot d\omega_1 \cdot d\omega_2}{\int d\omega_1 \cdot d\omega_2} \quad (49)$$

ainsi que des moyennes angulaires, pour une distance r donnée, des fonctions $P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_p^q)_{q \neq a}$ et $P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_c^{aq})_{q \neq a}$ que nous noterons respectivement $\bar{P}_{2,pp}$ et $\bar{P}_{2,cp}$

$$\bar{P}_{2,pp} = \frac{\int P_2(\cos \theta_1 \cdot \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \cdot \sin \theta_2 \cos \psi) e^{-W/kT} d\omega_1 \cdot d\omega_2}{\int e^{-W/kT} \cdot d\omega_1 \cdot d\omega_2} \quad (50)$$

et

$$\bar{P}_{2,cp} = \frac{\int P_2(\cos \theta_1) \cdot e^{-W/kT} d\omega_1 \cdot d\omega_2}{\int e^{-W/kT} d\omega_1 \cdot d\omega_2}. \quad (51)$$

Les calculs de ces intégrales ont été effectués à l'aide d'un ordinateur et sont reportés sur la figure 5. On constate que, lors d'une forte collision, les molécules tendent à se disposer perpendiculairement à l'axe intermoléculaire ($\overline{P}_{2,cp} = -0,5$), les axes moléculaires ne devenant perpendiculaires ($\overline{P}_{2,pp} = -0,5$) qu'au cours de collisions très fortes et très peu probables ($\overline{g}(r)$ très petit). Une valeur de $\overline{P}_{2,pp}$ fortement positive est observée autour de $r = 0,9 \sigma$, car les molécules se

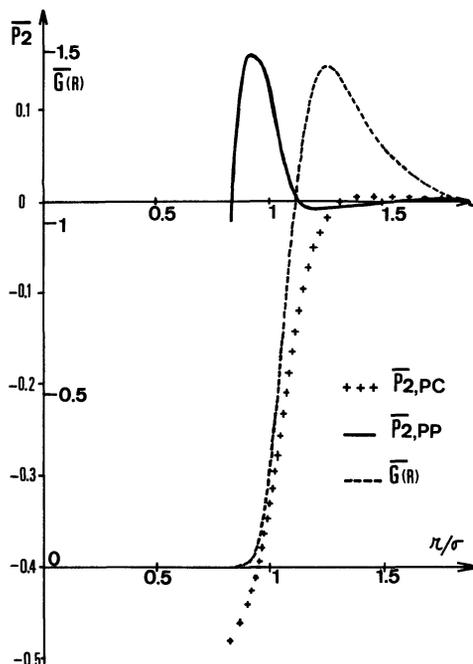


FIG. 5. — Polynômes de Legendre d'ordre 2 moyennés en orientation faisant intervenir soit deux axes moléculaires ($\overline{P}_{2,pp}$), soit un axe moléculaire et un axe intermoléculaire ($\overline{P}_{2,pc}$); $\overline{G}(r)$: fonction de distribution radiale des molécules moyennée en orientation.

[Boltzman average of second order Legendre polynomials for the relative orientation of: a) two molecular axis ($\overline{P}_{2,pp}$), b) a molecular axis and a intermolecular axis ($\overline{P}_{2,pc}$); $\overline{G}(r)$: angular average of the molecular pair correlation function.]

mettent alors pratiquement perpendiculairement à l'axe intermoléculaire, les molécules tournant assez librement autour de cet axe. (Si les molécules tournaient tout à fait librement on aurait $\overline{P}_{2,pp}$ égale à 0,25; en fait la position des molécules perpendiculaires est un peu privilégiée, ce qui diminue la valeur de $\overline{P}_{2,pp}$.) En estimant $(\delta_c^{aq})_{q \neq a}$ en théorie D.I.D., [4], on déduit des expressions (43) et suivantes :

$$r_{pp,cor} = \rho \left[v_0 \int \overline{P}_{2,pp} \cdot \overline{g}(r) \cdot 4 \pi r^2 dr \right] \quad (52)$$

$$r_{cp} = \rho \left[\frac{v_0 \cdot 12 \cdot \overline{\alpha}^2}{4 \pi \epsilon_0 \delta_p} \int \frac{\overline{P}_{2,cp}}{r^3} \cdot \overline{g}(r) \cdot 4 \pi r^2 dr \right] \quad (53)$$

$$r_{cc} = \rho \left[\frac{18 \overline{\alpha}^4 v_0}{(4 \pi \epsilon_0)^2 \delta_p^2} \int \frac{1}{r^6} \cdot \overline{g}(r) \cdot 4 \pi r^2 dr \right] \quad (54)$$

les coefficients entre crochets sont constants, et sont trouvés, après calcul des intégrales à l'ordinateur, respectivement égaux à $3,80 \times 10^{-5}$, $-5,47 \times 10^{-4}$, $1,26 \times 10^{-3}$, pour l'azote à la température de 310 K, en adoptant pour $\overline{\alpha}/4 \pi \epsilon_0$ la valeur $1,75 \text{ \AA}^3$, moyenne entre plusieurs valeurs relevées dans divers travaux expérimentaux et en déduisant δ_p de la valeur du taux de polarisation η_0 à pression nulle :

$$\eta_0 = \frac{1/15 \cdot \delta_p^2}{\overline{\alpha}^2 + 4/45 \delta_p^2} \quad (55)$$

Pour faire ce calcul, on a tenu compte des symétries du problème et considéré 40 000 positions possibles de paires de molécules en cours de collision et pondéré la contribution de chacune des paires à l'aide du facteur de Boltzmann.

On mesure expérimentalement $\eta_0 = 0,967 \times 10^{-2}$ valeur un peu faible par rapport à la moyenne relevée dans diverses publications scientifiques [4, 17]. On constate que l'effet des corrélations des axes moléculaires est très faible (correction relative à η de l'ordre de $3,80 \times 10^{-5} \cdot \rho$) les corrélations entre axe moléculaire et direction intermoléculaire jouent un rôle plus important ($-5,47 \times 10^{-4} \cdot \rho$) l'effet le plus fort venant de l'anisotropie induite ($1,26 \times 10^{-3} \cdot \rho$). Les deux derniers effets se compensent partiellement. La détermination théorique de η à différentes densités (34) peut être achevée en calculant η_{CAB} (31) en utilisant l'équation d'état [18] qui permet de calculer $RT\chi_T/V_m$.

CALCUL DU TAUX DE DÉPOLARISATION A DENSITÉ MODÉRÉE. — Les collisions ne sont plus seulement des collisions binaires et nous tenterons de tenir compte grossièrement des chocs triples. Le calcul de r_{cc} (ou de $\eta_{CAB} \times r_{cc}$), dans le cas de molécules isotropes a fait l'objet de nombreux travaux utilisant des modèles de milieu dense [7], des calculs de dynamique moléculaire [14] ou des descriptions de chocs triples [15, 16]. Nous avons extrapolé le calcul de Alder au cas des molécules anisotropes [9] et nous utilisons cette estimation du terme $\eta_{CAB} \times r_{cc}$. Il reste à calculer $r_{pp,cor}$ et r_{cp} à densité modérée. On peut analyser ainsi la différence essentielle entre un choc binaire et un choc ternaire : dans un choc binaire, chaque molécule s'oriente par rapport à la direction intermoléculaire et par rapport à l'axe de l'autre molécule, dans un choc ternaire l'orientation de la molécule 1 par rapport à la molécule 2 est très contrariée par l'orientation de la molécule 1 par rapport à la molécule 3. Nous schématiserons ceci en écrivant qu'il n'y a pas d'effet d'orientation dans un choc ternaire. Avec un tel modèle il faut limiter les sommations intervenant en (43) et (44) au cas des seuls chocs binaires. Nous calculerons l'effet de cette limitation à l'aide de deux approximations (notées APP1 et APP2) :

— selon APP1, on confond $\overline{g}(r)$ avec son expression à basse densité,

— selon APP2, on utilise la distribution de Poisson pour faire la statistique du nombre de molécules q proches d'une molécule a .

Ces deux approximations, et particulièrement la seconde, sont assez grossières, mais cohérentes entre elles puisqu'elles signifient qu'on néglige les corrélations entre les molécules q .

Le graphique (Fig. 5) montre qu'il y a collision ($\overline{P}_{2,cp}$ ou $\overline{P}_{2,pp}$, sensiblement différents de zéro) que lorsque r est inférieure à $1,15 \cdot \sigma$. Le nombre moyen de molécules $\langle v_c \rangle$ en collision avec la molécule a est alors :

$$\langle v_c \rangle = v_0 \rho \int_0^{1,15 \cdot \sigma} \overline{g}(r) \cdot 4 \pi r^2 dr. \quad (56)$$

Ce qui dans le cas de l'azote à 310 K, a été calculé à l'aide de APP1 :

$$\langle v_c \rangle = 1,90 \times 10^{-3} \cdot \rho. \quad (57)$$

Selon APP2, la probabilité π_1 pour que la molécule a n'ait pas de collision avec d'autres molécules que la molécule q intervenant en (43) et (44) est :

$$\pi_1 = e^{-\langle v_c \rangle} = e^{-1,90 \times 10^{-3} \cdot \rho} \quad (58)$$

les expressions de $r_{pp,cor}$ et r_{cp} deviennent alors :

$$r_{pp,cor} = \pi_1 \left\langle \sum_{q \neq a} P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_p^q) \right\rangle \quad (59)$$

$$r_{cp} = \pi_1 \cdot 4 \cdot \left\langle \sum_{q \neq a} \left(\frac{\delta_c^{aq}}{\delta_p} \right) \cdot P_2(\mathbf{u}_p^a \cdot \mathbf{u}_c^{aq}) \right\rangle \quad (60)$$

ainsi les valeurs de $r_{pp,cor}$ et r_{cp} , calculées en (52) et (53), se trouvent multipliées par π_1 . On en déduit :

$$r_{pp,cor} = 3,80 \times 10^{-5} \cdot \rho \cdot \exp(-0,0019 \rho) \quad (61)$$

$$r_{cp} = 5,47 \times 10^{-4} \cdot \rho \cdot \exp(-0,0019 \rho). \quad (62)$$

On retrouve les valeurs calculées à basse densité en faisant π_1 égale à 1. On remarque que, dans le domaine

de densité étudié expérimentalement ($\rho < 300$ Amagat), π_1 reste compris entre 0,57 et 1. Ainsi, si la correction due à π_1 à densité modérée reste approximative, ce n'est pas très grave puisque cette correction a une faible incidence sur la valeur calculée de η . Un calcul remarquable a été fait à haute densité et basse température par Levesque et Weiss [19]. Ils calculent en dynamique moléculaire de façon beaucoup plus précise le terme $r_{pp,cor}$ (35) qu'ils notent $P_d(0)$ et la fonction de corrélation dépendante du temps correspondante ($P_d(t)$), pour l'azote liquide (694 Amagat et 71 K). Il n'est malheureusement pas possible de rapprocher leur calcul de $P_d(0)$ de l'estimation (61), les conditions de température étant beaucoup trop différentes et les hypothèses faites à densité modérée devenant alors simplistes.

Cependant, Levesque et Weiss notent que la valeur faible $P_d(0)$ à l'état liquide s'explique par les effets d'annulation dans la contribution à $P_d(0)$ des molécules voisines; c'est ce qu'exprime dans l'expression (61) le terme exponentiel. On notera aussi que les calculs ne sont pas exactement parallèles : Levesque et Weiss ont calculé une évolution temporelle de $P_d(t)$ en insistant sur le découpage du temps et beaucoup moins sur les conditions initiales, nous ne calculons pas la fonction de corrélation en fonction du temps mais faisons une statistique sur un nombre élevé de distributions initiales.

Comparaison avec l'expérience. — Le tableau I donne quelques valeurs du taux de dépolarisation, calculées ou déduites de l'expérience en fonction de la densité. Sur la figure 6, nous représentons par des croix les valeurs mesurées du taux de dépolarisation (noté η_{exp}) et nous le comparons à la valeur de η calculée dans différentes approximations :

— calcul de Cabannes (η_{CAB}) négligeant les anisotropies collisionnelles et les corrélations,

— calcul négligeant les anisotropies collisionnelles

TABLEAU I

Taux de dépolarisation dans l'azote à 310 K pour différentes densités ρ (Amagat). η représente la valeur calculée en tenant compte de tous les effets. Les valeurs η_{exp} sont déduites de nos mesures expérimentales.

[Depolarization ratio in nitrogen at 310 K for different densities, ρ (Amagat). η is the calculated value of the depolarization ratio taking different processes into account. η_{exp} is deduced from our experimental measurements.]

ρ	$\eta_{CAB} \times 10^2$	$\eta_{n\ coll} \times 10^2$	$\eta_{n\ corr} \times 10^2$	$\eta \times 10^2$	$\eta_{exp} \times 10^2$
1	0,960	0,960	0,997	0,985	0,95
43,5	0,966	0,967	1,010	0,991	0,98
102,8	1,024	1,027	1,110	1,067	1,06
149,6	1,130	1,135	1,243	1,180	1,17
204,4	1,323	1,330	1,465	1,374	1,38
240,0	1,497	1,505	1,658	1,545	1,57
271,3	1,690	1,700	1,868	1,732	1,78
299,3	1,884	1,896	2,077	1,918	2,00

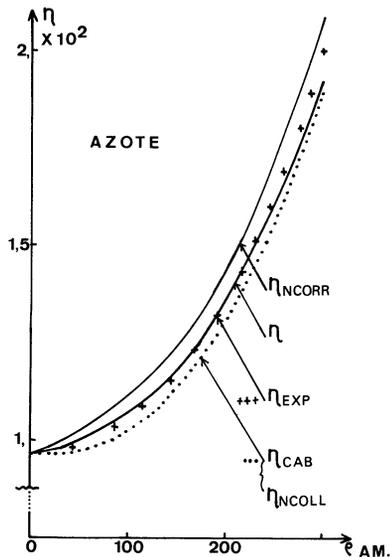


FIG. 6. — Comparaison du taux de dépolarisation expérimental à des expressions théoriques.

[Comparison of the experimental and calculated values of the depolarization ratio.]

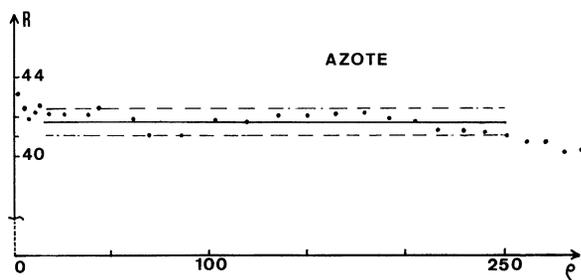


FIG. 7. — Rapport à un facteur près des intensités VV mesurées et calculées \mathcal{U} .

[Ratio of the measured and calculated scattered intensities (the ratio is multiplied by an arbitrary constant).]

($\eta_{n \text{ coll}}$). Les résultats de ce calcul n'ont pas été représentés car ils se confondent pratiquement avec ceux du calcul de Cabannes,

— calcul ($\eta_{n \text{ corr}}$) négligeant les corrélations entre d'une part les axes moléculaires et d'autre part les autres axes moléculaires ou les directions intermoléculaires,

— calcul tenant compte de tous ces effets (η , formule (34)).

A faible densité η_{exp} se situe entre $\eta_{n \text{ coll}}$ et $\eta_{n \text{ corr}}$ et est assez bien représenté par η .

Pour évaluer la précision des mesures d'intensité nous avons comparé l'intensité VV mesurée à sa valeur VVE calculée en théorie d'Einstein modifiée pour tenir compte de la dépolarisation [20] : VV est proportionnel à une variable \mathcal{U} égale à :

$$\mathcal{U} = \rho \frac{RT\chi_T}{V_m} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{v\bar{\alpha}}{3\varepsilon_0}\right)^4 \times \left(1 - \frac{4}{3}\eta\right)}. \quad (63)$$

On a représenté sur la figure 7 le rapport R égal à VV/\mathcal{U} . On voit qu'entre 12 et 250 Amagat, R est constant à mieux de 1,5%. Cette imprécision incorpore des erreurs sur les équations d'état et sur les mesures de pression perturbant la valeur calculée de VVE : la précision sur les mesures des intensités doit être sensiblement meilleure et on peut estimer à moins de 2% l'erreur faite sur les mesures des variations de η_{exp} avec la densité, ce qui valide les conclusions précédentes. On remarque cependant que, si les variations relatives de η sont très bien connues, la valeur absolue de η est moins précisément connue (voir discussion de la partie expérimentale).

Conclusions. — Les mesures faites, indiquent nettement qu'il faut tenir compte à la fois des corrélations d'orientation et des hyperpolarisabilités collisionnelles pour décrire le taux de dépolarisation dans l'azote gazeux. Cependant il est évident que de nombreux progrès restent à faire sur les plans, expérimental (amélioration des mesures à très basse densité et à haute densité), et théorique (calcul d'une hyperpolarisabilité collisionnelle moins simple, meilleure appréciation des corrélations).

Bibliographie

- [1] TRAPPENIERS, N. J., KUZ, V. A. et TEN SELDAM, C. A., *Physica* **57** (1972) 294.
- [2] BERTUCCI, S. J., BURNHAM, A. K., ALMS, G. R., FLYGARE, W. H., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 605.
- [3] DILL, J., LITOVITZ, T. A., *Molecular Motions in Liquid* (1974) 605 Lascombe J. Ed.
- [4] BERRUE, J., CHAVE, A., DUMON, B., THIBEAU, M., *J. Physique* **37** (1976) 845.
- [5] QUENTREC, B., BROU, C., *Phys. Rev. A* **12** (1975) 272.
- [6] BERRUE, J., CHAVE, A., DUMON, B., THIBEAU, M., *Rev. Physique Appl.* **12** (1977) 1743.
- [7] THIBEAU, M., Thèse Paris 1970.
- [8] BUCKINGHAM, A. D., STEPHEN, M. J., *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 884.
- [9] BERRUE, J., CHAVE, A., DUMON, B., THIBEAU, M., *J. Physique* **37** (1976) L165.
- [10] THIBEAU, M., TABISZ, G. C., OKSENGORN, B., VODAR, B., *J. Quant Spectrosc. Radiat. Transfer.* **10** (1970) 839.
- [11] BERNE, B. J., PECORA, R., *Dynamic Light Scattering* (John Wiley and Sons), 1976, p. 151.
- [12] ROCARD, Y., *Thermodynamique* (Masson et Cie Paris), 1952, p. 387.
- HIRSCHFELDER, CURTISS, BIRD, *Molecular Theory of Gases* (John Wiley Ed.), 1964, p. 128.
- [13] FLEURY, MATHIEU, *Lumière* (Eyrolles Paris), 1967, Ch. 10.
- [14] ALDER, B. J., WEIS, J. J., STRAUSS, H. L., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 281.
- [15] MCTAGUE, J. P., ELLENSON, W. D., HALL, L. H., *J. Physique* **1** (1972) 241.
- [16] GELBART, W. M., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 699.
- [17] BRIDGE, N. J., BUCKINGHAM, A. D., *Proc. R. Soc. London A* **295** (1966) 334 ;
ROWELL, L., BARRET, J. J., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 3104.
- [18] Encyclopédie des Gaz. L'AIR LIQUIDE (1976).
- [19] LEVESQUE, D., WEISS, J. J., *Phys. Rev. A* **12** (1975) 2584.
- [20] BERRUE, J., CHAVE, A., DUMON, B., SERGIESCU, V., THIBEAU, M., à paraître.