



**HAL**  
open science

## Spectre de la lumière doublement diffusée par un gaz

P. Lallemand

► **To cite this version:**

P. Lallemand. Spectre de la lumière doublement diffusée par un gaz. *Journal de Physique*, 1971, 32 (2-3), pp.119-127. 10.1051/jphys:01971003202-3011900 . jpa-00207032

**HAL Id: jpa-00207032**

**<https://hal.science/jpa-00207032>**

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.

## SPECTRE DE LA LUMIÈRE DOUBLEMENT DIFFUSÉE PAR UN GAZ

par P. LALLEMAND

Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E. N. S.,  
associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, Paris 5<sup>e</sup>

(Reçu le 19 octobre 1970)

**Résumé.** — Après un bref rappel du calcul classique de la diffusion de la lumière par un gaz de molécules optiquement isotropes, on calcule la section efficace de diffusion pour de la lumière doublement diffusée par deux atomes ou molécules très proches l'un de l'autre (polarisabilité du couple en  $\alpha^2/r^3$ ). On montre qu'il s'agit d'une diffusion totalement dépolarisée dont l'intensité est proportionnelle au carré de la densité. En prenant un potentiel de Lennard-Jones pour calculer le mouvement relatif classique de deux particules, on calcule la fonction de corrélation du champ diffusé. Dans la partie expérimentale, on compare l'intensité observée dans  $H_2$ , Ar,  $CH_4$  et  $SF_6$  à celle qu'on a calculée et au terme correspondant aux collisions dans les mesures d'effet Kerr. On trouve que le modèle donne des résultats satisfaisants sauf pour  $SF_6$ . On compare ensuite les spectres expérimentaux aux spectres théoriques, et on trouve qu'il y a bon accord sauf pour  $SF_6$ . On conclut que pour  $H_2$ , Ar et  $CH_4$  le terme en  $\alpha^2/r^3$  pour la polarisabilité du couple est prépondérant.

**Abstract.** — After recalling briefly the classical calculation of light scattering by a gas of optically isotropic molecules, we compute the scattering cross-section for light that has been scattered twice by two nearby atoms or molecules (pair polarizability proportional to  $\alpha^2/r^3$ ). We show that this scattering is totally depolarized and that it is proportional to the density squared. Using a Lennard-Jones potential to determine the classical relative trajectories of two particles, we compute the scattered field correlation function. In the experimental part, we compare the observed intensity for  $H_2$ , Ar,  $CH_4$  and  $SF_6$  to the calculated one and to the term due to collisions in the Kerr effect. We find satisfactory agreement except for  $SF_6$ . The experimental spectra are compared with theoretical ones, and good agreement is found except for  $SF_6$ . It is concluded that for  $H_2$ , Ar and  $CH_4$  the  $\alpha^2/r^3$  term in the pair polarizability is the dominant one.

**Spectre de la lumière doublement diffusée par un gaz.**

— La théorie classique [1] de la diffusion de la lumière par un gaz d'atomes ou molécules optiquement isotropes fait apparaître sur chaque particule  $i$  un moment dipolaire induit  $\mathbf{P}_i(\mathbf{r}_i, t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, t)$  où  $\alpha$  est la polarisabilité atomique ou moléculaire et  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, t)$  le champ électrique appliqué à la particule en question qui est située en  $\mathbf{r}_i$ . Dans la limite des densités très faibles, on prend  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, t)$  égal au champ incident. Le calcul de l'intensité diffusée à grande distance  $L$  se fait alors en faisant interférer les composantes transverses des champs électriques produits par tous les dipôles  $\mathbf{P}_i$ . Ces champs électriques sont donnés par

$$\mathbf{E}_{\text{diff}}(\mathbf{L}, t) = \mathbf{k}_\wedge \left[ \mathbf{k}_\wedge \frac{\mathbf{P} \left( t - \frac{|\mathbf{L} - \mathbf{r}|}{c} \right)}{L} \right]$$

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

On trouve que l'intensité est proportionnelle au carré des fluctuations de densité du milieu, et qu'elle correspond à une diffusion totalement polarisée. La distribution spectrale correspondante [2], [3] qui, en 1<sup>re</sup> approximation, comprend le doublet Brillouin et la

raie Rayleigh a pu être étudiée et confirmée dans de nombreux cas [4]. Pour un gaz parfait la section efficace de diffusion est proportionnelle à la pression.

L'expression du champ créé par le dipôle  $\mathbf{P}(\mathbf{r}_i, t)$  comporte en fait d'autres termes dont l'importance relative dépend de la distance à laquelle on se place pour étudier ce champ.

On sait que si un dipôle oscillant [5] d'amplitude  $P(t)$  se trouve à l'origine d'un système de coordonnées et pointe dans la direction  $\mathbf{n}$ , on a comme champ électrique créé au point  $\mathbf{R}$

$$\mathbf{E} = \left[ \frac{3P}{R^5} + \frac{3\dot{P}}{cR^4} + \frac{\ddot{P}}{c^2R^3} \right] (\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}) \mathbf{R} - \left[ \frac{P}{R^3} + \frac{\dot{P}}{cR^2} + \frac{\ddot{P}}{c^2R} \right] \mathbf{n}.$$

Les termes en  $1/R^3$  sont ceux que l'on doit considérer quand on veut calculer le champ local créé par l'environnement d'une particule donnée. On peut alors déterminer le champ effectif appliqué à la particule dont on a besoin pour calculer la constante diélectrique du milieu. De nombreuses études lui ont été consacrées [6] [7] [8].

Dans le cas usuel des expériences de diffusion, on a  $R \gg \lambda$  ; seul le terme en  $1/R$  joue un rôle. Au contraire, si l'on se place à très courte distance, c'est le terme en  $1/R^3$  qui domine. Cette situation se produit lorsqu'une deuxième particule passe à proximité du dipôle considéré.

Le champ du dipôle en  $1/R^3$  va polariser la seconde particule qui, à son tour, sera susceptible de diffuser la lumière à grande distance. On peut dire qu'il s'agit d'un processus de diffusion double de la lumière <sup>(1)</sup>. On voit que ce processus dépend du nombre de paires de particules, et donc que la section efficace de diffusion correspondante varie comme le carré de la densité, tout au moins aux densités assez faibles pour que l'on puisse considérer les paires comme indépendantes les unes des autres.

Cette diffusion se traduit par une dépolarisation de la lumière diffusée qui a été étudiée théoriquement et expérimentalement par Thibeau, Oksengorn et Vodar [11] [12].

Comme nous le verrons plus loin, le temps de corrélation du champ diffusé est de l'ordre du temps de collision des deux particules. Il en résulte une distribution spectrale assez large (10 à 50  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette distribution a d'abord été étudiée expérimentalement par McTague et Birnbaum [13] suivant les calculs de Levine et Birnbaum [14] qui ont considéré qu'une paire d'atomes présentait une polarisabilité supplémentaire variant exponentiellement avec la distance. D'autres calculs [15] ont été faits, mais ils n'ont pu être comparés avec l'expérience à cause de certaines hypothèses simplificatrices.

Nous allons donner ci-dessous un calcul numérique du spectre dans le modèle de la diffusion double de la lumière par des dipôles ponctuels. Nous montrerons que les résultats sont en bon accord avec nos observations expérimentales pour les trois caractéristiques de cette diffusion, à savoir :

- intensité proportionnelle au carré de la densité,
- dépolarisation totale,
- temps de corrélation de quelques  $10^{-13}$  seconde.

Ces résultats ont déjà été brièvement décrits [16].

**I. Intensité.** — Pour calculer l'intensité totale due à la diffusion double, nous pouvons considérer une distribution statistique de paires de particules. Si la densité n'est pas trop forte, on pourra supposer que chaque couple de particules est indépendant du reste

(1) En fait, il faudrait utiliser le nom de diffusion double non résonnante par opposition à la diffusion multiple résonnante [9] qui joue un rôle important dans les milieux optiquement denses. Dans notre cas, la section efficace de diffusion polarisée (Rayleigh + Brillouin) est très faible : de  $10^{-9}$  à  $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ stéradian}^{-1}$ . On peut donc négliger une double diffusion Rayleigh ou Brillouin. En revanche, au voisinage d'une résonance optique, ou au voisinage d'un point critique (opalescence critique), la section efficace augmente tellement qu'une diffusion multiple est possible. Elle a des caractéristiques spectrales très différentes [10] de celles que nous étudions ici, car elle ne correspond pas au mouvement relatif d'une paire d'atomes.

du gaz, et donc que l'on peut ajouter les intensités diffusées dues à chaque couple.

Supposons qu'une particule de polarisabilité  $\alpha$  se trouve à l'origine d'un système de coordonnées  $Oxyz$  lié au laboratoire et qu'une autre particule de polarisabilité  $\alpha$  se trouve en  $\mathbf{r}$ , figure 1. Si le champ électrique incident  $E_z^0 e^{i(\omega t - ky)}$  est polarisé parallèlement à  $Oz$ , et que l'on observe dans la direction  $Ox$ , le champ diffusé  $\varepsilon^d$  à la distance  $L$  est donné par :

$$\varepsilon_z^d = \frac{2 \omega^2}{Lc^2} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \alpha^2 E_z^0$$

$$\varepsilon_y^d = \frac{2 \omega^2}{Lc^2} \frac{3 \sin \varphi \cos \theta \sin \theta}{r^3} \alpha^2 E_z^0$$

où  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  sont les coordonnées polaires du vecteur  $\mathbf{r}$ . On a supposé que  $r \ll \lambda$  et que le milieu a une densité assez faible pour qu'on puisse négliger la différence entre le champ incident  $E_z^0$  et le champ effectif appliqué au couple de particules.

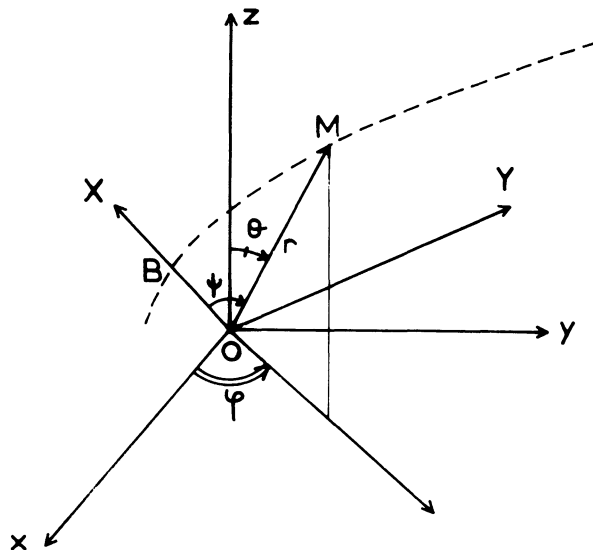


FIG. 1.

Tout se passe comme si le couple était une molécule diatomique de tenseur de polarisabilité

$$\begin{bmatrix} -2 \alpha^2/R^3 & 0 & 0 \\ 0 & -2 \alpha^2/R^3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \alpha^2/R^3 \end{bmatrix}$$

exprimé dans un système d'axes liés à la molécule ( $OZ$  le long de la ligne des centres des deux particules).

En appelant  $g_2(r)$  la distribution en paires des particules, on trouve comme section efficace totale

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{zz} = \frac{\omega^4}{c^4} N^2 \rho^2 \alpha^4 \frac{192 \pi}{15} \int_0^\infty \frac{1}{r^6} g_2(r) r^2 dr$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{zy} = \frac{\omega^4}{c^4} N^2 \rho^2 \alpha^4 \frac{144 \pi}{15} \int_0^\infty \frac{1}{r^6} g_2(r) r^2 dr$$

où  $N$  est le nombre de particules par unité de volume pour une densité de 1 amagat et  $\rho$  la densité en amagat.

On voit que le facteur de dépolarisation est de 3/4.

A titre de comparaison, la section efficace de diffusion Raman par une molécule diatomique pour une transition de rotation  $\Delta J = +2$  (raie  $S(J)$ ) est donnée par [17] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{zy} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2}{10} N\rho \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)} n(J) \quad (1)$$

où  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  sont les composantes principales du tenseur de polarisabilité et  $n(J)$  la proportion de molécules dans l'état rotationnel  $J$ . Dans ce cas, le facteur de dépolarisation est aussi 3/4. Nous verrons dans la partie expérimentale qu'il est pratique de comparer  $(d\sigma/d\Omega)_{zy}$  pour la diffusion double à  $(d\sigma/d\Omega)_{zy}$  pour la diffusion Raman, car cela permet de ne pas faire de mesures absolues d'intensité diffusée. Cette méthode présente en outre l'avantage de comparer la diffusion par une molécule ou une paire de particules situées dans le même milieu, et pour lesquelles on peut admettre que les corrections [18] de facteur de Lorentz  $((n^2 + 2)/3)^2$  sont les mêmes.

En vue de poursuivre le calcul de la diffusion double, il faut connaître  $g_2(r)$ . A basse densité, on a [19] :

$$g_2(r) = \frac{1}{2} e^{-\varphi(r)/kT}$$

où  $\varphi(r)$  est le potentiel intermoléculaire.

Si l'on prend le potentiel de Lennard-Jones

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right],$$

on peut exprimer  $d\sigma/d\Omega$  en fonction de l'intégrale  $H_6(2\sqrt{\varepsilon/kT})$  tabulée par Buckingham et Pople [20]. Cette intégrale passe par un minimum pour

$$\varepsilon/kT \sim 0,22$$

ce qui est à peu près le cas à température ordinaire pour les gaz usuels. Il en résulte que la section efficace dépend essentiellement du facteur  $\alpha^4/\sigma^3$ .

On peut aisément étendre ces résultats au cas d'un mélange à condition de connaître le potentiel intermoléculaire entre deux particules différentes.

L'étude de l'effet Kerr dans les gaz qu'ont faite Buckingham et Dunmur [21] montre que le coefficient de l'effet Kerr comprend un terme  $B_K \rho^2$  qui est proportionnel au carré de la densité. Le calcul de  $B_K$  fait intervenir des expressions analogues à celles qui apparaissent dans  $(d\sigma/d\Omega)_{zy}$ . On a

$$\frac{(d\sigma/d\Omega)_{zy}}{B_K} = \frac{27}{4\pi} \left[ \frac{2\pi}{\lambda} \right]^4 kT \frac{\alpha^2}{(\alpha^{(0)})^2} \quad (2)$$

où  $\alpha^{(0)}$  est la polarisabilité statique et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière.

On comparera dans la partie expérimentale nos mesures de  $(d\sigma/d\Omega)_{zy}$  au coefficient de Kerr  $B_K$  mesuré par Buckingham et Coll. [21] [22].

Lorsque la pression augmente, il faut apporter des corrections au calcul précédent.

On peut d'abord remplacer  $g_2(r_{12})$  par :

$$\frac{1}{2} e^{-\varphi(r_{12})/kT} \times \left[ 1 + N\rho \int (e^{-\varphi(r_{13})/kT} - 1) (e^{-\varphi(r_{23})/kT} - 1) dr_3 \right]$$

où la présence d'une troisième particule ne perturbe que la fonction de distribution  $g_2(r_{12})$ . Des calculs numériques de l'intensité diffusée utilisant un potentiel de Lennard-Jones pour  $\varphi(r)$  montrent que pour  $\varepsilon/kT = 0,5$  (cas de  $\text{CH}_4$  à 20 °C), on a

$$I_{\text{diff}} \propto \rho^2 [0,49 + 9,2 \times 10^{-2} \rho \cdot n]$$

où  $\rho$  est la densité en amagats et  $n$  le nombre de molécules dans un volume  $\sigma^3$  pour une densité de 1 amagat. Il en résulte que

$$I_{\text{diff}} \propto \rho^2 [0,49 + 1,4 \times 10^{-5} \rho].$$

La correction est très faible et positive.

Ce problème a été étudié en détail par Thibeau et Coll. [11] [12].

**II. Calcul du spectre.** — Nous allons maintenant calculer le spectre de la lumière doublement diffusée dans l'hypothèse des basses pressions où on pourra considérer une paire de molécules.

D'après le théorème de Wiener-Khintchine, la puissance spectrale est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du champ diffusé

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

où

$$C(\tau) = \langle \mathbf{e}^d(t + \tau) \cdot \mathbf{e}^{d*}(t) \rangle.$$

Les crochets indiquent que l'on prend une moyenne d'ensemble sur toutes les collisions. Nous allons caractériser chaque collision par la vitesse initiale relative (amplitude et direction) et par le paramètre d'impact. Comme nous trouverons que le spectre obtenu est beaucoup plus large que celui qui correspond à l'effet Doppler pour une seule particule, nous supposons qu'une particule est fixe et que l'autre se déplace dans le champ de force de la première.

Soit deux vecteurs orthogonaux  $\mathbf{OX}$  et  $\mathbf{OY}$ , représentés sur la figure 1, tels que  $\mathbf{OX}$  relie l'origine au point B d'approche minimum  $r_{\min}$  des deux molécules, et que le plan  $\mathbf{OX}, \mathbf{OY}$  soit parallèle à la vitesse initiale de la particule  $M$  par rapport à l'autre supposée fixe à l'origine  $O$ . Si l'on prend une force d'interaction centrale, la trajectoire est plane dans le plan  $\mathbf{XOY}$ .

En résolvant les équations classiques du mouvement, on peut trouver les coordonnées polaires  $(r, \psi)$  du point courant sur la trajectoire en fonction du temps.

Si  $b$  désigne le paramètre d'impact,  $g$  la vitesse initiale et  $\mu$  la masse réduite, on a [19]

$$\frac{1}{2} \mu g^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \mu g^2 \frac{b^2}{r^2} + 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

et

$$\mu b g = \mu r^2 \dot{\theta}. \quad (3)$$

Pour  $b$  et  $g$  donnés, on détermine d'abord  $r_{\min}$  (à ce moment-là,  $M$  est en  $B$ ) en annulant

$$1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{8 \varepsilon}{\mu g^2} \left[ \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right]$$

où l'on a pris  $\sigma$  comme unité de longueur <sup>(2)</sup>.

On pose alors qu'à  $t = 0$ , la particule a comme coordonnées polaires dans le plan XOY ( $r = r_{\min}$ ;  $\psi = 0$ ). On calcule ensuite numériquement  $r$  puis  $\psi$  pour des incréments de temps successifs au moyen des équations (3) par la méthode de Runge-Kutta. On prend  $\sigma/g$  comme échelle de temps. On a vérifié que pour un temps très long,  $\psi(t)$  tend vers la moitié de l'angle de déviation donné par Hirschfelder, Curtiss et Bird [19].

Connaissant l'orientation de **OX** et **OY** par rapport aux axes du laboratoire, on peut calculer  $E_y(t) E_y(t')$  à partir de

$$\frac{yz}{r^5}(t) \cdot \frac{yz}{r^5}(t'),$$

où  $xyz$  sont les coordonnées cartésiennes de la particule en mouvement  $M$  par rapport aux axes du laboratoire. On prend alors une moyenne sur toutes les orientations possibles du plan XOY, d'où

$$C(t, t', b, g) \propto \frac{\sin^2 \psi \sin^2 \psi' + \cos^2 \psi \cos^2 \psi' + 4 \sin \psi \cos \psi \sin \psi' \cos \psi'}{r^3 r'^3}$$

où  $r, \psi$  sont les coordonnées polaires de  $M$  dans le plan XOY à l'instant  $t$  et  $r', \psi'$  les coordonnées polaires à l'instant  $t'$ .

On intègre ensuite sur la valeur initiale du temps en maintenant  $t - t' = \tau$  constant, puis on intègre sur le paramètre d'impact  $b$  pour obtenir la fonction de corrélation pour une valeur donnée de la vitesse initiale :

$$C(\tau, g) \propto \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty C(t, t', b, g) b db dt'$$

(2) Quand  $g$  est assez petit ( $g < (1,6 \varepsilon/\mu)^{1/2}$ ), l'équation peut avoir trois racines pour certaines valeurs de  $b$ . Nous avons toujours pris la plus grande de ces racines. Cela veut dire que nous n'avons pas tenu compte des niveaux liés. En outre, lorsqu'on a une racine double, la collision est dite orbitante. Nous avons aussi écarté de telles collisions.

A titre d'exemple, on a porté sur la figure 2  $C(\tau, g)$  pour  $g = (3 kT/\mu)^{1/2}$ , vitesse relative quadratique moyenne pour des molécules de  $\text{CH}_4$  à 20 °C. Les différentes courbes correspondent à des potentiels différents :

- sphère dure (trajectoires rectilignes ou brisées pour  $b < \sigma$ ),
- Lennard-Jones,
- Buckingham modifié,

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left[ \frac{6}{\alpha} \exp \alpha \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right].$$

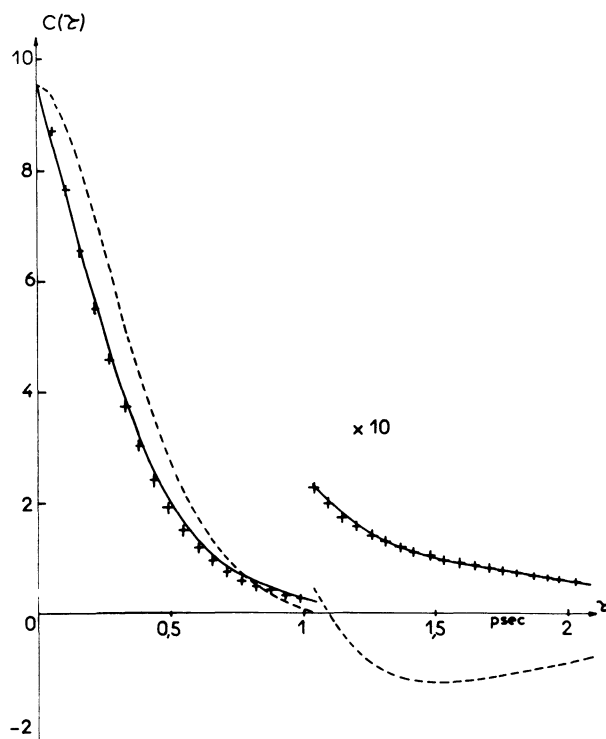


FIG. 2. — Fonction de corrélation du champ doublement diffusé par des molécules de méthane, animées d'une vitesse relative initiale égale à la vitesse relative quadratique moyenne. La courbe (---) correspond à un potentiel de sphères dures ; la courbe (—) correspond au potentiel de Lennard-Jones ; les croix correspondent au potentiel de Buckingham modifié (on a changé d'échelle pour  $t \geq 1,1$  ps).

Les paramètres  $\sigma, \varepsilon, \alpha, r_m$  sont ceux que l'on déduit du second coefficient du viriel du méthane [19]. On voit qu'il y a peu de différence entre les résultats pour le potentiel de Lennard-Jones et celui de Buckingham modifié. Au contraire, il y a un changement de signe dans  $C(\tau)$  pour les collisions de sphère dure ; cela provient du fait que ce potentiel n'introduit pas de déviation des trajectoires pour  $b > \sigma$ .

Pour compléter le calcul, il reste à intégrer sur les vitesses initiales  $g$ , soit

$$C(\tau) \propto \int_0^\infty e^{-\mu g^2/2kT} g^2 C(\tau, g) dg.$$

Cela n'a été fait que dans le cas du potentiel de Lennard-Jones.

On prend ensuite la transformée de Fourier de  $C(\tau)$  pour obtenir les spectres définitifs qui seront comparés aux spectres expérimentaux. On trouve que  $C(\tau, g)$  dépend peu du paramètre  $\varepsilon/\mu g^2$ . Il en résulte que lorsque l'on fait la moyenne sur  $g$ , le spectre définitif est très peu sensible à la valeur de  $\varepsilon$ . On ne pourra donc déduire que  $\sigma$  en comparant les spectres expérimentaux aux spectres théoriques.

On trouve donc que le temps de corrélation est  $\tau = \alpha \sigma \sqrt{\mu/3 kT}$  avec  $\alpha = 0,78$  dans le méthane,  $\alpha$  dépendant très peu de  $\varepsilon$ . Ce calcul n'est applicable que pour le cas des densités assez faibles, car il néglige l'influence du reste du gaz sur la collision des deux particules. La présence d'une troisième particule va se traduire par une contribution en  $\rho^3$  dont la largeur spectrale sera plus grande que celle du spectre en  $\rho^2$ . En effet, la configuration relative de 3 particules doit évoluer plus vite dans le temps que celle de deux particules. D'autre part, nous avons admis que les trajectoires sont rectilignes à grande distance, or cela n'est pas vraisemblable pour des distances de l'ordre du libre parcours moyen  $l$ . Les termes qui interviennent dans le calcul de  $C(\tau)$  varient comme  $r^{-3} r'^{-3}$  avec  $r \gtrsim \sigma$ ; on voit que pour  $r \sim 3\sigma$ , la contribution à l'intégrale correspondante devient négligeable. Donc si  $l \gtrsim 3\sigma$ , le fait que la trajectoire soit brisée et non rectiligne ne modifiera pas de façon appréciable le calcul. Dans le méthane à 20 °C, cette inégalité est satisfaite pour  $\rho < 60$  atmosphères, soit pour  $\rho \lesssim 60$  amagats. On verra dans la partie expérimentale que pour cette densité, la contribution du terme en  $\rho^3$  à l'intensité intégrée est importante, mais qu'on ne voit pas d'effet sur le spectre.

**III. Résultats expérimentaux.** — Nous allons comparer les mesures de l'intensité totale et de la distribution spectrale de la diffusion double aux prévisions théoriques des deux premières parties.

Le montage expérimental comprend un laser à Argon ionisé Coherent Radiation Laboratories modèle 52 qui délivre 800 mw à 4 880 Å. Le faisceau incident est focalisé dans une cellule contenant le gaz sous pression à la température ordinaire, soit 20 °C environ. La lumière diffusée recueillie à 90° de la direction incidente est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur double Jarrell-Ash suivi par un photomultiplicateur refroidi et un appareillage de comptage de photons donnant un taux de comptage dans le noir de 3 c/s environ.

Dans un premier temps on a comparé les intensités Raman diffusées par O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à 1 atmosphère. Les valeurs observées sont en bon accord avec celles que l'on calcule à partir de l'expression (1) et des valeurs de  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$  mesurées par Bridge et Buckingham [23]. On vérifie ainsi que la sensibilité de l'appareillage ne varie pas de façon appréciable avec la fréquence.

La mesure de l'intensité totale se fait en comparant l'intensité intégrée due à la diffusion double à l'intensité intégrée due à la raie S(1) d'une quantité connue d'hy-

drogène ajoutée dans la cellule. (Ce rapport est indépendant de la forme de la raie instrumentale.) La pression partielle d'hydrogène ( $\sim 1$  atmosphère) était assez faible pour que les collisions hydrogène-gaz étudié contribuent de façon négligeable au spectre de diffusion double. On a vérifié que l'intensité due aux collisions variait avec la polarisation exactement comme celle des raies Raman de rotation, c'est-à-dire que l'on a bien un spectre totalement dépolarisé.

Cette méthode présente la difficulté suivante. Comme on pourra le voir sur les spectres expérimentaux, ces spectres atteignent leur valeur maximum pour la fréquence laser où se trouvent les raies Rayleigh et Brillouin qui sont beaucoup plus intenses (2 à 5 ordres de grandeurs suivant la densité et le soin avec lequel on élimine la composante polarisée  $I_{zz}$ ). Il en résulte qu'on ne peut pas déterminer  $I_{\text{dépolarisé}}(0)$  et qu'il faut extrapoler  $I_{\text{dépolarisé}}(\omega)$  pour  $\omega \rightarrow 0$ . Pour les gaz légers où le spectre dépolarisé est beaucoup plus large que la largeur de raie instrumentale, cette extrapolation ne présente pas de difficulté. Il n'en est pas de même pour des gaz lourds comme SF<sub>6</sub> par exemple.

La figure 3 montre la variation de  $I_{\text{dép}}/\rho I_{S_1}$  en fonction de  $\rho$  dans CH<sub>4</sub>. On trouve qu'à basse densité  $I_{\text{dép}}/\rho$  est proportionnel à  $\rho$ , et qu'il y a un terme correctif en  $-\rho^2$  à pression plus élevée. La situation est la même pour Ar et H<sub>2</sub>, comme on peut le voir sur les figures [4] et [5]. Dans le cas de SF<sub>6</sub> la densité maxi-

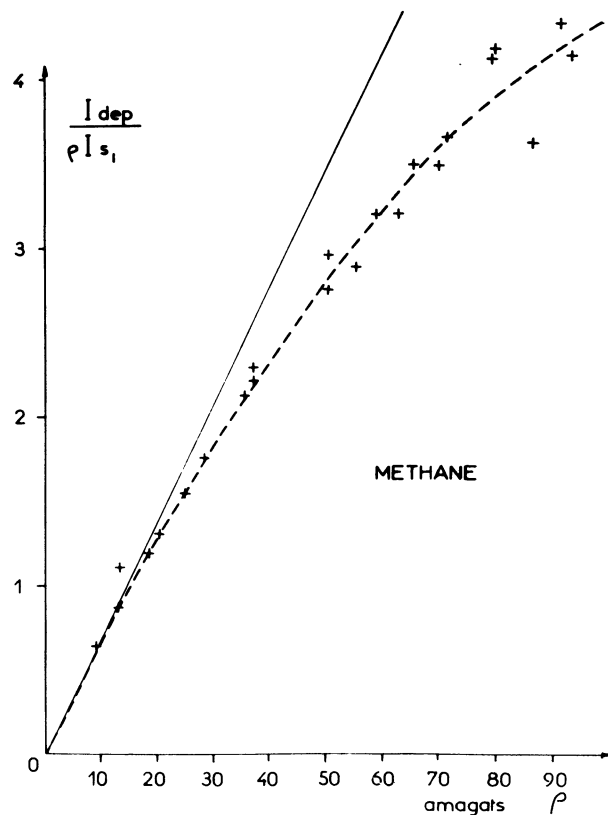


FIG. 3. — Rapport de l'intensité intégrée due à la diffusion double par le méthane à 20 °C au produit de la densité par l'intensité intégrée due à la raie Raman S(1) de l'hydrogène à 1 amagat.

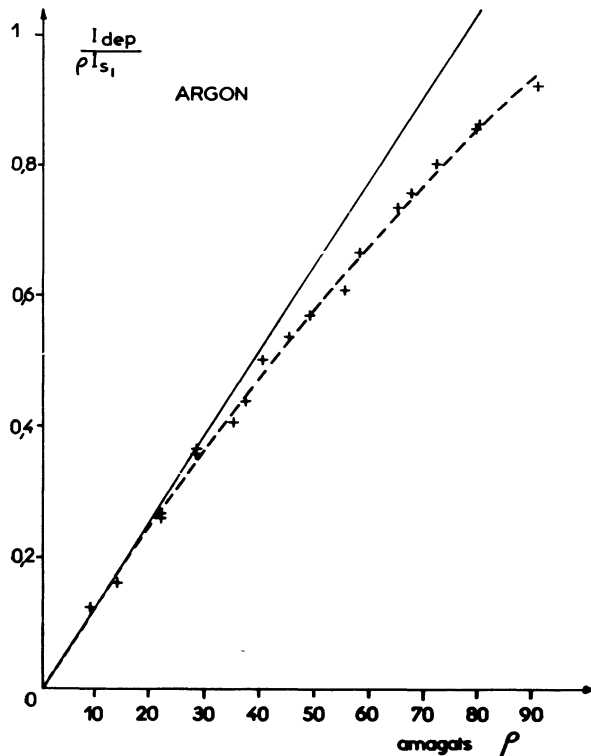


FIG. 4. — Rapport de l'intensité intégrée due à la diffusion double par l'argon à 20 °C au produit de la densité par l'intensité intégrée due à la raie Raman S(1) de l'hydrogène à 1 amagat.

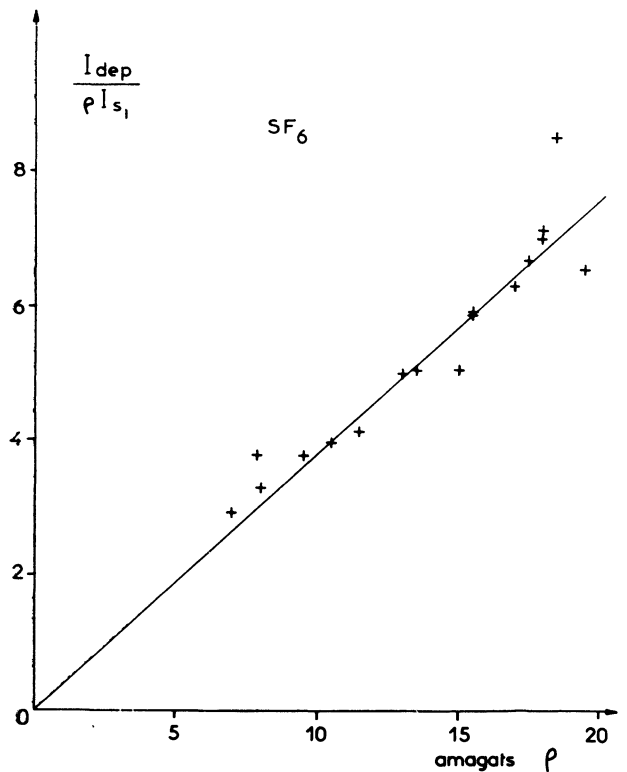


FIG. 6. — Rapport de l'intensité intégrée due à la diffusion double par l'hexafluorure de soufre à 20 °C au produit de la densité par l'intensité intégrée due à la raie Raman S(1) de l'hydrogène à 1 amagat.

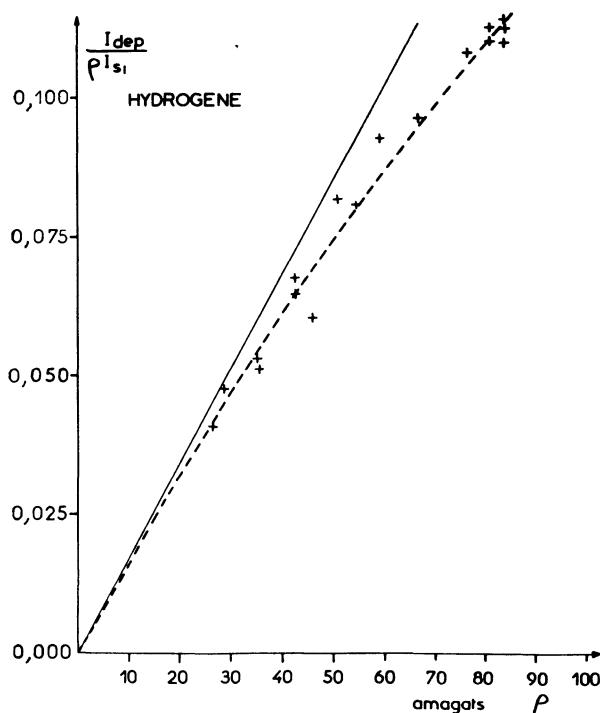


FIG. 5. — Rapport de l'intensité intégrée due à la diffusion double par l'hydrogène à 20 °C au produit de la densité par l'intensité intégrée due à la raie Raman S(1) de l'hydrogène à 1 amagat.

num qu'on peut atteindre à température ordinaire est trop faible pour que les termes en  $\rho^2$  puissent se manifester, comme on peut le voir sur la figure 6.

A partir de ces courbes, on a obtenu les données reportées dans le tableau, où l'on a porté les valeurs calculées du rapport de l'intensité due à la diffusion double à 1 amagat à celle de la raie S(1) de H<sub>2</sub> à 1 amagat.

On a aussi porté les valeurs obtenues à partir de l'équation (2) en prenant les valeurs expérimentales du coefficient  $B_K$  de l'effet Kerr mesuré par Buckingham et Dunmur [21] par Ar et SF<sub>6</sub> et par Buckingham et Orr [22] pour l'hydrogène. On voit qu'en dehors de l'hydrogène, la relation (2) est bien satisfaite, et que le modèle de la diffusion double donne des valeurs en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales, sauf pour SF<sub>6</sub>. On peut aussi mesurer l'intensité totale due à la diffusion double en déterminant le coefficient de dépolarisation de la lumière diffusée pour un faisceau incident polarisé. Dans ce cas on prend comme référence pour la mesure d'intensité relative, la lumière diffusée par les inhomogénéités macroscopiques du système, qui comme on l'a indiqué dans l'introduction correspond aux raies Rayleigh et Brillouin. L'expérience a été réalisée par Thibeau et Coll. [11] [12]. Ils ont trouvé qu'à basse densité le coefficient de dépolarisation est proportionnel à la densité. Ils ont mesuré pour Ar et CH<sub>4</sub> des valeurs en assez bon accord avec

TABLEAU

Rapport de la section efficace totale due à la diffusion double à 1 amagat  
à la section efficace pour la raie Raman S(1) de l'hydrogène à 1 amagat

Calcul	Expérience		terme en $\rho^3$	Calculé à partir de l'effet Kerr
H <sub>2</sub>	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,7 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$- 4,1 \times 10^{-6}$	$3,7 \pm 0,6 \times 10^{-3}$
Ar	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,3 \pm 0,2 \times 10^{-2}$	$- 2,8 \times 10^{-5}$	$1,17 \pm 0,17 \times 10^{-2}$
CH <sub>4</sub>	$0,68 \times 10^{-1}$	$0,70 \pm 0,1 \times 10^{-1}$	$- 2,6 \times 10^{-4}$	
SF <sub>6</sub>	$2,1 \times 10^{-1}$	$3,7 \pm 0,5 \times 10^{-1}$		$3,7 \pm 0,5 \times 10^{-1}$

les valeurs calculées dans le même modèle que celui que nous avons considéré ici.

On a ensuite étudié le profil spectral de la lumière doublement diffusée. En général, la largeur instrumentale utilisée était de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Pour tous les gaz étudiés la pression maximale n'a pas dépassé 100 atmosphères et la comparaison détaillée des spectres obtenus à différentes pressions n'a pas montré de dépendance du profil spectral avec la densité. La figure 7 montre une série de spectres obtenus dans CH<sub>4</sub> à 20 °C. On a porté en ordonnées le logarithme du nombre de coups/s fournis par le photomultiplicateur. La position de chaque courbe sur le graphique a été ajustée de telle sorte que le signal à  $587 \text{ cm}^{-1}$  dû à la raie S(1) de l'hydrogène ajouté dans la cellule soit constant. On peut vérifier sur ce réseau de courbes qui présentent

une partie à peu près rectiligne (spectre exponentiel) que la pente ne varie pas avec la densité jusqu'à 90 amagats. Il faudrait atteindre des densités supérieures pour commencer à voir une dépendance avec la densité. Dans le cas des liquides, Fleury et Coll. [24] ont observé une raie dépolarisée dont la largeur est beaucoup plus grande que celle du gaz à la même température.

Nous avons vérifié que le rapport des intensités Stokes-anti-Stokes varie comme  $e^{h\nu/kT}$ . Le calcul classique de la seconde partie est évidemment incapable de prévoir ce résultat, c'est pourquoi nous ne comparerons que la partie Stokes des spectres observés aux calculs théoriques.

La figure 8 représente le résultat du calcul de la fonction de corrélation pour le méthane à 20 °C (courbe en

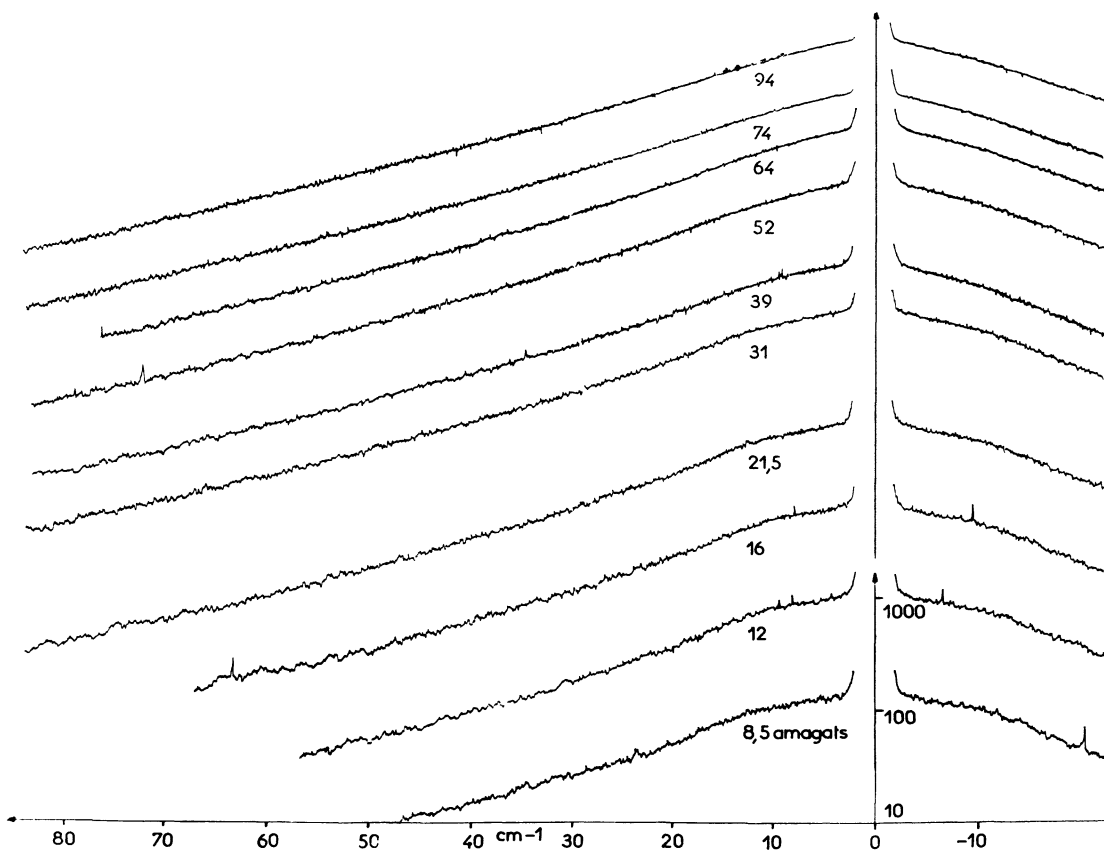


FIG. 7. — Série de spectres dus à la diffusion double dans le méthane à 20 °C. On a porté le logarithme de l'intensité diffusée mesurée expérimentalement.



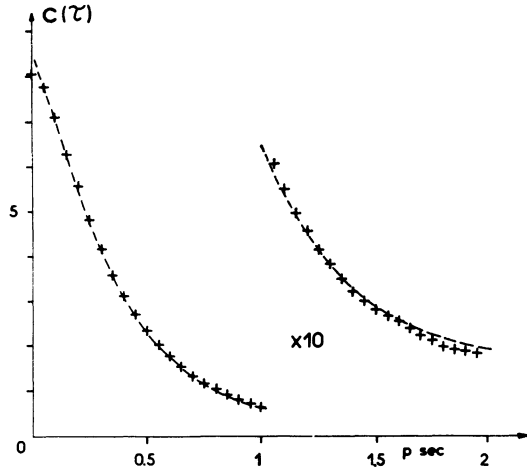


FIG. 8. — Fonction de corrélation calculée pour le méthane à 20 °C (---) et déterminée à partir d'un spectre expérimental (++) . On a changé d'échelle pour  $\tau \geq 1$  ps.

pointillé), ainsi que la fonction de corrélation (croix) déduite du spectre  $\nu$  diffusé par  $\text{CH}_4$  à 70 amagats. On a changé l'échelle pour  $t \geq 1$  ps. Cette figure montre que le modèle de la diffusion double rend bien compte de la fonction de corrélation expérimentale. Sur les figures 9, 10, 11, 12, on a tracé en pointillé le logarithme du spectre calculé et on a représenté avec des croix le logarithme d'un spectre expérimental pour le méthane, l'argon, l'hydrogène et l'hexafluorure de soufre respectivement. (On a ajusté l'amplitude du spectre calculé.) On voit qu'il y a bon accord entre les profils calculés et mesurés dans  $\text{CH}_4$ , Ar et  $\text{H}_2$  sauf aux fréquences les plus élevées. Au contraire dans le cas de  $\text{SF}_6$ , le spectre calculé est nettement plus large que le spectre observé.

Si l'on pouvait disposer du paramètre  $\sigma$  dans le potentiel, on pourrait obtenir un meilleur accord avec le spectre expérimental pour  $\text{SF}_6$  en divisant  $\sigma$  par 1,2 environ. Reportant la nouvelle valeur de  $\sigma$  dans l'expression de la section efficace totale, on trouve 3,6 à comparer à 3,7 obtenu expérimentalement. Mais un tel argument n'est pas acceptable.

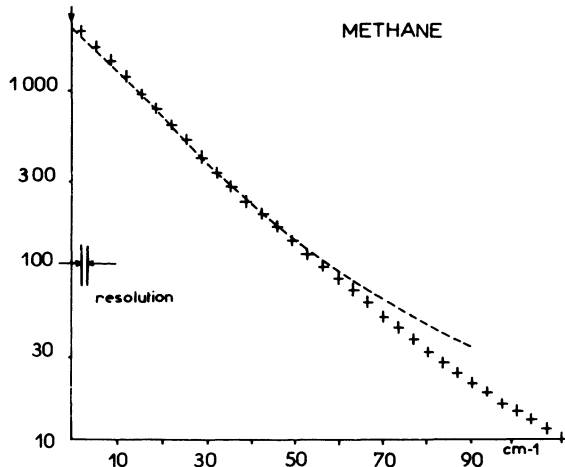


FIG. 9. — Comparaison du logarithme du spectre expérimental (++) dû à la diffusion double et du spectre calculé (---) dans le méthane à 20 °C.

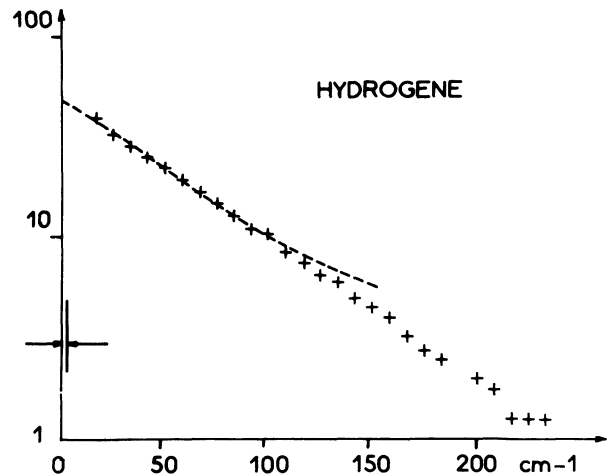


FIG. 11. — Comparaison du logarithme du spectre expérimental (++) dû à la diffusion double et du spectre calculé (---) dans l'hydrogène à 20 °C.

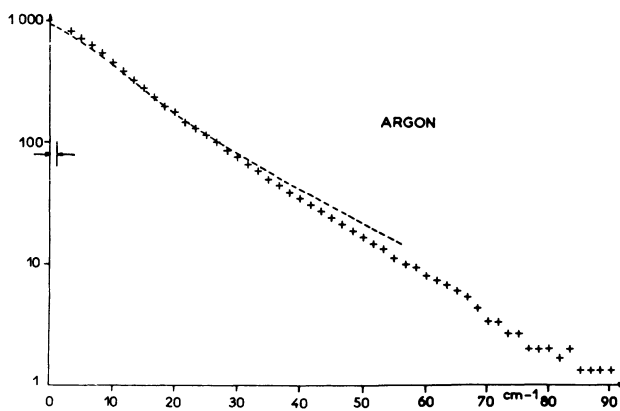


FIG. 10. — Comparaison du logarithme du spectre expérimental (++) dû à la diffusion double et du spectre calculé (---) dans l'argon à 20 °C.

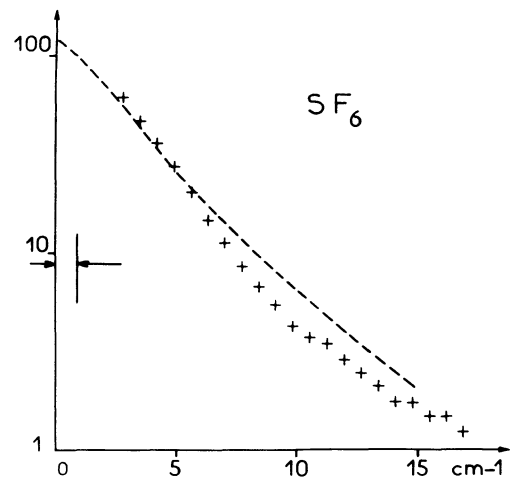


FIG. 12. — Comparaison du logarithme du spectre expérimental (++) dû à la diffusion double et du spectre calculé (---) dans l'hexafluorure de soufre.

Le désaccord entre calcul et expérience dans le cas de SF<sub>6</sub> peut avoir deux origines : il est peu vraisemblable que l'on puisse considérer qu'une molécule de SF<sub>6</sub> transporte un dipôle ponctuel en présence d'un champ appliqué. D'autre part, le potentiel de Lennard-Jones qu'on a utilisé [19] [25] n'est peut-être pas adéquat. A ce propos, il faut noter que ce potentiel ne donne pas de très bons résultats pour le calcul du second coefficient du viriel. Il y a donc dans le cas de SF<sub>6</sub> incertitude sur les trajectoires et sur la dépendance radiale de la polarisabilité du couple d'atomes.

**Conclusion.** — Ces résultats montrent que le modèle de la diffusion double permet d'obtenir un accord satisfaisant entre expérience et théorie pour l'hydrogène, l'argon et le méthane à densité assez faible pour que les processus à trois particules ne jouent pas un rôle important. On peut donc conclure de cette étude que le terme en  $\alpha^2/r^3$  pour la polarisabilité d'une paire d'atomes est le terme principal.

On a d'ailleurs calculé la fonction de corrélation du champ diffusé pour une paire de molécules de méthane animées d'une vitesse relative initiale égale à la vitesse quadratique moyenne, en prenant une polarisabilité [14] en  $r^2 \exp - \gamma_2^2 r^2$  à la place du terme en  $1/r^3$ . On a supposé que le champ électrique agissant sur la particule en mouvement, a la même direction que dans la diffusion double. On a trouvé dans ces conditions un temps de corrélation de 0,065 ps pour  $\gamma_2 = 0,67 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ce temps est beaucoup plus court que celui qu'on calcule avec la polarisabilité en  $\alpha^2/r^3$ , soit 0,27 ps comme on peut le voir sur la figure 8.

Ce spectre dépolarisé a été observé dans des liquides [24] [26] où le modèle de la diffusion double ne s'applique pas. Il serait intéressant de calculer la fonction de corrélation du champ diffusé par un groupe d'atomes dont les positions peuvent être calculées par des méthodes de dynamique moléculaire, et de comparer l'ordre de grandeur des termes de diffusion double à ceux d'ordre supérieur. Cela permettrait des tests détaillés du modèle d'un liquide car on dispose de  $C(\tau)$  sur un grand intervalle de  $\tau$  ; alors que d'autres méthodes (coefficients de transport, N. M. R.) ne donnent que le spectre pour des fréquences nulles ou très petites devant l'inverse du temps de corrélation.

A part l'hydrogène, cette étude a été limitée à des gaz de molécules optiquement isotropes. En fait ce spectre dû aux collisions existe dans tous les gaz, mais en raison de son intensité assez faible, il est souvent masqué par l'effet Raman de rotation qui s'étend souvent sur un intervalle spectral très large autour de la fréquence laser. Au contraire dans les liquides, la raie Rayleigh dépolarisée [1] est souvent étroite. On pourra donc observer les ailes du spectre dû aux collisions [24], à moins qu'elles ne soient masquées par la diffusion due aux mouvements de libration des molécules [1] [27].

### Bibliographie

- [1] FABELINSKII (I. L.), « Molecular Scattering of Light », Plenum Press, New York, 1968.
- [2] MOUNTAIN (R.), *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1966, **70A**, 207.
- [3] MONTROSE (C. J.), SOLOVYEV (V. A.) et LITOVITZ (T. A.), *J. Acoust. Soc. Am.*, 1968, **43**, 143.
- [4] FLEURY (P. A.), dans « Physical Acoustics » édité par W. P. Mason et R. N. Thurston, Vol. VI, p. 1, Academic Press, New York, 1970.
- [5] BORN (M.) et WOLF (E.), « Principles of Optics », p. 82, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [6] KIRKWOOD (J. G.), *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 592.
- [7] ZWANZIG (R. W.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 211.
- [8] McQUARRIE (D. A.) et LEVINE (H. B.), *Physica*, 1965, **31**, 749.
- [9] BARRAT (J. P.), *J. Phys. et Rad.*, 1959, **20**, 541, 633 et 657.  
OMONT (A.), *J. Physique*, 1965, **26**, 576.
- [10] VOLOCHINE (B.) et BERGÉ (P.), *J. Physique*, 1970, **31**, 819.
- [11] THIBEAU (M.), OKSENGORN (B.) et VODAR (B.), *J. Physique*, 1968, **29**, 287.  
THIBEAU (M.) et OKSENGORN (B.), *J. Physique*, 1969, **30**, 47.
- [12] THIBEAU (M.), TABISZ (G. C.), OKSENGORN (B.) et VODAR (B.), *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1970, **10**, 839.
- [13] McTAGUE (J. P.) et BIRNBAUM (G.), *Phys. Rev. Letters*, 1968, **21**, 661.
- [14] LEVINE (M. B.) et BIRNBAUM (G.), *Phys. Rev. Letters*, 1968, **20**, 439.
- [15] THIBEAU (M.) et OKSENGORN (B.), *Molecular Phys.* 1968, **15**, 579.
- [16] LALLEMAND (P.), *Phys. Rev. Letters*, 1970, **25**, 1079.
- [17] PLACZEK (G.), « The Rayleigh and Raman Scattering », dans Marx Handbuch der Radiologie, édité par E. Marx, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Vol. VI, partie II, 2<sup>e</sup> édition, 1934.
- [18] CABANNES (J.), « La diffusion moléculaire de la lumière », p. 213, P. U. F., Paris, 1929.
- [19] HIRSCHFELDER (J. O.), CURTISS (C. F.) et BIRD (R. B.), « Molecular Theory of Gases and Liquids », J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.
- [20] BUCKINGHAM (A. D.) et POPLE (J. A.), *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1173.
- [21] BUCKINGHAM (A. D.) et DUNMUR (D. A.), *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 1776.
- [22] BUCKINGHAM (A. D.) et ORR (B. J.), *Proc. Roy. Soc.*, 1968, **A 305**, 259.
- [23] BRIDGE (N. J.) et BUCKINGHAM (A. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1968, **A 295**, 334.
- [24] McTAGUE (J. P.), FLEURY (P. A.) and DU PRÉ (D. B.), *Phys. Rev.*, 1969, **188**, 303.
- [25] McCORMACK (K. E.) et SCHNEIDER (W. G.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 849.
- [26] GORNALL (W. S.), HOWARD-LOCK (H. E.) et STOICHEFF (B. P.), *Phys. Rev.*, 1970, **A 1**, 1288.
- [27] JACKSON (D. A.) et SIMIC-GLAVASKI (B.), *Molecular Phys.*, 1970, **18**, 393.