Classification
 Physics Abstracts
 7.620 — 7.840

ÉTUDE SPECTRALE DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LES FLUCTUATIONS THERMIQUES DE L'INTERFACE LIQUIDE VAPEUR DE CO₂ PRÈS DE SON POINT CRITIQUE. MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE ET DE LA VISCOSITÉ

J. C. HERPIN et J. MEUNIER

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E. N. S. (*),
 24, rue Lhomond, 75231 Paris, France

(Reçu le 10 avril 1974)

Résumé. — L'étude de l'évolution temporelle des fluctuations thermiques de l'interface liquide vapeur de CO₂ près de son point critique T_c par analyse spectrale de la lumière diffusée, permet la mesure de la tension superficielle et de la somme des viscosités de cisaillement du liquide et de la vapeur ($\eta + \eta'$). Les résultats expérimentaux sont, dans le domaine de température

$$0,012 \leq T_c - T \leq 12^\circ\text{C},$$

compatibles avec $\alpha = \alpha_0(1 - T/T_c)^\mu$, $\mu = 1,291 \pm 0,023$ et $\alpha_0 = 95,1 \pm 10,4$. Nous avons comparé nos valeurs de ($\eta + \eta'$) à celles que nous pouvons déduire des mesures de viscosité réalisées par des méthodes conventionnelles et trouvées dans la littérature. Pour $T_c - T < 0,4^\circ\text{C}$, nos mesures donnent des valeurs 10 à 20 % supérieures à celles-ci. Cet écart ainsi qu'une meilleure interprétation théorique des spectres expérimentaux expliquent que les valeurs de α mesurées ici ne sont pas tout à fait compatibles avec nos précédentes mesures.

Abstract. — We are studying the time evolution of fluctuations thermally excited at the liquid-vapor interface of CO₂ near its critical point by light scattering and light beating spectral analysis. This study allows the measurement of the surface tension α and of the sum ($\eta + \eta'$) of the liquid and vapor shear viscosities. The experimental results are in fair agreement with $\alpha = \alpha_0(1 - T/T_c)^\mu$, $\mu = 1.291 \pm 0.023$ and $\alpha_0 = 95.1 \pm 10.4$ in the temperature interval $0.012 \leq T_c - T \leq 12^\circ\text{C}$. We compare our values for ($\eta + \eta'$) with those we can deduce from viscosities found in the literature and obtained by conventional measurements. For $T_c - T < 0.4^\circ\text{C}$ our results are 10 to 20 % larger. This difference and a better theoretical interpretation of our spectra explain why the values of α deduced from the present study do not exactly agree with our preceding measurements.

1. Introduction. — On sait que l'agitation thermique produit à l'interface liquide vapeur d'un fluide des fluctuations de surface qui peuvent être étudiées par diffusion de la lumière [1], [2]. Le spectre de la lumière diffusée reflète l'évolution temporelle des ondes de surface et son analyse permet la mesure de la tension superficielle et de la viscosité du fluide. Cette méthode de mesure est intéressante chaque fois que les méthodes classiques sont en défaut, soit que la tension superficielle soit très faible, soit que ces méthodes perturbent trop le fluide. Elle a déjà été utilisée par divers auteurs pour l'étude de l'interface liquide-vapeur d'un fluide pur près de son point critique [3], [4], [5]. Nous-mêmes [3] avons déjà étudié la tension superficielle

de l'anhydride carbonique près de son point critique T_c dans la zone de température $0,03 \leq T_c - T \leq 30^\circ\text{C}$. La précision était alors insuffisante pour mesurer aussi la viscosité. Nous avons décidé de reprendre ces mesures pour deux raisons :

a) Lors de nos premières mesures, la théorie de l'évolution temporelle des fluctuations thermiques que nous utilisions négligeait le temps de propagation des mouvements rotationnels au sein du fluide et ne rendait pas parfaitement compte des spectres expérimentaux. La théorie complète [6] permet maintenant d'interpréter ceux-ci de manière tout à fait satisfaisante.

b) L'étude théorique détaillée de l'intensité de la lumière diffusée par les fluctuations de surface nous a conduits à construire un montage [25] expérimental

(*) Associé au CNRS.

pour lequel l'angle d'incidence à l'interface est tel que l'intensité diffusée est maximale. Les spectres expérimentaux obtenus sur ce dernier montage ont un rapport signal sur bruit au moins 10 fois meilleur que lors de nos premières mesures et ils permettent d'observer des fluctuations de surface dans une gamme de vecteurs d'onde nettement plus étendue.

Nous présentons ici les résultats de cette nouvelle étude de l'interface liquide vapeur de CO_2 qui, grâce aux améliorations du montage expérimental et de l'interprétation théorique indiquées ci-dessus, nous a permis de tirer plus d'informations, avec plus de précision, de l'étude des ondes de surface. Nous avons mesuré non seulement la tension superficielle à l'interface, mais aussi la somme des viscosités de la phase liquide et de la phase vapeur de CO_2 . Nous avons pu approcher plus près du point critique que précédemment. Les mesures que nous présentons ici ont été effectuées pour $0,012 \leq T_c - T \leq 12$ °C, mais nous les poursuivons actuellement pour $T_c - T < 0,01$ °C.

L'interprétation des spectres expérimentaux a été simplifiée grâce à la relation empirique

$$\frac{\eta(T)}{\rho(T)} \approx \frac{\eta'(T)}{\rho'(T)}$$

déjà utilisée lors de nos premières mesures (ρ , ρ' et η , η' sont les masses spécifiques et les viscosités respectivement du liquide et de la vapeur mesurées à une même température le long de la courbe de saturation). Les paramètres inconnus qui interviennent dans le spectre sont alors la tension superficielle α et la somme des viscosités $\eta + \eta'$. Nous avons vérifié par une étude numérique des spectres théoriques que les écarts à cette relation constatés expérimentalement n'apportent que des modifications négligeables au spectre obtenu lorsque celle-ci est vérifiée, et donc que cette hypothèse simplificatrice n'apporte qu'une erreur tout à fait négligeable à la mesure de α et $(\eta + \eta')$.

2. Spectre des fluctuations de l'interface liquide-vapeur. — Le calcul du spectre des fluctuations de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ à la surface libre d'un liquide [6] se généralise aisément au cas des fluctuations d'une interface séparant deux phases fluides de masses spécifiques et viscosités respectives ρ , η et ρ' , η' .

$$P_q(\omega) = \frac{Y \tau_0}{\alpha_q q^2} \frac{kT}{\pi \omega \tau_0} \text{Im}[\mathcal{D}(i\omega\tau_0)]^{-1}. \quad (1)$$

Si α est la tension superficielle et g l'accélération de la pesanteur :

$$\begin{aligned} \alpha_q &= \alpha + \frac{(\rho - \rho')g}{q^2}; \quad \tau_0 = \frac{\rho + \rho'}{2(\eta + \eta')q^2}; \quad Y = \frac{\alpha_q(\rho + \rho')}{4(\eta + \eta')^2 q} \\ \mathcal{D}(S) &= Y + \frac{\rho^2 - \rho'^2 + 2R\rho\rho'}{(\rho + \rho')^2} \frac{\eta(m-1) - \eta'(m'-1)}{\eta(m+1) + \eta'(m'+1)} S + \\ &\quad + \frac{\rho \frac{\eta(m^2+1) + \eta'[m-1+m'(m-1)]}{m-1} + \rho' \frac{\eta'(m'^2+1) + \eta[m'-1+m(m'-1)]}{m'-1}}{(\rho + \rho')[\eta(m+1) + \eta'(m'+1)]} S^2 \\ m &= \sqrt[+]{1 + 2 \frac{\rho + \rho'}{(\rho + \rho') + R\rho'} S}; \quad m' = \sqrt[+]{1 + 2 \frac{\rho + \rho'}{(\rho + \rho') - R\rho'} S} \\ R &= \frac{\eta/\rho - \eta'/\rho'}{(\eta + \eta')/(\rho + \rho')}; \end{aligned}$$

$\sqrt{+}$ signifie racine à partie réelle positive.

Le spectre $P_q(\omega)$ dépend des cinq paramètres ρ , ρ' , η , η' , α_q . Les valeurs de ρ et ρ' sont connues en fonction de $(T_c - T)$ à partir des données expérimentales de $(\rho - \rho')$ et du diamètre rectiligne $(\rho + \rho')/2$ publiées dans les références [7] et [8].

Lors de notre précédente étude, l'analyse des valeurs des viscosités des deux phases de CO_2 mesurées par divers auteurs nous avait conduits à la relation empirique [3] : $\eta/\rho \approx \eta'/\rho'$ soit $R = 0$. Dans l'intervalle de température qui nous intéresse ici ($T_c - T < 12$ °C) l'écart par rapport à cette loi est faible. L'inégalité $|R| < 0,1$ est largement satisfaite d'après les mesures dont nous disposons. Très près de T_c , nous ne dis-

posons pas de mesures de viscosité ; une anomalie de celle-ci en ce point pourrait faire que la relation précédente soit mal vérifiée, mais les mesures que nous avons effectuées montrent que rien de tel n'apparaît jusqu'à 0,01 °C de T_c . Nous avons été amenés à adopter la valeur $R = 0$, car nous avons montré, à l'aide d'un calcul sur ordinateur, que l'écart entre les spectres déduits de l'expression théorique éq. (1) pour $R = 0$ et $|R| = 0,1$ est négligeable. La figure 1 représente l'écart maximum entre les ordonnées des spectres $R = 0$ et $|R| = 0,1$ rapporté à la hauteur maximum du spectre $R = 0$, en fonction du paramètre Y , pour diverses valeurs de $\Delta\rho/\rho_S = (\rho - \rho')/(\rho + \rho')$ ou $\Delta T = T - T_c$. On voit que l'écart entre les deux

spectres est toujours très petit près du point critique ($Y \sim 1$, $\Delta T \approx 0^\circ\text{C}$). Il ne prend une valeur notable (1 %) que loin de celui-ci (les mesures à $\Delta T = 12^\circ\text{C}$ ont été effectuées pour des valeurs de q telles que $170 < Y < 700$). Même dans ce cas, la différence entre les deux spectres $R = 0$ et $|R| = 0,1$ est très faible car l'écart ainsi calculé résulte d'un très léger décalage en fréquence des deux spectres qui, sur des courbes de pente forte se traduit par un écart relativement important sur les ordonnées.

FIG. 1. — Ecart maximum entre un spectre $R = 0$ et un spectre $R = 0,1$ rapporté à la hauteur maximum du spectre $R = 0$ en fonction de Y , pour diverses valeurs de ΔT .

Sur la figure 2, nous avons représenté les spectres théoriques correspondant à $\Delta T = 13^\circ\text{C}$ (soit $\Delta\rho/\rho_s = 0,6$) ; $Y = 100$ et pour diverses valeurs de R . Le spectre $R = 0,1$ n'a pu être représenté car il est graphiquement confondu avec le spectre $R = 0$; nous avons donc choisi à titre d'exemples des valeurs notables de R : 0,8 et 1.

FIG. 2. — Influence du paramètre R sur un spectre.

L'approximation $R = 0$ est donc excellente ; elle conduit à une expression spectrale plus simple :

$$\mathcal{D}(S) = Y + \frac{2\rho\rho'}{(\rho+\rho')^2} S \sqrt{1+2S} (1 + \sqrt{1+2S}) + \left(\frac{\rho-\rho'}{\rho+\rho'}\right)^2 [(1+S)^2 - \sqrt{1+2S}]. \quad (2)$$

La comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques $R = 0$ permet de déterminer les deux paramètres Y et τ_0 dont on peut déduire α_q et $(\eta + \eta')$. La valeur de $(\eta + \eta')$ ainsi mesurée est correcte même si la relation $\eta/\rho = \eta'/\rho'$ n'est pas parfaitement vérifiée.

Dans la zone de température étudiée ici, la tension superficielle α domine généralement le terme de gravité dans l'expression $\alpha_q = \alpha + \frac{\Delta\rho \cdot g}{q^2}$, et peut donc être déduite de ces mesures.

3. Recherche des conditions expérimentales optimales. — Une fluctuation de surface de vecteur d'onde q , d'amplitude ζ_q se comporte vis-à-vis de la lumière comme un réseau de pas $2\pi/q$. Le calcul de l'intensité diffusée par une telle fluctuation [9], [10] fait intervenir les hypothèses suivantes :

1) La dimension L de la région de l'interface éclairée par le faisceau incident est supposée grande devant la périodicité $2\pi/q$ des fluctuations étudiées. On peut considérer que les fluctuations étudiées se comportent comme des réseaux infinis.

2) La variation de chemin optique du rayon lumineux due à la fluctuation $\zeta(r_A, t)$ au point A est faible devant la longueur d'onde λ de la lumière.

Lorsque cette condition est satisfaite, seule l'intensité diffusée dans le spectre du premier ordre du réseau de pas $2\pi/q$ est non négligeable. Il existe alors une relation injective entre le vecteur d'onde q et les directions de l'espace. On peut donc étudier la lumière diffusée par une fluctuation de vecteur d'onde q bien déterminé.

L'hypothèse précédente pour la réflexion diffuse au voisinage du faisceau réfléchi s'écrit :

$$|\delta| = |2n_i \zeta(r_A, t) \cos \theta_0| \ll \lambda \quad (3)$$

dans laquelle θ_0 est l'angle d'incidence du faisceau à l'interface ; n_i l'indice du milieu.

3) L'épaisseur l de l'interface, c'est-à-dire de la zone dans laquelle l'indice du milieu subit des variations appréciables, est petite devant λ . Cette condition permet de considérer l'interface comme infiniment mince du point de vue de l'optique. Elle cesse d'être valable pour $T_c - T \lesssim 2 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$ lorsque $\xi \lesssim \lambda$ et l'étude des conditions optimales qui suit n'est pas rigoureuse dans ce cas.

Nous nous limiterons aux petits angles de diffusion pour lesquels l'intensité diffusée est assez grande, c'est-à-dire que nous observons la lumière diffusée dans une direction voisine de la réflexion régulière ou de la réfraction régulière. On peut montrer [11] que l'intensité de la lumière diffusée autour de la réflexion régulière par une fluctuation de vecteur d'onde q est égale à un facteur d'indice près à celle diffusée autour de la réfraction régulière par cette même fluctuation. Ce facteur d'indice est voisin de 1 et nous

nous limiterons à l'étude de l'intensité de la réflexion diffuse qui est donnée par l'expression :

$$dI(q) = 4 I_0 \frac{|\zeta_q|^2}{\lambda^2} R(\theta_0, \varphi_0) \cos^2 \theta_0 dq_x dq_y, \quad (4)$$

dans laquelle :

$|\zeta_q|^2$ est le carré moyen des fluctuations de vecteur d'onde q : $k_B T / (\alpha_q q^2 + (\rho - \rho') g)$;

I_0 est l'intensité incidente. Celle-ci est choisie assez faible pour ne pas perturber le fluide critique par échauffement.

Le meilleur rapport signal sur bruit sera obtenu lorsque l'intensité diffusée est maximale. On a donc intérêt à rendre le facteur $R(\theta_0, \varphi_0) \cos^2 \theta_0$ maximum.

$R(\theta_0, \varphi_0)$ est le coefficient de réflexion de l'interface. Il dépend de la polarisation de la lumière incidente par rapport au plan d'incidence

$$R_{\parallel} = \left| \frac{\operatorname{tg}(\theta_0 - \varphi_0)}{\operatorname{tg}(\theta_0 + \varphi_0)} \right|^2 ; \quad R_{\perp} = \left| \frac{\sin(\theta_0 - \varphi_0)}{\sin(\theta_0 + \varphi_0)} \right|^2 \quad (5)$$

φ_0 est l'angle de réfraction. ($R_{\parallel} = R_{\perp} = 1$ si θ_0 est supérieur à l'angle limite.)

Nous appellerons N^* l'indice relatif du liquide par rapport à celui de la vapeur.

La figure 3 montre $R(\theta_0, \varphi_0) \cos^2 \theta_0$ en fonction θ_0 pour un indice relatif $N^* = 1,5$. On voit que la diffusion présente un maximum très prononcé lorsque le faisceau incident se propage dans le milieu d'indice le plus fort (le liquide). Ce maximum a lieu pour l'angle d'incidence limite θ_l et est indépendant de la polarisation.

FIG. 3. — Intensité diffusée en fonction de l'angle d'incidence, selon la polarisation du faisceau.

La figure 4 montre le gain d'intensité obtenu en choisissant cet angle d'incidence, par rapport à l'incidence normale choisie lors de nos précédentes mesures [3] en fonction de $(N^* - 1)$. Nous avons aussi porté en abscisse l'écart de température au point critique ΔT correspondant à $(N^* - 1)$ lorsque l'interface est celui de l'anhydride carbonique. Lorsque $\Delta T = 10^{-2}$ C le gain est de 100. Il est donc très appréciable.

FIG. 4. — Gain d'intensité obtenu en utilisant l'angle limite d'incidence par rapport à l'intensité diffusée en incidence normale.

La figure 5 représente $(\pi/2 - \theta_l)$ en fonction de $N^* - 1$ ou ΔT . Il est intéressant de remarquer que θ_l devient proche de $\pi/2$ lorsqu'on s'approche de T_c . $\cos \theta_l$ devient petit (0,15 pour $\Delta T = 10^{-2}$ C) et permet de bien satisfaire l'hypothèse (2) (éq. (3)) sur toute l'étendue de nos mesures bien que ζ près de T_c ne soit plus négligeable devant λ .

FIG. 5. — Complémentaire de l'angle d'incidence limite en fonction de l'écart de température au point critique.

On peut calculer la valeur moyenne de $|\zeta|^2$ en remarquant que ζ résulte de la superposition de fluctuations de vecteurs d'onde q indépendantes [11] :

$$|\zeta|^2 = \sum_q |\zeta_q|^2. \quad (6)$$

Sur une surface de dimensions $L \times L$ les vecteurs d'ondes satisfont la relation :

$$q^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2) \quad (7)$$

où n et m sont entiers.

Pour créer une fluctuation ζ_q , il faut vaincre la gravité et les forces capillaires en apportant l'énergie

$$\frac{1}{2} [\alpha q^2 + g(\rho - \rho')] L^2 |\zeta_q|^2. \quad (8)$$

Le théorème de l'équipartition de l'énergie indique que la valeur moyenne de cette énergie pour une fluctuation thermique est $\frac{1}{2} k_B T$. En regroupant (6), (7) et (8), on obtient $|\zeta|^2$:

$$|\zeta|^2 = \sum_m \sum_n \frac{k_B T}{\alpha \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2) + (\rho - \rho') g} \frac{1}{L^2}. \quad (9)$$

Cette somme peut être évaluée en la remplaçant par une intégrale :

$$\begin{aligned} |\zeta|^2 &= \int_{\pi/L}^{q_1} \frac{k_B T}{\alpha q^2 + (\rho - \rho') g} \frac{2}{\pi} q dq = \\ &= \frac{k_B T}{\alpha \pi} \text{Log} \left[\frac{\alpha q_1^2 + (\rho - \rho') g}{\alpha \frac{\pi^2}{L^2} + (\rho - \rho') g} \right] \end{aligned}$$

q_1 est le vecteur d'onde le plus grand. Si $q_1 \rightarrow \infty$ l'intégrale diverge. Ceci provient du fait que notre calcul n'a de sens que tant que la capillarité α a elle-même un sens. Il est évident que le calcul cesse d'être valable lorsque les ondes de capillarité ont des longueurs d'onde approchant la distance intermoléculaire. Dans nos expériences, seules les fluctuations de surfaces qui ont une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière sont détectables par le faisceau lumineux : $q_1 \approx 2\pi/\lambda$. Pour une surface de dimensions infinies :

$$|\zeta|^2 \approx \frac{k_B T}{\alpha \pi} \text{Log} \frac{\alpha \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2}{(\rho - \rho') g}. \quad (10)$$

Par exemple, pour $T - T_c = 0,01$ °C, l'amplitude moyenne des fluctuations est environ $\zeta \approx 3 \times 10^{-5}$ cm alors que la longueur d'onde du faisceau incident est $\lambda = 6,328 \times 10^{-5}$ cm. La condition 2 (éq. (3)) s'écrit : $2 n_i \zeta \cos \theta_0 \approx 0,9 \times 10^{-5} < \lambda$.

4. Montage expérimental. — Le montage réalisé (schéma 6) permet l'étude spectrale de la lumière diffusée au voisinage de la réflexion limite.

L'anhydride carbonique étudié est contenu dans une cellule en acier inoxydable avec fenêtres de silice fondue. L'étanchéité acier-silice est obtenue avec un joint d'indium. Les fenêtres de la cellule sont verticales et orthogonales au plan d'incidence du faisceau

FIG. 6. — Schéma du montage.

à l'interface. La cellule est remplie de CO₂ à 99,998 % à la densité critique et placée dans un thermostat qui stabilise la température à $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C près sur la durée d'enregistrement des spectres [11].

L'interface étudiée reçoit le faisceau d'un laser He-Ne de 0,1 mW. L'angle d'incidence limite est obtenu en réglant l'inclinaison du miroir M₁ et la hauteur du thermostat qui contient la cellule de CO₂ jusqu'à disparition du faisceau transmis. La lumière réfléchie par l'interface ainsi que celle diffusée dans une direction voisine de la réflexion sont reprises par un miroir M₂ et dirigées vers le diaphragme D₂. Celui-ci sélectionne approximativement une aire de cohérence sur le faisceau diffusé. La position de D₂ par rapport au faisceau réfléchi fixe le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ de la fluctuation observée. Les diaphragmes D₁, D₃, D₄ et la lentille L₂ permettent d'éliminer la lumière parasite ambiante. La lentille L₁ fait converger le faisceau dans le plan du diaphragme D₂.

Si $\mathbf{k}_0^I$ est le vecteur d'onde de la lumière réfléchie et $\mathbf{k}^I$ celui de la lumière diffusée sélectionnée par D₂, tous deux mesurés au niveau de l'interface, dans le liquide, le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ est la projection sur le plan I de l'interface du vecteur $(\mathbf{k}^I - \mathbf{k}_0^I)$. Deux géométries différentes ont été adoptées pour faire varier le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ des fluctuations observées :

1) Dans la première, D₂ se déplace le long d'un axe horizontal perpendiculaire au faisceau réfléchi. $\mathbf{k}^I - \mathbf{k}_0^I$ est parallèle au plan de l'interface :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^I - \mathbf{k}_0^I.$$

On sait que le changement de fréquence lors de la diffusion est très petit : $|\mathbf{k}^I| \approx |\mathbf{k}_0^I|$, donc $q = k_0^I \Delta\theta^I$ si l'angle $\Delta\theta^I$ entre $\mathbf{k}_0^I$ et $\mathbf{k}^I$ est petit.

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un plan de séparation entre deux milieux d'indices différents, les lois de l'optique géométrique expriment qu'il y a conservation de la projection du vecteur d'onde sur le plan de séparation. Chaque fois que le faisceau réfléchi et le faisceau diffusé traversent un plan d'égale indice parallèle à $\mathbf{q}$, la différence entre les vecteurs d'onde des deux rayons reste donc égale à $\mathbf{q}$. La géométrie adoptée ici est particulièrement intéressante parce que $\mathbf{q}$ est parallèle au plan d'égale indice dans le liquide (ils sont horizontaux car les variations d'indices sont dues aux gradients de pression eux-mêmes dus à la gravité) et $\mathbf{q}$ est parallèle à la fenêtre de sortie de la cellule. On peut donc calculer $q = k_0 \Delta\theta$

en mesurant $\Delta\theta$ hors de la cellule et en utilisant la valeur k_0 dans l'air [11].

2) Dans la deuxième géométrie, D_2 se déplace le long d'un axe vertical situé dans le plan d'incidence : $q = k_0^I \cos \theta_0 \Delta\theta^I$ pour de petits angles de diffusion. Comme précédemment, $\mathbf{q}$ est parallèle aux plans d'égal indice dans le liquide et la quantité précédente se conserve à la traversée du liquide. Si k_0^S , θ_0^S , $\Delta\theta^S$ sont le nombre d'onde de la lumière, l'angle du faisceau réfléchi avec la verticale, l'angle entre le faisceau réfléchi et le faisceau diffusé, toutes ces quantités étant mesurées, dans le liquide, au niveau de la fenêtre de sortie de la cellule :

$$q = k_0^I \cos \theta_0 \Delta\theta^I = k_0^S \cos \theta_0^S \Delta\theta^S$$

$\mathbf{q}$ est orthogonal à la fenêtre de sortie de la cellule ; la quantité précédente ne se conserve donc pas à la sortie de celle-ci. Appelons k_0 , θ , $\Delta\theta$ les mêmes quantités hors de la cellule et écrivons que les projections sur le plan de la fenêtre de sortie de la cellule de la différence entre le vecteur d'onde du faisceau diffusé et celui du faisceau réfléchi se conserve à la traversée de celle-ci :

$$k_0^S \sin \theta_0^S \Delta\theta^S = k_0 \sin \theta \Delta\theta.$$

Cette expression nous conduit à :

$$q = \frac{\sin \theta}{\sin \theta_0^S} k_0 \cos \theta_0^S \Delta\theta \quad (11)$$

θ_0^S n'est pas directement mesurable et doit être calculé à partir de θ et de l'indice de réfraction du liquide dans la cellule au niveau de la position du faisceau à la sortie de la cellule. Nous avons calculé l'indice en utilisant une équation paramétrique du fluide, reliant ρ à ΔT au voisinage du point critique (les coefficients sont donnés pour CO_2 dans la référence [12]) et la relation de Lorentz reliant ρ à l'indice. Pour ce calcul, nous avons utilisé l'indice au point critique $n_c = 1,106$ (pour $\rho_c = 0,4673$) de la référence [13]. La précision de l'équation paramétrique utilisée est suffisante car ce calcul n'apporte qu'une très faible correction à ce que nous aurions en l'absence de gradient de densité pour $T - T_c > 0,01$ °C.

Cette seconde géométrie permet d'atteindre des vecteurs d'ondes nettement plus petits pour un même angle $\Delta\theta$ de diffusion. Par exemple, pour $\Delta T = 0,01$ °C, la figure 5 montre que si nous adoptons pour θ_0 l'angle limite ($\pi/2 - \theta_0 \sim 8^\circ$) $\cos \theta_0 \sim 0,15$ et $\sin \theta / \sin \theta_0^S \sim 1$. Un angle $\Delta\theta$ de diffusion qui, avec la première géométrie, conduit à $q = 400 \text{ cm}^{-1}$ donne avec la seconde géométrie $q \sim 60 \text{ cm}^{-1}$.

La lumière recueillie par le diaphragme D_2 est envoyée sur un photo-multiplicateur RCA 7265 pour être analysée par la méthode des battements lumineux. Dans la gamme de fréquence 5×10^3 à 6×10^4 Hz, le courant photoélectrique est analysé par un analyseur d'onde General Radio 1900. Les

fréquences inférieures à 5×10^3 Hz sont analysées par compression du temps. Le courant photoélectrique est mis en mémoire sous forme digitale dans une première phase. Dans une seconde phase, il est restitué 400 fois de suite très rapidement pour pouvoir être analysé dans un analyseur d'onde à balayage électronique 0-300 kHz. On moyenne dans des mémoires un grand nombre de spectres obtenus par cette méthode [14]. Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des spectres très basse fréquence en des temps d'analyse raisonnables [15].

Nous avons déterminé la température critique T_c à $\pm 0,0005$ °C près en observant les fluctuations thermiques en volume au voisinage de l'interface. La température pour laquelle l'évolution de ces fluctuations devient très lente est prise pour T_c . Les mesures de T_c se sont révélées reproductibles à plusieurs mois d'intervalle.

5. Analyse des spectres expérimentaux. — La puissance spectrale du courant photoélectrique de la lumière diffusée par les fluctuations de vecteur d'onde q est identique au spectre $P_q(v)$ de ces fluctuations lorsque la détection est hétérodyne, c'est-à-dire lorsqu'on observe les battements entre la lumière diffusée par les fluctuations et de la lumière laser diffusée élastiquement (oscillateur local). La résolution expérimentale sur la direction de la lumière diffusée analysée n'est pas infinie à cause de la diffraction et du diamètre non nul du diaphragme D_2 . On observe en fait un ensemble de fluctuations de vecteurs d'onde situés dans un petit domaine Δq autour de la valeur moyenne q . Le spectre hétérodyne observé est le produit de convolution de la fonction d'appareil $F(q)$ et du spectre $P_q(v)$:

$$P_q^{\text{Hét}}(v) = \int P_{q+\Delta q}(v) F(\Delta q) d(\Delta q). \quad (12)$$

Lorsque la détection est homodyne, le spectre du courant photoélectrique résulte de l'autobattement de la lumière diffusée par chaque fluctuation observée (la lumière diffusée par deux fluctuations de vecteurs d'ondes différents est incohérente et ne peut pas donner un signal par battement) :

$$P_q^{\text{Hom}}(v) = \int F(\Delta q) d(\Delta q) \times \int P_{q+\Delta q}(v) P_{q+\Delta q}(v+v') dv'. \quad (13)$$

En détection hétérodyne, l'oscillateur local provient de la lumière diffusée élastiquement par les imperfections optiques des fenêtres de la cellule et du thermostat. En pratique, les spectres expérimentaux sont le résultat d'un mélange de spectres homodyne et hétérodyne :

$$P_q^1(v) = C_{\text{Hét}} P_q^{\text{Hét}}(v) + C_{\text{Hom}} P_q^{\text{Hom}}(v). \quad (14)$$

Loin du point critique, nous avons toujours un taux de détection homodyne $C_{\text{Hom}}/[C_{\text{Hét}} + C_{\text{Hom}}]$ faible, car les imperfections des fenêtres optiques diffusent beaucoup plus que les fluctuations. Près du point critique, il n'en est plus de même et nous avons enduit les fenêtres du thermostat d'une fine couche de graisse de silicone qui permet d'augmenter l'intensité de l'oscillateur local et de conserver un taux de détection homodyne de l'ordre de quelques %.

La figure 7 montre deux spectres expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions mais avec des intensités d'oscillateur local très différentes (les taux d'homodyne sont respectivement 4 et 40 %). Nous n'avons jamais voulu rendre négligeable le taux de détection homodyne, bien que l'analyse des résultats expérimentaux soit plus simple dans ce cas, car le bruit de l'oscillateur local prend alors trop d'importance.

FIG. 7. — Exemple de spectres expérimentaux différents par le taux d'homodyne : respectivement 4 et 40 %.

Nous avons déterminé expérimentalement la fonction d'appareil en étudiant les fluctuations de l'interface loin du point critique ($\Delta T = 12$ °C) et pour de petits vecteurs d'ondes ($q = 430$ cm⁻¹). Le spectre de ces fluctuations est étroit et la largeur des spectres expérimentaux est essentiellement due à la fonction d'appareil. Nous avons représenté celle-ci sur la figure 8 dans le cas où la lumière diffusée est sélectionnée dans le plan horizontal contenant le faisceau

FIG. 8. — Fonction d'appareil.

réfléchi. Lorsque celle-ci est sélectionnée dans le plan d'incidence, la résolution $\Delta q/q$ est en principe la même à angle de diffusion $\Delta\theta$ égal car elle est déterminée par des facteurs géométriques (diamètre de la tache de diffraction du faisceau et diamètre du diaphragme D_2). Ceci est vrai loin de T_c . Près de T_c la résolution est en fait un peu moins bonne car le faisceau laser après traversée des gradients d'indice dus à la compressibilité élevée du fluide diverge légèrement dans le plan d'incidence. Nous avons admis dans ce cas que la fonction d'appareil était identique à la précédente mais que l'échelle des abscisses de celle-ci était multipliée par le facteur d'élargissement de la dimension verticale du faisceau. Nous ne pouvions pas la déterminer expérimentalement car les gradients d'indice n'apparaissent que près de T_c et la largeur naturelle des spectres est alors très supérieure à la largeur instrumentale.

Les spectres expérimentaux sont comparés au spectre $P_q^{(1)}(\nu)$ sur ordinateur. Le programme que nous utilisons minimise l'écart quadratique :

$$\Delta = \sum_i [P_q^{\text{exp}}(\nu_i) - P_q^{(1)}(\nu_i) + K]^2$$

entre les points $P_q^{\text{exp}}(\nu_i)$ du spectre expérimental et le spectre théorique $P_q^{(1)}(\nu_i)$ par rapport aux cinq paramètres suivants : d'une part trois paramètres linéaires qui sont K la position de l'asymptote, $C_{\text{Hét}}$ et C_{Hom} les amplitudes des spectres hétérodynes et homodynes ; d'autre part deux paramètres non linéaires, Y et τ_0 . On peut imposer dans le programme $K = 0$ lorsque les spectres expérimentaux présentent un bruit de photon nul et $C_{\text{Hom}} = 0$ lorsque le taux d'homodyne est négligeable. On se ramène alors à 4 ou 3 paramètres. A partir des coefficients Y et τ_0 qui minimisent Δ on tire $(\eta + \eta')$ et α_q . La précision obtenue sur ces paramètres dépend beaucoup de la forme du spectre, donc de Y .

5.1 $Y \gg 1$. — Les fluctuations de surface sont peu amorties ; la résolution instrumentale est insuffisante. $(\eta + \eta')$ qui dépend essentiellement de la largeur du spectre est mesuré avec une faible précision tandis que α_q qui est déterminé essentiellement par la position en fréquence du spectre est mesuré avec une bonne précision.

5.2 $Y \ll 1$. — Les fluctuations sont très amorties. Le spectre se rapproche beaucoup d'une lorentzienne dont la largeur est fonction de $\alpha/(\eta + \eta')$. On peut donc déterminer avec une assez bonne précision ce rapport (il faut tout de même remarquer qu'il devient très difficile de distinguer un spectre homodyne d'un spectre hétérodyne qui ne diffèrent plus par leur forme, mais seulement par une largeur double). Il n'est plus possible de déterminer les deux paramètres.

Ce n'est que dans la région intermédiaire, $1 \lesssim Y \lesssim 100$, qu'il est possible de mesurer avec assez de précision α_q et $(\eta + \eta')$. On sait que

$$Y = \alpha_q(\rho + \rho')/4(\eta + \eta')^2 q.$$

On a donc choisi des valeurs de q telles que Y se place dans cet intervalle ou s'en rapproche le plus possible. La figure 9 montre le domaine de q et de Y utilisé lors de nos mesures, en fonction de la température.

FIG. 9. — Domaine de q (et Y) exploré expérimentalement en fonction de ΔT .

(a)

(b)

FIG. 10. — Exemples de spectres expérimentaux analysés : a) par un analyseur General Radio (modèle 1900 A) ; b) par compression du temps.

Très près de T_c , nous avons été conduits à étudier des fluctuations de très petit vecteur d'onde ($q \sim 100 \text{ cm}^{-1}$). α_q est déterminé avec une bonne précision mais la mesure de α est peu précise car le terme $\Delta\rho.g/q^2$ devient de l'ordre de α .

La figure 10 montre deux exemples de spectres. Les points sont expérimentaux et la courbe représente le meilleur spectre théorique calculé par la méthode des moindres carrés. Le spectre 10a a été obtenu loin du point critique pour un grand vecteur d'onde ($\Delta T = 12 \text{ °C}$; $q = 1670 \text{ cm}^{-1}$). Le courant photo-électrique est analysé à l'aide de l'analyseur General Radio. L'élargissement instrumental est d'environ 500 Hz, soit 50 % de la largeur du spectre expérimental. Le spectre 10b a été obtenu près de T_c et pour un petit vecteur d'onde ($\Delta T = 0,0126 \text{ °C}$; $q = 200 \text{ cm}^{-1}$). Le spectre est situé dans un domaine de basses fréquences. Nous avons employé l'analyse par compression du temps. La largeur instrumentale est encore importante car q est petit : 3 Hz environ, soit près de 25 % de la largeur du spectre expérimental.

Lors de l'interprétation des spectres expérimentaux, nous avons toujours négligé la diffusion par les fluctuations en volume vue par le photomultiplicateur. Celle-ci a deux origines : elle provient soit de la diffusion Rayleigh le long du faisceau incident, sous l'angle de diffusion $\pi-2\theta_0$, soit de la diffusion Rayleigh sous l'angle $\Delta\theta$ le long du faisceau réfléchi et le long du faisceau incident (dans ce dernier cas, elle subit une réflexion totale à l'interface avant d'atteindre le photomultiplicateur). Le spectre de la diffusion Rayleigh sous l'angle $\Delta\theta$ est situé à des fréquences beaucoup plus petites que celui des fluctuations de surface étudiées tandis que le spectre Rayleigh diffusé sous l'angle $\pi-2\theta_0$ est beaucoup plus large. La diffusion Rayleigh n'apporte pas de modification sensible au spectre observé.

6. Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié l'interface liquide vapeur de CO_2 dans le domaine de température $0,01 < T_c - T < 12 \text{ °C}$. Dans ce domaine, nous avons mesuré la tension superficielle de l'interface et la somme des viscosités des deux phases ($\eta + \eta'$). Pour chaque température étudiée, nous avons analysé un grand nombre de spectres (de 10 à 25) qui diffèrent les uns des autres par la valeur de q et le taux d'homodyne. Nous avons vérifié que les valeurs de la tension superficielle α et celles de la viscosité ($\eta + \eta'$) déduites des spectres expérimentaux sont pour chaque température indépendantes de q et du taux d'homodyne et nous avons adopté pour valeurs de α et ($\eta + \eta'$) la moyenne de ce grand nombre de mesures faites à chaque température.

La figure 11 représente en échelle logarithmique la tension superficielle α en fonction de l'écart ΔT de température au point critique. L'incertitude indiquée est l'écart quadratique moyen des différentes mesures. L'ensemble des points expérimentaux s'aligne

FIG. 11. — Tension superficielle en fonction de $T_c - T$.

sur une droite de pente $\mu = 1,292$ ce qui conduit à la relation :

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 \varepsilon^\mu \\ \text{avec } \varepsilon &= 1 - \frac{T}{T_c} \end{aligned} \right\}$$

$$\alpha_0 = (95,1 \pm 10,4) \text{ dynes/cm} ; \quad \mu = 1,292 \pm 0,023$$

dans le domaine de température indiqué ci-dessus.

Les valeurs de α_0 et μ indiquées sont les valeurs qui rendent minimum la somme des écarts quadratiques entre les points expérimentaux $\text{Log } \alpha_i$ et la droite $\text{Log } (\alpha_0 \varepsilon^\mu)$, pondérés par l'incertitude $\Delta \alpha_i$ sur chaque valeur α_i :

$$\Delta = \sum_i \frac{(\text{Log } \alpha_i - \mu \text{Log } \varepsilon_i - \text{Log } \alpha_0)^2}{\left(\frac{\Delta \alpha_i}{\alpha_i}\right)^2}$$

Autour de sa valeur minimum Δ_0 , Δ peut être représenté comme une fonction du 2^e degré des écarts $\delta \mu$ et $\delta \alpha_0 / \alpha_0$ à μ et $\text{Log } \alpha_0$:

$$\Delta - \Delta_0 \approx \left[15,4 \delta \mu^2 - 2 \times 3,17 \delta \mu \frac{\delta \alpha_0}{\alpha_0} + 0,732 \left(\frac{\delta \alpha_0}{\alpha_0} \right)^2 \right] 10^4$$

avec $\Delta_0 = 8,78$.

L'incertitude donnée pour μ est la valeur *maximum* choisie parmi l'ensemble des valeurs de $\delta \mu$ telles que $\Delta = 2 \Delta_0$. De même, l'incertitude donnée sur α_0 est la valeur *maximum* choisie parmi les valeurs de $\delta \alpha_0$ telles que $\Delta = 2 \Delta_0$.

Ces valeurs doivent être comparées à celles de nos précédentes mesures [3] :

$$\alpha_0 = (77 \pm 5) \text{ dynes/cm} ; \quad \mu = 1,253 \pm 0,010$$

L'écart entre ces deux résultats s'explique aisément : d'une part, le spectre théorique anciennement adopté ne représentait pas parfaitement le spectre expérimental ; d'autre part, lors de nos premières mesures, nous avons adopté une valeur de la viscosité, déduite de mesures conventionnelles réalisées à l'aide du disque oscillant, assez loin de T_c , par d'autres auteurs [16], [17] et qui était un peu inférieure aux valeurs que nous mesurons. Enfin, il faut aussi remarquer que l'incertitude sur nos dernières mesures est plus grande (bien que le rapport signal sur bruit soit meilleur). Ceci est dû à ce que nous déduisons maintenant deux paramètres (α et $\eta + \eta'$) des spectres expérimentaux, ($\eta + \eta'$) n'étant plus supposé connu.

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux à ceux de Grigull et Straub [18] obtenus dans l'intervalle de température $0,4 < T_c - T < 26$ °C par la méthode des tubes capillaires. Ses résultats :

$$\alpha_0 = 84,7 \text{ dynes/cm} \quad \mu = 1,281$$

sont en accord satisfaisant avec les nôtres. La figure 12 permet de comparer nos résultats à ceux de la méthode

FIG. 12. — Déviations des mesures expérimentales de tension superficielle par rapport à la loi $\alpha = \alpha_0 \varepsilon^\mu$ (avec $\alpha_0 = 95,1$; $\mu = 1,292$).

capillimétrique. On a porté $\log \alpha_{\text{exp}} - \log (95,1 \varepsilon^{1,292})$ en fonction de $\log (T_c - T)$. Nous constatons que les résultats de Grigull et Straub sont systématiquement inférieurs aux nôtres de 7 % environ. Près de T_c , la méthode conventionnelle semble conduire à un écart systématique par rapport à la loi de puissance. Ceci provient très probablement de l'accroissement de compressibilité du fluide et des corrections de gravité qui en résultent.

La figure 13 représente les valeurs mesurées de $\eta + \eta'$ en fonction de ΔT en échelle semi-logarithmique. L'incertitude indiquée est la somme de deux incertitudes. L'une provient de la dispersion des mesures et se calcule comme l'écart quadratique moyen des différentes mesures. L'autre résulte de l'incertitude sur la fonction d'appareil et n'intervient

FIG. 13. — Somme des viscosités des deux phases $(\eta + \eta')$ en fonction de $T_c - T$.

que pour les spectres de fluctuations peu amorties, c'est-à-dire loin de T_c . En effet, à cause de la largeur instrumentale, un spectre expérimental résulte de la superposition de spectres de fluctuations ayant des vecteurs d'onde q légèrement différents les uns des autres et qui s'étendent sur un intervalle Δq . Chacun des spectres correspondant à une fluctuation de vecteur d'onde q a une largeur naturelle Δv_{nat} qui dépend d'une manière négligeable de la valeur exacte de q mais dont la position en fréquence en dépend beaucoup et s'étale sur un intervalle de fréquence Δv_{int} (largeur instrumentale) proportionnelle à Δq . La largeur d'un spectre expérimental Δv_{exp} est une fonction de Δv_{nat} et Δv_{int} : $\Delta v_{\text{exp}} < \Delta v_{\text{nat}} + \Delta v_{\text{int}}$. L'égalité est réalisée si la fonction d'appareil est lorentzienne. Cette condition est mal réalisée expérimentalement mais en utilisant l'égalité nous ne ferons que majorer l'incertitude. Nous allons rechercher l'incertitude sur $(\eta + \eta')$ qui provient de l'incertitude sur la largeur de la fonction d'appareil, donc sur Δv_{int} . Nous savons que cette incertitude n'est importante que pour des fluctuations très oscillantes ($Y \gg 1$) pour lesquelles on peut utiliser l'approximation [11] :

$$\Delta v_{\text{nat}} \approx \frac{2}{\pi} \frac{\eta + \eta'}{\rho + \rho'} q^2,$$

soit :

$$\frac{\delta(\eta + \eta')}{(\eta + \eta')} = \frac{\delta(\Delta v_{\text{nat}})}{\Delta v_{\text{nat}}}.$$

Or, $\Delta v_{\text{nat}} = \Delta v_{\text{exp}} - \Delta v_{\text{int}}$ est obtenu à partir des mesures de Δv_{exp} et Δv_{int} . L'incertitude sur v_{nat} est $\delta(\Delta v_{\text{nat}}) = \delta(\Delta v_{\text{exp}}) + \delta(\Delta v_{\text{int}})$. L'incertitude sur la mesure de la viscosité est donnée par :

$$\frac{\delta(\eta + \eta')}{(\eta + \eta')} = (1 + K) \frac{\delta(\Delta v_{\text{exp}})}{\Delta v_{\text{exp}}} + K \frac{\delta(\Delta v_{\text{int}})}{\Delta v_{\text{int}}}$$

avec $K = \Delta v_{\text{int}}/\Delta v_{\text{nat}}$.

$\delta(\Delta v_{\text{exp}})$ est l'incertitude sur la largeur d'un spectre expérimental ; celle-ci se traduit par une incertitude

relative $(1 + K) \delta(\Delta v_{\text{exp}})/\Delta v_{\text{exp}}$ sur la viscosité. Cette incertitude peut être calculée comme l'écart quadratique moyen entre un grand nombre de mesures. $\delta(\Delta v_{\text{int}})/\Delta v_{\text{int}}$ est l'incertitude relative sur la largeur instrumentale. La position en fréquence d'un spectre de fluctuations très oscillantes ($Y \gg 1$) est donnée par l'approximation [11] :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha_q}{\rho + \rho'}} q^{3/2}.$$

Celle-ci permet de calculer la largeur instrumentale Δv_{int} en fonction de la largeur Δq de la fonction d'appareil $\Delta v_{\text{int}}/v = \frac{3}{2} \Delta q/q$. L'incertitude relative sur la largeur instrumentale $\delta(\Delta v_{\text{int}})/\Delta v_{\text{int}}$ est égale à l'incertitude relative $\delta(\Delta q)/\Delta q$ sur la largeur de la fonction d'appareil. Nous l'avons estimée à moins de 10 %. Le coefficient K peut être calculé dans l'approximation $Y \gg 1$ (avec laquelle la largeur naturelle est $\Delta v_{\text{nat}} = 2(\eta + \eta')/\pi(\rho + \rho')$:

$$K = \frac{\Delta v_{\text{int}}}{\Delta v_{\text{nat}}} \approx \frac{3}{4} \sqrt{Y} \frac{\Delta q}{q}.$$

L'incertitude relative sur $(\eta + \eta')$ résultant de l'incertitude sur la fonction d'appareil a donc pu être calculée pour chaque point avec l'expression :

$$\frac{3}{40} \sqrt{Y} \frac{\Delta q}{q} \quad \Delta q \approx 50 \text{ cm}^{-1}.$$

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux sur la viscosité de CO_2 avec les mesures effectuées en fonction de la densité et de la température par étude de l'amortissement des vibrations d'un cristal de quartz [19]. Ces dernières ne sont pas faites le long de la courbe de saturation, mais on sait que la viscosité $\eta(\rho, T)$ dépend fortement de la densité du fluide et peu de sa température [16], [17], [19]. Dans un étroit domaine de température ($T - T_s$ égal à quelques degrés), nous pourrions admettre

$$\eta(\rho, T) \approx \eta(\rho, T_s)$$

où T_s est la température mesurée le long de la courbe de saturation de la phase liquide de densité ρ . La viscosité de la vapeur saturante $\eta(\rho', T_s)$ à cette même température T_s peut être déduite de celle du liquide à la même température par la loi empirique :

$$\frac{\eta(\rho, T_s)}{\rho} \approx \frac{\eta(\rho', T_s)}{\rho'}.$$

A partir d'une mesure de viscosité $\eta(\rho, T)$ de la référence [19], nous pouvons donc calculer à l'aide de ces deux dernières approximations la somme des viscosités du liquide de densité ρ et de la vapeur de densité ρ' à la température T_s le long de la courbe de saturation :

$$\eta(\rho, T_s) + \eta(\rho', T_s) \approx \eta(\rho, T) \left[1 + \frac{\rho'}{\rho} \right] \quad (15)$$

$\eta(\rho, T_s) + \eta(\rho', T_s)$ est la somme des viscosités que nous avons mesurée et appelée $\eta + \eta'$.

Nous avons donc comparé, figure 14, nos résultats aux valeurs de $\eta(\rho, T) [1 + \rho'/\rho]$ calculées à partir des mesures de $\eta(\rho, T)$ de la référence [19]. Nous avons jusqu'ici supposé que $\eta(\rho, T)$ est mesuré pour une densité $\rho > \rho_c$ si bien que ρ est la densité du liquide à la température T_s . Si la mesure est faite à la densité $\rho' < \rho_c$, nous devons adopter la formule analogue :

$$\eta(\rho, T_s) + \eta(\rho', T_s) \approx \eta(\rho', T) \left[1 + \frac{\rho}{\rho'} \right].$$

FIG. 14. — Somme des viscosités des deux phases ($\eta + \eta'$) en fonction de l'écart de masse spécifique entre phases à la même température. Comparaison avec les valeurs de ($\eta + \eta'$) déduites de la référence [19].

Lors du calcul de $[1 + \rho/\rho']$, nous avons utilisé les relations $\rho + \rho' = 2\rho_c$ et $\rho - \rho' = 2[\rho - \rho_c]$, soit :

$$\left[1 + \frac{\rho'}{\rho} \right] = \left[1 + \frac{2\rho_c - \rho}{\rho} \right]$$

valable dans le domaine de température $T_c - T < 6^\circ\text{C}$ à mieux de 1,7 %.

La figure 14 montre que la dispersion des valeurs de $\eta(\rho, T_s) + \eta(\rho', T_s)$ déduites des mesures de la référence [19] est assez faible (10 % environ) bien que ces mesures soient faites dans des conditions très différentes (soit $T > T_c$, soit $T < T_c$, soit $\rho > \rho_c$, soit $\rho < \rho_c$). Cette dispersion est parfaitement explicable par l'incertitude sur ces mesures : 5 %. Les approximations que nous avons faites pour calculer $\eta(\rho, T_s) + \eta(\rho', T_s)$ paraissent donc justifiées.

L'accord entre nos mesures et les valeurs calculées à partir de la référence [19] est assez satisfaisant, mais pour $\rho - \rho' < 0,4$ nos mesures donnent des valeurs de $\eta + \eta'$ supérieures de 10 à 20 % aux valeurs ainsi calculées. L'origine de cette différence est difficile à déterminer ; elle n'est pas assez significative

pour que nous puissions actuellement savoir si elle provient d'erreurs systématiques, du fait que les mesures comparées ne sont pas faites dans les mêmes conditions de température ou bien d'un autre effet qui serait susceptible d'augmenter l'amortissement des ondes de surface près de T_c .

Fisk et Widom [20] ont proposé la relation suivante :

$$\alpha = C\beta^2 L \frac{(\Delta\rho)^2}{\rho'^2} \frac{1}{\kappa_T}.$$

β est l'exposant critique relatif à l'écart $\Delta\rho$ de masse spécifique entre phases :

$$\Delta\rho = 2A\rho_c \varepsilon^\beta$$

avec

$$A = 1,83 [7]$$

$$\beta = 0,345 \pm 0,01.$$

κ_T est la compressibilité isotherme de la vapeur qui en dessous de T_c peut s'écrire :

$$\kappa_T = \left(\frac{\rho_c}{\rho'} \right)^2 \frac{\Gamma'_T}{P_c} \varepsilon^{-\gamma'}.$$

P_c est la pression critique ;

Γ'_T est le coefficient de $\varepsilon^{-\gamma'}$ dans l'expression de la compressibilité réduite ;

L est l'épaisseur de l'interface. Lorsque $T \rightarrow T_c$, les longueurs de corrélation dans le liquide et dans la vapeur deviennent égales. On utilise alors la loi approximative :

$$L \simeq \xi' = \xi'_0 \varepsilon^{-\gamma'}.$$

Les mesures de longueur de corrélation ont toutes été faites au-dessus de T_c , mais nous admettrons que l'exposant critique γ' au-dessous de T_c est égal à celui, γ , au-dessus de T_c . De même, les mesures de κ_T n'ont été qu'exceptionnellement faites au-dessous de T_c [21] et nous admettrons $\gamma = \gamma'$.

Vicentini-Missoni, Joseph, Green et Levelt-Sengers [24] ont, à partir de données expérimentales, calculé une équation d'état réduite pour CO₂. Celle-ci leur a permis de calculer le rapport $\Gamma_T/\Gamma'_T = 4,2$ entre les constantes Γ_T relatives au coefficient de compressibilité isotherme au-dessus et en dessous de T_c . Le coefficient ξ'_0 peut être calculé en utilisant la relation d'Ornstein-Zernike :

$$\xi = R(k_B T \rho \kappa_T / m_{at})^{1/2} ;$$

(m_{at} masse atomique) qui permet de calculer le rapport entre la longueur de corrélation en dessous et au-dessus de T_c :

$$\frac{\xi'}{\xi} = \left(\frac{\Gamma'_T}{\Gamma_T} \right)^{1/2} = 2,049.$$

Nous disposons de plusieurs mesures de ξ et Γ_T :

$$\begin{aligned} \xi_0 &= (1,4 \pm 0,1) \text{ \AA} & \nu &= 0,67 & & & & [22] \\ \xi_0 &= (2,16 \pm 0,14) \text{ \AA} & \nu &= 0,59 & \Gamma_T &= 0,072 \pm 0,006 & \gamma &= 1,17 \pm 0,02 & [21] \\ & & & & \Gamma_T &= 4,1 \quad \Gamma'_{T(\text{gaz})} = 3,6 \quad \Gamma'_{T(\text{liq})} & \gamma &= \gamma' \\ \xi_0 &= (1,50 \pm 0,09) \text{ \AA} & \nu &= 0,633 \pm 0,01 & \Gamma_T &= 0,0572 & \gamma &= 1,219 \pm 0,01 & [23] \end{aligned}$$

La relation de Fisk et Widom implique la relation suivante entre les exposants critiques :

$$\mu = \gamma' + 2\beta - \nu'$$

qui permet de calculer μ à partir des valeurs expérimentales de γ , β , ν :

μ calculé	référence des valeurs de γ et ν utilisées
1,27	[21]
1,276	[23]

Les valeurs sont en bon accord avec nos mesures :

$$\mu = 1,292 \pm 0,023.$$

Nous pouvons calculer la valeur expérimentale de la constante C de la formule de Fisk et Widom :

$$C = \frac{\alpha}{\beta^2} \frac{\Gamma'_T}{P_c} \left(\frac{\rho_c}{\Delta\rho} \right)^2 \frac{1}{\xi'}.$$

C est théoriquement une constante indépendante de la température, mais comme $\mu - \gamma' - 2\beta + \nu'$ calculé d'après les valeurs expérimentales n'est pas exactement nul, la valeur de C que nous pouvons calculer à partir de ces données en dépend un peu. Pour obtenir une valeur expérimentale correcte de C , nous devons effectuer le calcul pour une température T pour laquelle l'ensemble des données expérimentales est valable. Nous avons calculé cette constante pour deux températures $\varepsilon = 10^{-4}$ ($\Delta T = 0,03$ °C) et $\varepsilon = 10^{-3}$ ($\Delta T = 0,3$ °C) en utilisant nos résultats pour la tension superficielle α . A titre de comparaison, nous donnons les valeurs calculées par Zollweg, Hawkins et Benedek sur le xénon et par Wu et Webb sur SF_6 .

	$\varepsilon = 10^{-3}$	$\varepsilon = 10^{-4}$	références utilisées
CO_2	$C = 1,14$ $C = 1,34$	$C = 1,08$ $C = 1,29$	[7], [21] et [24] [7], [23] et [24]
Xe	$C = 0,88 \pm 0,10$		[4]
SF_6	$C = 0,78 \pm 0,11$		[5]
valeur théorique	$C \sim 1,3$		

Les valeurs de la constante C que nous déduisons des mesures sur CO_2 sont en bon accord avec la valeur théorique (les valeurs de C déduites de la référence [23] sont certainement les plus précises), mais elles sont un peu supérieures aux valeurs de C déduites des mesures sur Xe et SF_6 . En fait, cet écart ne semble pas significatif. En effet, si nous comparons les résultats expérimentaux concernant les mesures de ξ et κ_T obtenus par divers auteurs sur un même fluide, nous constatons qu'ils diffèrent les uns des autres par des facteurs importants ; les mesures expérimentales de ces deux grandeurs sont encore trop imprécises. Nous pensons que les auteurs des références [4] et [5] ont tendance à sous-estimer l'erreur sur C résultant de l'ensemble de toutes les mesures intervenant dans sa détermination.

7. Conclusion. — L'étude par diffusion de la lumière des fluctuations de surface est intéressante non seulement pour les mesures de tension superficielle, mais aussi pour les mesures de viscosité près de T_c . Avec notre nouveau montage expérimental, nous avons déjà atteint $T_c - T = 0,012$ °C. Le rapport signal sur bruit des spectres obtenus reste excellent et nous espérons pouvoir continuer les mesures de viscosité jusqu'à $T_c - T \sim 0,001$ °C comme des mesures préliminaires le laissent prévoir. A ces températures, les forces de gravité risquent de masquer complètement la capillarité qui devient très faible, mais les mesures concernant la viscosité de cisaillement doivent demeurer possibles.

Bibliographie

- [1] BOUCHIAT, M. A., MEUNIER, J. et BROSSEL, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **266** (1968) 255.
- [2] KATYL, R. H. et INGARD, U., *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 248.
- [3] MEUNIER, J., *J. Physique* **30** (1969) 933 ;
BOUCHIAT, M. A. et MEUNIER, J., *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 752.
- [4] ZOLLWEG, J., HAWKINS, G., BENEDEK, G. B., *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1182.
- [5] WU, E. S. et WEBB, W. W., *Phys. Rev. A* **8** (1973) 2070.
- [6] BOUCHIAT, M. A. et MEUNIER, J., *J. Physique* **32** (1971) 561.
BOUCHIAT, M. A. et MEUNIER, J., *J. Physique Collq.* **33** (1972) C1-141.
- [7] LORENTZEN, H. L., *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 1336.

- [8] MICHELS, A., BLAISE, B. et MICHELS, C., *Proc. R. Soc. A* **160** (1937) 358.
- [9] ANDRONOV, A. A. et LEONTOVICH, M. A., *Z. Phys.* **38** (1926) 485.
- [10] GANS, R., *Ann. Phys.* **79** (1926) 204.
- [11] MEUNIER, J., Thèse, Paris (1971).
- [12] HOHENBERG, P. C. et BORMATZ, M., *Phys. Rev. A* **6** (1972) 289.
- [13] WHITE, J. A. et MACCABEE, B. S., *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1468.
- [14] HERPIN, J. C., Thèse de 3^e cycle, Paris VI (1973).
- [15] LANGEVIN, D., MEUNIER, J., BOUCHIAT, M. A., *Opt. Commun.* **6** (1972) 427.
- [16] KESTIN, J., WHITELAW, J. M. et ZIEN, T. F., *Physica* **30** (1964) 161.
- [17] SENGHERS, J. V., « *Critical Phenomena Proceedings of a Conference* », Washington, D. C. (1965).
- [18] GRIGULL, U. et STRAUB, J., in *Progr. in Heat and Mass Transfer*, vol. 2, 151 (Pergamon Press) 1969.
- [19] HERREMAN, W., LATTENIST, A., GREVENDONK, W. et DE BOCK, A. *Physica* **52** (1971) 489.
- [20] FISK, S. et WIDOM, B., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 3219.
- [21] WHITE, J. A. et MACCABEE, B. S. *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1468 ; et *Phys. Lett.* **35A** (1971) 187.
- [22] CHU, B., LIN, J. S. et DUISMAN, J. A., *Phys. Lett.* **32A** (1970) 95.
- [23] LUNACEK, J. H. et CANNELL, D. S., *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 841.
- [24] VICENTINI-MISSONI, M., JOSEPH, R. I., GREEN, M. S. et LEVELT-SENGHERS, J. M. H., *Phys. Rev. B* **1** (1970) 2312.
- [25] BOUCHIAT, M. A., MEUNIER, J., *J. Physique Collq.* **33** (1972) C1-141.
-