Étude expérimentale de la diffusion Rayleigh-Brillouin dans le méthane

A.-M. Cazabat, P. Lallemand

► To cite this version:

A.-M. Cazabat, P. Lallemand. Étude expérimentale de la diffusion Rayleigh-Brillouin dans le méthane. Journal de Physique Lettres, 1975, 36 (2), pp.29-33. 10.1051/jphyslet:0197500360202900 . jpa-00231147

HAL Id: jpa-00231147

<https://hal.science/jpa-00231147>

Submitted on 1 Jan 1975

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 6.130

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION RAYLEIGH-BRILLOUIN DANS LE MÉTHANE

A.-M. CAZABAT et P. LALLEMAND

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
 Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 3 octobre 1974, accepté le 12 décembre 1974)

Résumé. — Les spectres de diffusion de la lumière par le méthane obtenus dans un assez large domaine de pression sont comparés à plusieurs modèles théoriques dus à Desai et Coll. en vue de déterminer une valeur approchée du nombre moyen Z de collisions nécessaires pour modifier l'état rotationnel des molécules. On utilise pour des pressions assez faibles les solutions approchées de l'équation de Wang-Chang et Uhlenbeck obtenues par la méthode des modèles, et l'hydrodynamique translationnelle à plus haute pression où il faut tenir compte du fait qu'on n'a pas un gaz parfait. On trouve un bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques à condition de prendre $Z = 9,7 \pm 0,7$ qui est proche de la valeur déduite de la viscosité de volume obtenue à partir de mesures de l'absorption ultrasonore.

Abstract. — Light scattering spectra have been obtained for methane in a fairly wide pressure range and have been compared with several theoretical models due to Desai *et al.*, in order to determine the value of the mean number Z of collisions necessary to change the rotational state of the molecules. At low pressure, the Wang-Chang and Uhlenbeck equation solved by the model method has been used, whereas at higher pressure where departures from a perfect gas are not negligible, the translational hydrodynamics is used. Good agreement has been found between experimental and theoretical spectra provided one takes $Z = 9.7 \pm 0.7$ which is close to the value derived from bulk viscosity obtained through ultrasonic attenuation measurements.

Introduction. — Les dernières années ont vu le développement rapide des études sur la diffusion de la lumière dans les gaz. Si actuellement le gaz monoatomique est bien connu, tant théoriquement [1] qu'expérimentalement [2], dans le domaine cinétique aussi bien que dans le domaine hydrodynamique, il n'en est pas de même des gaz polyatomiques. Les théories actuelles visent à décrire correctement les transferts d'énergie entre la translation et les mouvements internes des molécules. Ce problème se complique particulièrement lorsque les échelles de temps pour ces transferts d'énergie se situent dans le domaine intermédiaire entre les comportements hydrodynamique et cinétique du gaz.

En effet, le domaine optimum de fréquence pour l'étude d'un phénomène de temps caractéristique τ est celui où $\omega\tau \sim 1$. (ω est ici la pulsation $2\pi\nu$, ν la fréquence.) Dans le cas des transferts d'énergie rotation-translation, le temps caractéristique τ_{rot} , qui est le temps de relaxation de l'énergie de rotation par couplage avec la translation, est du même ordre de grandeur que le temps moyen entre collisions cinétiques dans le gaz. Soit τ_c ce dernier ; on le calcule

approximativement par la formule de théorie cinétique des gaz [3]

$$\tau_c \sim 1,27 \frac{\eta_s}{P}$$

où η_s est la viscosité de cisaillement et P la pression. Cette dernière est le paramètre qui variera d'une expérience à l'autre, car nous prenons des séries de spectres à angle de diffusion θ constant, donc en négligeant les variations d'indice de réfraction du gaz, à vecteur d'onde de diffusion k constant.

En conséquence, l'étude de la relaxation de rotation aura lieu dans le domaine où $\omega\tau_c \sim 1$ qui marque le passage du régime hydrodynamique (haute pression) au régime cinétique (basse pression). On peut aussi dire, en utilisant une formulation équivalente, que le paramètre Y défini par

$$Y = \frac{nk_B T}{\sqrt{2} v_0 k \eta_s}$$

est alors de l'ordre de 1. Dans cette formule, k_B est la constante de Boltzmann, n la densité (en nombre

de molécules par unité de volume), v_0 la vitesse moléculaire donnée par $v_0 = (k_B T/m)^{1/2}$ où m est la masse moléculaire et T la température absolue. La valeur $Y = 1$ est obtenue pour une pression de 0,27 bar dans nos conditions expérimentales. Le but de notre étude est la détermination du rapport τ_{rot}/τ_c que nous appellerons Z , et qui représente le nombre moyen de collisions nécessaires pour modifier l'état interne de rotation des molécules. Outre la diffusion de la lumière, il existe d'autres méthodes expérimentales permettant d'évaluer Z . La plus précise est la mesure de l'atténuation ultrasonore supplémentaire due au phénomène de relaxation, et qu'on décrit au moyen d'une viscosité de volume. C'est aux valeurs de Z obtenues par cette méthode que nous comparerons nos résultats.

Nous utiliserons lors du dépouillement des résultats expérimentaux deux types de théories : d'une part les modèles cinétiques de Boley, Desai et Tenti [4] et d'autre part l'hydrodynamique translationnelle de Weinberg, Kapral et Desai [5]. Renvoyant le lecteur aux articles originaux de ces auteurs, nous ne donnerons ici qu'un très bref aperçu sur ces théories.

Boley, Desai et Tenti [4] appliquent l'équation de Wang-Chang et Uhlenbeck [6] au cas simplifié d'un gaz présentant un seul temps de relaxation pour les degrés de liberté internes. Ils calculent de manière approchée la fonction d'autocorrélation $\langle \rho_k(t) \rho_{-k}(0) \rangle$ de la composante de Fourier de vecteur k de la densité du gaz. Cette résolution se fait par la méthode des modèles qui consiste à remplacer l'opérateur de collision linéarisé par une expression approchée. Nous utiliserons ici deux approximations : la première est un modèle à 7 moments que nous noterons S_7 , la seconde n'en comporte que 6 mais lui est supérieure pour des raisons de symétrie (il donne en tout cas de meilleurs résultats quand on l'applique à un gaz monoatomique [7], ce qui permet de dire que la partie translationnelle des mouvements moléculaires sera bien décrite). Il sera noté S_6 . Ces modèles couvrent le domaine cinétique et en principe le domaine hydrodynamique, mais ils sont limités ici au début du régime hydrodynamique car ils ne comportent pas de correction de non-idéalité du gaz.

Lorsque la pression augmente, il est nécessaire de tenir compte de ces corrections. C'est pourquoi nous relayons alors les théories S_6 et S_7 par l'hydrodynamique translationnelle de Weinberg, Kapral et Desai [5] que nous noterons WKD. Cette théorie provient de la description du fluide au moyen de l'équation de Langevin généralisée en utilisant comme ensemble de variables une combinaison linéaire des trois variables usuelles (densité, température et divergence de la vitesse) et d'une variable représentant l'énergie interne des molécules. La différence essentielle de cette théorie par rapport à celle de Mountain [8] est que l'énergie interne peut relaxer non seulement par collisions avec un temps caractéristique τ mais aussi par diffusion des molécules excitées. Il en résulte que la raie de Mountain caractéristique

des phénomènes de relaxation n'a plus une largeur de l'ordre de τ^{-1} , mais une largeur de l'ordre de $\tau^{-1} + Dk^2$ où D est le coefficient de self-diffusion des molécules excitées. Cette théorie ne couvre pas le domaine cinétique et est médiocre dans le domaine intermédiaire, mais il est aisé d'y introduire des corrections de non-idéalité. Ces différents types de théories se raccordent sans problème et assurent en principe une description correcte du gaz à toutes les pressions utilisées.

Montage et spectres expérimentaux. — La source lumineuse est un laser à argon ionisé, rendu monomode à la longueur d'onde de 5 145 Å et d'intensité voisine de 300 mW. La diffusion est étudiée à un angle voisin de 30°, l'analyse spectrale étant réalisée au moyen d'un interféromètre Fabry-Pérot sphérique confocal balayé piézoélectriquement. L'interordre est 1 500 MHz, et la finesse globale du montage 50 ou plus. Le signal est recueilli sur un photomultiplicateur EMI 9635 refroidi, traité par une chaîne de comptage et reçu sur un enregistreur. Le montage ne comporte pas de dispositif d'accumulation.

Le méthane a été étudié entre 0,75 et 25 bar. Nous avons vérifié dans tous les cas l'absence de lumière parasite en effectuant après chaque spectre un enregistrement cellule vidée. Aucun fond continu dépolarisé n'a été décelé. Enfin, le fond continu parasite a été mesuré en coupant le faisceau laser et soustrait aux courbes expérimentales.

Pour les pressions supérieures à l'atmosphère, le dépouillement a été conduit de la façon suivante : on a relevé pour chaque interordre les rapports R/B et RB/B (définis sur la figure 1) ainsi que le déplacement Brillouin ΔB . (Nous avons défini ce dernier par la position du sommet de la raie Brillouin, ce qui est une convention inhabituelle.) Cette méthode permet de vérifier l'absence de valeurs aberrantes et de tracer, en fonction de la pression, les courbes représentant les trois paramètres R/B , RB/B et ΔB . Par sa grande sécurité, cette étude globale est plus avantageuse que l'examen d'un spectre unique. Nous avons ensuite effectué la convolution des spectres théoriques et de la fonction d'appareil expérimentale, puis tracé les réseaux théoriques

$$\frac{R}{B}(P), \quad \frac{RB}{B}(P) \quad \text{et} \quad \Delta B(P)$$

avec P comme variable et Z comme paramètre. Ces réseaux théoriques sont alors comparés aux courbes expérimentales.

Aux pressions inférieures à l'atmosphère, le relevé à la main devient imprécis car les raies sont très larges. Nous n'avons guère étudié ce domaine qui est peu sensible à la valeur de Z car $\omega\tau_{\text{rot}}$ est supérieur à 3. Nous nous sommes contentés de comparer aux spectres théoriques (avec convolution) nos quelques spectres expérimentaux et avons constaté un bon accord avec les théories S_6 et S_7 qui diffèrent peu dans ce domaine.

FIG. 1. — Spectre de la lumière diffusée par CH_4 pour un angle de diffusion de $29,3^\circ$, à $23,5^\circ\text{C}$ et $1,02$ bar. Les croix ont été calculées à partir du modèle théorique S_6 pour $Z = 10$. Ce spectre comporte les définitions des quantités R , B , RB et B utilisées par ailleurs.

Analyse des résultats obtenus. — Nous avons utilisé les théories S_6 et S_7 jusqu'à 3 bar. Au-delà, la théorie WKD est nécessaire. Nous y avons effectué les corrections de non-idéalité du gaz : coefficients de transport et chaleurs spécifiques dépendant de la pression, ainsi que la quantité PV/RT (V volume du gaz, R constante des gaz parfaits). Ces diverses corrections ont été déduites de valeurs publiées [9].

L'interprétation des courbes expérimentales exige quelques précautions préalables. Si le pointé des maxima Brillouin est précis à mieux de 1% près, il n'en est pas de même du déplacement théorique correspondant car l'angle de diffusion n'est pas connu avec une précision suffisante. Nous avons constaté sur ce dernier une incertitude de $\pm 0,7^\circ$ (pour $\theta \approx 30^\circ$), ce qui conduit à une incertitude de $\pm 3\%$ sur la valeur théorique de ΔB . Cette quantité ne pourra donc pas être utilisée lors de la comparaison théorie-expérience. L'examen des réseaux théoriques montre que ΔB dépend beaucoup de l'angle de diffusion, mais est peu sensible à Z . Le rapport R/B au contraire dépend peu de l'angle θ mais est très sensible à Z . (En ce qui concerne RB/B , il est fort peu sensible à l'un et à l'autre : nous avons vérifié l'accord entre l'unique courbe théorique et notre courbe expérimentale, mais nous n'en avons pas tiré de renseignement sur Z .) La différence de comportement des quantités ΔB et R/B permet donc de lever toutes les incertitudes : du réseau R/B on tire une valeur approchée de Z . Celle-ci suffit à déterminer θ à l'aide du réseau ΔB . Le dépouillement est alors réalisé à l'aide de cette valeur de θ et on constate que la valeur de Z donnée par R/B n'est pas sensiblement modifiée. Ce traitement a été nécessaire pour une série de courbes, obtenues à $29,3^\circ$, pour lesquelles la pression était inférieure à 5 bar. Les points obtenus au-dessus de 5 bar n'ont pas nécessité de correction, l'angle de diffusion étant suffisamment proche de 30° .

Les trois théories utilisées ont été établies dans le cas de la relaxation de l'énergie interne dans un système à deux niveaux. Ce n'est pas le cas du

méthane, aussi la valeur de Z que nous obtenons doit-elle être considérée comme une moyenne sur les différents niveaux de rotation. En particulier, elle doit être proche de la valeur $8,7$ obtenue récemment [10] par les mesures d'absorption ultrasonore, mais il n'est pas évident qu'elle lui soit égale.

Par ailleurs, ces théories supposent que les coefficients de transport du gaz vérifient la formule d'Eucken modifiée [11]

$$f = \frac{\lambda M}{\eta_s C_v} = \frac{15}{4} \frac{R}{C_v} + \frac{\rho D}{\eta_s} \frac{C_{\text{int}}}{C_v}$$

λ conductivité thermique, M masse molaire, ρ densité et D coefficient de self-diffusion, ou encore que

$$\lambda = \lambda_{\text{tr}} + \rho C_{\text{int}} D$$

λ_{tr} conductivité thermique du gaz monoatomique

$$\lambda_{\text{tr}} = \frac{15}{4} R \frac{\eta_s}{M}$$

La formule d'Eucken n'est valable que lorsque Z est assez grand devant 1 , sinon il faut utiliser la formule plus complète de Mason et Monchick [12]. Dans le cas du méthane, on vérifie que le terme correctif est négligeable. L'utilisation de ces théories est donc justifiée.

Le dernier point à souligner est l'existence à température ordinaire d'une contribution vibrationnelle non négligeable à la chaleur spécifique : $C_{\text{vib}} = 0,5$ cal/mole K. Cette contribution doit être retranchée dans les calculs car aux fréquences étudiées la vibration est bloquée. C_p et C_v sont donc corrigés, mais aussi λ

$$\lambda_{\text{réel}} = \lambda_{\text{mesuré à } \omega = 0} - \rho C_{\text{vib}} D. \quad (1)$$

La correction est de $6,7\%$. La valeur de Z est modifiée de 10% par rapport à ce qu'elle serait sans correction sur λ , mais en corrigeant C_p et C_v .

Les figures 2, 3 et 4 illustrent la comparaison entre courbes théoriques et courbes expérimentales. On constate que l'accord est bon et que les deux types de théories conduisent bien aux mêmes valeurs de Z .

FIG. 2. — Valeurs expérimentales (●) et théoriques (+) du rapport de l'intensité maximum de la raie Rayleigh et de l'intensité maximum de la raie Brillouin dans le méthane. Les points théoriques ont été calculés à partir de l'hydrodynamique translationnelle.

FIG. 3. — Valeurs expérimentales (●) et théoriques (+) du rapport de l'intensité maximum de la raie Rayleigh et de l'intensité maximum de la raie Brillouin dans le méthane. Les points théoriques ont été calculés à partir de la théorie S_6 .

Nous pouvons estimer $9 \leq Z \leq 10.5$. Il serait illusoire d'exiger des courbes plus de précision car elles sont limitées vers les basses pressions par la détérioration du rapport signal/bruit, et vers les hautes pressions par l'importance croissante des corrections de non-idéalité du gaz. On peut considérer cette valeur de Z comme satisfaisante en référence

FIG. 4. — Valeurs expérimentales (●) et théoriques (+) du déplacement Brillouin dans le méthane à 20 °C pour un angle de diffusion de 29,3°. Les valeurs théoriques ont été calculées à partir de la théorie S_6 .

aux données d'absorption ultrasonore bien que, nous l'avons déjà dit, les quantités mesurées ne soient pas nécessairement tout à fait identifiées.

Il serait souhaitable d'améliorer le montage afin de pouvoir mesurer précisément les largeurs de raie et notamment d'en déduire la valeur de $\lambda_{\text{réel}}$ sans passer par la formule (1) dans laquelle le coefficient D est très discuté. Il ne semble en effet pas évident que le coefficient de diffusion soit le même dans un état excité que dans l'état fondamental où on le mesure habituellement. Ce problème sans importance dans CH_4 devient gênant dans CO_2 et surtout SF_6 [13] pour lesquels nous avons des résultats qui seront publiés par ailleurs.

Les résultats présentés ici, ainsi que ceux de Hubert et May [14] montrent que l'on dispose maintenant d'une bonne description des fluctuations de densité dans les gaz polyatomiques H_2 et CH_4 , mais il faudra faire des mesures dans d'autres gaz avant de pouvoir donner des conclusions définitives sur la valeur des modèles utilisés ici.

Les calculs utilisant les théories S_6 et S_7 ont été exécutés à partir d'un programme prêté par R. C. Desai et adapté à notre ordinateur. Nous sommes heureux de lui renouveler ici l'expression de notre gratitude.

Bibliographie

- [1] YIP, S., *J. Acoust. Soc. Amer.* **49** (1971) 941 et références données dans cet article de revue.
- [2] CLARK, N. A., Ph. D. Thesis MIT 1970, non publié.

- [3] CHAPMAN, S. et COWLING, T. G., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 3^e édition (Cambridge University Press) 1970, p. 226.

- [4] BOLEY, C. D., DESAI, R. C. et TENTI, G., *Can. J. Phys.* **50** (1972) 2158.
- [5] WEINBERG, M., KAPRAL, R. et DESAI, R. C., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 1413.
- [6] Voir une introduction à la théorie cinétique des gaz polyatomiques dans *Studies in Statistical Mechanics* édité par J. de Boer et G. E. Uhlenbeck (North Holland, Amsterdam) 1964, Vol. 2.
- [7] TENTI, G., BOLEY, C. D. et DESAI, R. C., *Can. J. Phys.* **52** (1974) 285.
- [8] MOUNTAIN, R. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **72A** (1968) 95.
- [9] MICHELS, A. et NEDERHAGT, G. W., *Physica* **3** (1936) 569.
- [10] PRANGSMA, G. J., ALBERGA, A. H. et BEENAKKER, J. J. M., *Physica* **64** (1973) 278. La relaxation de rotation introduit

dans l'expression de l'amortissement ultrasonore un terme supplémentaire de viscosité de volume η_v avec

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{C_v^2}{RC_{\text{rot}}} \frac{\eta_v}{P}$$

C_v chaleur spécifique à volume constant, C_{rot} chaleur spécifique de rotation, donc

$$Z = 1,27 \frac{C_v^2}{RC_{\text{rot}}} \frac{\eta_v}{\eta_s}$$

- [11] HIRSCHFELDER, J., CURTISS, C. et BIRD, R., *Molecular Theory of gases and liquids* (J. Wiley, N. Y.) 1954, p. 501.
- [12] MASON, E. A. et MONCHICK, L., *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1622.
- [13] CLARK, N. A., MELLMAN, G. R. et GREYTAK, T. J., *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 150.
- [14] HUBERT, M. et MAY, A. D., *Can. J. Phys.* (1974) à paraître.