

TRAVAIL PRATIQUE DE DIPLÔME

Aspects microscopiques de la
phénoménologie des diélectriques pour un
modèle classique de fluide dipolaire

par Vincent Ballenegger

Travail réalisé en collaboration avec les professeurs A.
Alastuey (ENSL) et Ph. Martin (EPFL).

Lyon, février 1998

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Introduction à l'étude des diélectriques au niveau microscopique	3
1.2	Rappel sur les dipôles	5
1.3	Résumé d'électrostatique macroscopique	6
1.4	Approche microscopique des diélectriques	7
2	Théorie microscopique de la constante diélectrique	9
2.1	Méthode du moment induit	10
a.	Formule de Kirkwood	10
b.	Fluctuations du moment dipolaire et fonctions de corrélations	11
c.	Approximation de Debye et corrélations intramoléculaires	13
d.	Formule du champ local	14
e.	Approximations semi-macroscopiques pour ϵ	16
f.	Termes correctifs aux formules de Clausius-Mosotti et de Onsager	18
2.2	Méthode de la sonde locale	19
2.3	Equivalence entre l'approche de Kirkwood et celle de la sonde locale	21
3	Etude d'un modèle simple de fluide dipolaire	24
3.1	Définition du modèle	24
3.2	Décroissance des corrélations à grande distance	26
a.	Fonction de Ursell molécule-molécule	27
b.	Fonction de corrélation atome-atome	29
c.	Fonction de corrélation charge-charge	31
d.	Forme asymptotique du potentiel écranté d'une charge ext. ponctuelle Q	33
3.3	Fonction de corrélation charge-charge	34
3.4	Fonction de Ursell dans l'approximation "somme des chaînes"	36
3.5	Constante diélectrique	38
3.6	Etude des effets de bord	40
4	Conclusion	46
A	Appendice mathématique	48
B	Le champ électrique macroscopique d'un diélectrique de forme ellipsoïdale	50
C	Transformée de Fourier du potentiel dipolaire	52

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction à l'étude des diélectriques au niveau microscopique

DANS LA NATURE, il existe de nombreux corps isolants dont les propriétés électriques peuvent être représentées par une certaine constante diélectrique ϵ . À un niveau mésoscopique, la phénoménologie de ces substances, basée sur l'introduction de plusieurs champs macroscopiques, est bien comprise. L'étude des diélectrique au niveau microscopique suscite en revanche de nombreuses questions sur lesquelles la littérature est muette. L'enjeu principal d'une approche microscopique consiste bien entendu à relier ϵ à la structure interne du diélectrique de la manière la plus élémentaire possible. Une telle relation n'aura pas qu'un intérêt théorique: elle permettra d'obtenir des informations sur la structure et les interactions des molécules d'une substance à partir de la mesure (expérimentalement aisée) de sa constante diélectrique.

Les premiers travaux dans ce domaine remontent déjà au siècle passé. En 1847, Mosotti [21] et ensuite (probablement indépendamment) Clausius [4] ont établi une relation approximative pour ϵ sur la base d'un raisonnement combinant des concepts d'origine microscopique et macroscopique¹. D'autres formules approximatives ont ensuite été proposées par Debye²[6] puis par Onsager[22]. Ces formules ne sont toutefois pas satisfaisantes car elles reposent sur des approximations non justifiées: on néglige une partie des interactions moléculaires alors qu'elle interviennent de manière importante dans la détermination de la constante diélectrique.

Actuellement, nous connaissons deux formules exactes, basées sur les principes de la mécanique statistique, exprimant ϵ en fonction de la structure microscopique du diélectrique.

La première est due à Kirkwood [17] (1939). Elle s'obtient en calculant la réponse linéaire d'un diélectrique de forme ellipsoïdale³ soumis à un champ électrostatique extérieur $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{e}}_0$ constant. On montre que ϵ est relié aux fluctuations du moment dipolaire de l'échantillon en l'absence de

1. A la même époque, L. Lorentz [19] et H. A. Lorentz [18] ont donné une relation correspondante pour le carré de l'indice de réfraction de la substance (qui s'identifie avec ϵ à basse fréquence). Pour cette raison, la formule de Clausius-Mosotti est connue en optique sous le nom de formule de Lorentz-Lorentz.

2. L'apport majeur de Debye a été d'introduire le concept de molécules portant un moment dipolaire permanent. Les mesures de la constante diélectrique permirent alors de déduire le moment permanent de nombreuses molécules et de mieux comprendre ainsi leur structure. Un autre succès de la formule de Clausius-Mosotti-Debye est d'élucider en grande partie la dépendance de ϵ par rapport à la température.

3. On choisit une forme ellipsoïdale car ainsi le champ macroscopique \mathbf{E} est uniforme dans tout l'échantillon. Si \mathbf{E}_0 est dirigé selon un axe principal de l'ellipsoïde, \mathbf{E} est colinéaire à \mathbf{E}_0 (appendice B).

champ extérieur:

$$\epsilon = 1 + \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{4\pi\beta}{V} \frac{dE_0}{dE}(V) \langle (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}) \rangle_{(V)}, \quad (1.1)$$

où $\mathbf{E} = E\hat{\mathbf{e}}$ est le champ électrique macroscopique présent dans l'échantillon. La formule de Kirkwood a la particularité remarquable de faire intervenir plusieurs termes qui dépendent de la forme de l'échantillon. La constante diélectrique étant une grandeur intrinsèque à la substance considérée, ces dépendances doivent se compenser exactement dans la limite du volume infini.

L'autre formule pour ϵ est bien connue dans le cas des systèmes ioniques (pour lesquels $\epsilon = \infty$ en phase conductrice) [20]. Elle relie la constante diélectrique au second moment de la fonction de corrélation charge-charge $S(r)$ du système infini:

$$\epsilon^{-1} = 1 - 4\pi\beta \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}(k)}{k^2}. \quad (1.2)$$

La littérature sur le calcul de la constante diélectrique par la mécanique statistique est malheureusement un peu confuse au premier abord. La formule fondamentale (1.2) n'est par exemple jamais mentionnée dans les livres ou article de revue sur le sujet [2, 11, 7, 23, 8], alors qu'elle s'applique également au cas des diélectrique et qu'elle a l'avantage important de ne pas faire intervenir implicitement la géométrie. Les compensations subtiles qu'implique la formule de Kirkwood n'ont aussi jamais été réellement étudiées. La plupart des auteurs, comme Fulton[9], Madden et Kivelson[23] ou encore MacDonald et Hansen[11], écartent le problème en considérant l'équation de Kirkwood "pour un volume infini".

DANS CE TRAVAIL, nous espérons donner une vision plus cohérente du sujet. Les sections suivantes de ce premier chapitre introductif contiendront un rappel des principaux résultats de l'électrostatique macroscopique et présenteront l'approche microscopique des diélectriques basée sur la mécanique statistique.

Le chapitre 2 est entièrement consacré à la théorie microscopique de la constante diélectrique. Il est constitué de trois parties principales: la section 2.1, dans laquelle on établit la formule de Kirkwood, la section 2.2, où l'on démontre la formule fondamentale (1.2) et la section 2.3 dans laquelle on montre comment, dans un cas particulier, les deux formules semblent donner la même valeur de la constante diélectrique. La section 2.1 est relativement longue car nous y établirons, en nous inspirant de l'approche du moment induit de Kirkwood, une formule approximative pour ϵ en fonction d'un champ moyen E_{local} au diélectrique. Ceci nous permet d'introduire d'un nouveau point de vue, les approximations semi-macroscopiques de Clausius-Mosotti et de Onsager.

Dans le chapitre 3, nous étudierons un modèle classique de fluide dipolaire. Nous supposons que les molécules sont des sphères dures de rayon σ et qu'elles contiennent deux atomes, des sphères dures de rayon $\sigma/2$, porteurs d'une charge électrique $\pm q$ (cf. figure 2 à la page 25). Les molécules portent donc un moment dipolaire \mathbf{p} de module constant $p = q\sigma$. Nous supposons qu'elles interagissent suivant le potentiel dipolaire et nous limiterons l'analyse au régime de faible densité pour lequel les développements diagrammatiques de Mayer sont applicables. Ce modèle de système diélectrique nous permettra d'étudier sur un exemple concret les points subtils soulevés par l'approche microscopique de la constante diélectrique. Nous examinerons en particulier les aspects suivants:

1) Fonctions de corrélations:

Quelle est la décroissance à grande distance des fonctions de corrélations du système (corrélations molécule-molécule, atome-atome, charge-charge)?

Le potentiel créé par une charge extérieure Q infinitésimale placée dans un diélectrique se comporte comme $Q/\epsilon r$ lorsque $r \rightarrow \infty$. Quel est le premier terme correctif à cette formule? Les charges des molécules sont-elles parfaitement ou partiellement écrantées?

2) Constante diélectrique :

Les graphes de Mayer permettent de développer la constante diélectrique en série de puissances de la densité ρ et de la température inverse β :

$$\epsilon = 1 + \sum_{n,m=1}^{\infty} c_{nm} \left(\frac{\beta p^2}{\sigma^3} \right)^n (\rho \sigma^3)^m. \quad (1.3)$$

Nous calculerons la valeur des coefficients c_{nn} dans l'approximation où l'on ne somme que les graphes en chaînes (avec les liens de Mayer linéarisés) et montrerons que les coefficients c_{1n} et c_{n1} , $n = 2, 3, \dots$, sont tous nuls.

3) Effets de bord :

La formule de Kirkwood implique des compensations subtiles d'effets de géométrie. Comment ces arrangements ont-ils lieu au niveau microscopique des fonctions de corrélations du système fini?

1.2 Rappel sur les dipôles

Nous utiliserons par la suite constamment les quelques formules élémentaires suivantes sur les dipôles. Par définition, le moment dipolaire électrique d'un système globalement neutre de charges q_i situées en \mathbf{r}_i est:

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i \quad (1.4)$$

En particulier, le moment dipolaire d'une molécule composée de deux charges égales et opposés $\pm q$ situées en \mathbf{r}_+ et \mathbf{r}_- est

$$\mathbf{p} = q\mathbf{s} \quad \text{où} \quad \mathbf{s} = \mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-. \quad (1.5)$$

Le champ électrique en \mathbf{r}_2 produit par un dipôle \mathbf{p}_1 strictement localisé en \mathbf{r}_1 s'écrit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_2) = -\nabla_2 \left(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right). \quad (1.6)$$

On reconnaît facilement dans cette formule l'expression du champ électrique en fonction du potentiel (en \mathbf{r}_2) créé par les deux charges $\pm q$ du dipôle. L'équation (1.6) peut être réécrite sous la forme:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_2) = \frac{\mathbf{p}_1 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \quad \text{où} \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r} \quad \text{et} \quad r = |\mathbf{r}|. \quad (1.7)$$

Étant donné que l'énergie d'interaction d'un dipôle avec un champ électrique vaut

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}, \quad (1.8)$$

l'énergie d'interaction entre deux dipôles strictement localisés prend la forme

$$\begin{aligned} U(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2) &= (\mathbf{p}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla_2) \frac{1}{r} = -(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} \\ &= \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})}{r^3}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

1.3 Résumé d'électrostatique macroscopique

Si l'on place un échantillon de matière isolante dans un champ électrique, les molécules ont tendance à se polariser et à orienter leur dipôle dans la direction du champ. Ces deux phénomènes ont pour effet d'induire un moment dipolaire électrique dans l'échantillon. Dans une approche macroscopique des diélectriques, on définit le champ vectoriel $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ comme étant le moment dipolaire du diélectrique en \mathbf{r} par unité de volume. Ce champ vectoriel est clairement une grandeur mésoscopique, étant donné qu'une moyenne sur un volume suffisamment grand pour contenir beaucoup de molécules doit être effectuée⁴. L'électrostatique macroscopique consiste à décrire les diélectriques par une distribution continue de dipôles $\mathbf{P}(\mathbf{r})$.

Il est aisé de montrer qu'un diélectrique portant une polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, contient (en moyenne) une charge volumique induite

$$\rho(\mathbf{r}) = -\operatorname{div} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

et une charge surfacique

$$\sigma(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (1.11)$$

où $\hat{\mathbf{n}}$ est le vecteur unité normal à la surface du diélectrique. Les équations de l'électrostatique prennent la forme suivante en présence de diélectriques:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= 0 \\ \operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= 4\pi \rho_{\text{ext.}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.12)$$

où

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

est le **vecteur déplacement électrique** et $\rho_{\text{ext.}}(\mathbf{r})$ la densité de charge associée aux sources extérieures qui créent le champ électrique initial agissant sur le système (elle ne comprend donc pas les charges induites dans les diélectriques). Ces équations, complétées par une relation phénoménologique entre les champs $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, et assorties des conditions aux limites adéquates, déterminent univoquement les champs macroscopiques de tout problème électrostatique. Dans la plupart des cas, les diélectriques répondent de façon linéaire à un champ extérieur et la relation phénoménologique prend alors la forme locale

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi_e \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

où χ_e est la susceptibilité électrique de la substance que l'on suppose homogène et isotrope. Le vecteur déplacement électrique est alors également proportionnel à \mathbf{E} , la constante de proportionnalité étant la **constante diélectrique** ϵ

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (\text{diélectrique linéaire}). \quad (1.15)$$

Les équations précédentes montrent qu'un diélectrique homogène, isotrope, dans le domaine linéaire ne présente jamais de charge induite en volume si $\rho_{\text{ext.}}(\mathbf{r}) = 0$ dans le diélectrique. Les charges induites se trouvent toutes à la surface.

⁴ Pour que cette approche soit justifiée, il faut bien entendu que les variations du champ électrique soient négligeables à l'échelle moléculaire. Si ce n'est pas le cas, la position précise des molécules intervient de façon décisive, comme dans les phénomènes de diffraction par exemple.

Les équations (1.12) impliquent qu'à l'interface entre deux milieux de constante diélectrique différente, le champ électrique macroscopique est discontinu. La discontinuité concerne la composante normale de \mathbf{E} et provient de l'apparition d'une charge superficielle induite à l'interface des diélectriques. Les conditions de raccordement correspondantes sont:

$$\epsilon_1 \mathbf{E}_{1,-} = \epsilon_2 \mathbf{E}_{2,-} \quad (1.16)$$

$$\mathbf{E}_{1,\parallel} = \mathbf{E}_{2,\parallel} \quad (1.17)$$

si aucune charge superficielle *extérieure* n'est présente à l'interface des diélectriques.

1.4 Approche microscopique des diélectriques

Abordons l'étude des diélectriques à un niveau microscopique et non plus mésoscopique comme dans la section précédente. D'un point de vue vraiment fondamental, nous devrions faire des calculs de mécanique statistique quantique sur un système de noyaux et d'électrons mis ensemble dans un volume V . Contentons nous plus modestement de traiter le problème en mécanique statistique *classique*.

Nous restreignons notre étude aux effets linéaires dans les diélectriques. Le problème consiste alors à calculer selon la mécanique statistique la réponse linéaire d'un système diélectrique soumis à un champ extérieur. Il est bien connu que dans le cas d'un plasma la réponse linéaire du système s'exprime par l'intermédiaire de sa fonction de corrélation charge-charge [20]. En fait, la situation est parfaitement analogue dans le cas des diélectriques si l'on introduit les charges sous-jacentes aux dipôles portés par les molécules.

Considérons un système diélectrique composé de N molécules situées en \mathbf{r}_i placées dans un volume V à la température inverse $\beta = 1/(k_B T)$. Par simplicité, nous supposons que les molécules sont toutes identiques et remplaçons l'ensemble des charges de la molécules par une charge $+q$ au barycentre des charges positives et par une charge $-q$ au barycentre des charges négatives⁵. Les molécules portent donc un moment dipolaire permanent \mathbf{p} de module constant $p = q\sigma$, où σ est la distance entre les charges $+q$ et $-q$ d'une molécule. Nous admettrons que les molécules interagissent mutuellement par l'intermédiaire d'un potentiel à deux corps $v(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j)$ qui comprend entre autres les interaction électriques dipolaires et multipolaires entre les molécules.

Perturbons légèrement ce système en y appliquant un potentiel électrostatique $\phi_\lambda(\mathbf{r})$ tel que

$$\phi_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda \int \frac{\rho_{\text{ext.}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}'. \quad (1.18)$$

Le paramètre λ a été introduit pour calculer la réponse du système selon la théorie des perturbations. Nous effectuerons un développement de la réponse du système en puissance de λ et, vu que nous nous intéressons à la réponse linéaire, nous nous limiterons au premier ordre en λ et poserons $\lambda = 1$ à la fin du calcul. L'énergie d'interaction du système avec ce champ extérieur vaut

$$U_{\text{int.}}^\lambda = \int_V C(\mathbf{r}) \phi_\lambda(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (1.19)$$

où $C(\mathbf{r})$ est la densité de charge au point \mathbf{r} du système. Pour notre modèle de molécule, $C(r)$ s'écrit

$$C(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N q \left\{ \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{r}_i + \frac{\sigma}{2} \mathbf{n}_i]) - \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{r}_i - \frac{\sigma}{2} \mathbf{n}_i]) \right\} \quad (1.20)$$

5. La démonstration peut facilement, au prix de notations plus compliquées, être généralisée au cas de molécules polarisables et de structure interne plus complexe.

où \mathbf{n}_i est le vecteur unité donnant la direction du dipôle \mathbf{p}_i .

Remarque : Faisons une petite parenthèse pour montrer comment se présente le calcul lorsque l'on considère la situation idéalisée d'un système de molécules portant des moments dipolaires *strictement localisés*. L'intérêt du calcul qui va suivre, purement académique, est de montrer comment apparaît dans ce cas idéalisé la fonction de corrélation de charge $C(\mathbf{r})$. Pour un tel système, l'énergie d'interaction avec le champ extérieur s'écrit (eq. 1.8)

$$U_{\text{int.}}^\lambda = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \nabla \phi_\lambda(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_i}.$$

Introduisons une intégrale et une fonction δ de Dirac:

$$U_{\text{int.}}^\lambda = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \int_V \nabla \phi_\lambda(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \int_V \phi_\lambda(\mathbf{r}) \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r}$$

où l'on a utilisé la formule (A.3). Ainsi

$$U_{\text{int.}}^\lambda = \int_V \phi_\lambda(\mathbf{r}) C(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{avec} \quad C(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Si l'on réécrit $C(\mathbf{r})$ comme

$$C(\mathbf{r}) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \sum_{i=1}^N \frac{p}{\sigma} \left(\delta \left(\mathbf{r} - \left[\mathbf{r}_i + \frac{\sigma}{2} \mathbf{n}_i \right] \right) - \delta \left(\mathbf{r} - \left[\mathbf{r}_i - \frac{\sigma}{2} \mathbf{n}_i \right] \right) \right).$$

On retrouve bien l'équation (1.20), à ceci près qu'il faut prendre la limite de dipôles strictement localisés. \square

La fonction de partition canonique du système est

$$Z^\lambda(V, T) = \frac{1}{N! (2\pi \lambda_{\text{DB}}^2)^{3N/2}} Q^\lambda(V, T) \quad \lambda_{\text{DB}}^2 = \frac{\beta \hbar^2}{M} \quad (1.21)$$

$$Q^\lambda(V, T) = \int \dots \int e^{-\beta \left(\sum_{i < j=1}^N v(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j) + U_{\text{int.}}^\lambda \right)} d\mathbf{l} \dots dN \quad (1.22)$$

où

$$\int \dots d\mathbf{i} = \int \int_V \dots d^3\mathbf{r}_i d\Omega(\mathbf{n}_i). \quad (1.23)$$

Selon les principes de la mécanique statistique, la charge induite au point \mathbf{r} est donnée par

$$\rho_{\text{ind.}}^\lambda(\mathbf{r}) = \int \dots \int C(\mathbf{r}) \frac{1}{Q^\lambda(V, T)} e^{-\beta \left(\sum_{i < j=1}^N v(i, j) + U_{\text{int.}}^\lambda \right)} d\mathbf{l} \dots dN \quad (1.24)$$

Développons cette expression au premier ordre en λ et posons ensuite $\lambda = 1$. Comme il n'y a pas de charge induite en l'absence de champ extérieur, la réponse du système s'écrit

$$\boxed{\rho_{\text{ind.}}(\mathbf{r}) = -\beta \int_V S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'} \quad (\text{Réponse linéaire}) \quad (1.25)$$

où

$$\boxed{S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle C(\mathbf{r}) C(\mathbf{r}') \rangle_{(V)}} \quad (1.26)$$

est la fonction de corrélation charge-charge du système fini (remarquer la contribution des points coïncidents). La formule (1.25) est parfaitement générale. Elle décrit au niveau microscopique tous les effets diélectriques (linéaires) que nous avons traité de manière phénoménologique dans la section précédente.

Chapitre 2

Théorie microscopique de la constante diélectrique

Dans ce chapitre, nous poursuivons l'étude microscopique des diélectriques par la mécanique statistique et établissons diverses formules pour la constante diélectrique.

Dans la première section (2.1), nous soumettons un échantillon diélectrique (un fluide dipolaire classique) à un champ extérieur \mathbf{E}_0 et démontrons la formule de Kirkwood. Nous nous inspirerons ensuite de ce calcul pour établir une formule approximative pour ϵ en fonction d'un champ local interne au diélectrique. En calculant ce champ au moyen d'une approximation macroscopique, nous serons conduits tout naturellement à la formule de Clausius-Mosotti. Notre raisonnement, basé sur un calcul de mécanique statistique précis, nous montrera que la formule de Onsager repose en fait sur une erreur de comptage au niveau des interactions dipolaires entre les molécules. Nous terminerons cette première section en considérant l'approximation d'un gaz de dipôles libres. Ceci nous permettra d'établir la formule de Debye et de mettre en évidence sa relation avec la contribution intramoléculaire (contenant en particulier la contribution des points coincidents) de la fonction de corrélation de charge du système.

Dans la section 2.2, nous présentons une autre méthode pour exprimer la constante diélectrique du système. Au lieu d'appliquer un champ extérieur constant \mathbf{E}_0 sur le diélectrique, avec les problèmes de bords auxquels cette méthode conduit, nous placerons une sonde locale (une charge ponctuelle infinitésimale Q) dans le système. Comme ϵ est relié à l'écrantage du champ de cette charge, qui est indépendant de la forme du diélectrique, nous pourrions établir une formule entièrement microscopique pour ϵ et qui fera intervenir la fonction de corrélation charge-charge du système infini.

Nous montrerons dans la dernière section de ce chapitre comment, dans un cas particulier, les deux approches pourraient donner la même valeur de la constante diélectrique.

Rappelons que le système diélectrique considéré est composé d'un ensemble N molécules portant un moment dipolaire \mathbf{p}_i placées un volume V à la température T . Pour ne pas compliquer la notation, nous supposons que le moment dipolaire \mathbf{p}_i est permanent, que toutes les molécules sont identiques et qu'elles interagissent mutuellement suivant un potentiel à deux corps $v(i, j)$ contenant entre autres les interactions électriques entre les molécules.

2.1 Méthode du moment induit

a. Formule de Kirkwood

Une manière très naturelle de calculer la constante diélectrique d'une substance consiste à en placer un échantillon de forme ellipsoïdale dans un champ électrique initialement uniforme $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{e}}_0$ et à calculer la polarisation induite. On choisit une forme ellipsoïdale car ainsi le champ macroscopique \mathbf{E} est uniforme (cf. annexe B) dans tout l'échantillon, mais pas nécessairement colinéaire: $\mathbf{E} = E \hat{\mathbf{e}}$. La définition de la constante diélectrique montre en effet que ϵ s'obtient du moment dipolaire de l'échantillon $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}$ par la formule

$$(\epsilon - 1)\mathbf{E} = 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{E}). \quad (2.1)$$

On peut linéariser dans cette équation la fonction $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ car la constante diélectrique est reliée aux effets linéaires:

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{d}{dE} \mathbf{P}(\mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{e}}. \quad (2.2)$$

Utilisons ensuite la règle de dérivation des fonctions composées en considérant \mathbf{P} comme fonction de \mathbf{E}_0 :

$$\frac{d}{dE} \mathbf{P}(\mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{e}} = \frac{d}{dE_0} \mathbf{P}(\mathbf{E}_0) \cdot \hat{\mathbf{e}} \frac{dE_0}{dE}. \quad (2.3)$$

La polarisation du système est égale à la valeur moyenne du moment dipolaire induit total du système divisé par le volume car tous les champs sont uniformes dans le diélectrique.

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}_0) \cdot \hat{\mathbf{e}} = \frac{\langle \mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}} \rangle_{\mathbf{E}_0}}{V} \quad \text{où} \quad \mathbf{M} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \quad (2.4)$$

Calculons la réponse linéaire du système face à la perturbation du champ extérieur $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{e}}_0$. L'énergie du système s'écrit

$$U = U_0 - (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) E_0 \quad (2.5)$$

où $U_0 = \sum_{i < j=1}^N v(i, j)$ est la somme des énergies d'interaction entre les molécules. On trouve ainsi, par un argument standard en mécanique statistique, que la réponse du système est reliée aux fluctuations du moment dipolaire du système non perturbé:

$$\langle \mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}} \rangle_{\mathbf{E}_0} = \beta \langle (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \rangle_{(V)} E_0 + O(E_0^2) \quad (2.6)$$

Selon l'électrostatique macroscopique, le champ \mathbf{E}_0 induit une densité de charge superficielle sur le diélectrique, et celle-ci est responsable du fait que \mathbf{E} et \mathbf{P} dépendent de la forme de l'échantillon. Dans le calcul microscopique, ces effets sont pris en compte par le terme U_0 car celui-ci contient en particulier les interactions dipolaires entre les molécules. En combinant les résultats précédents, on obtient la formule générale suivante pour la constante diélectrique (*a priori* exacte si l'électrostatique macroscopique est compatible avec la description microscopique)

$$\epsilon = 1 + \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{4\pi\beta}{V} \frac{dE_0}{dE} \langle (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \rangle_{(V)} \quad (\text{Kirkwood}) \quad (2.7)$$

Cette formule est tout à fait générale et ne dépend pas des quelques hypothèses que nous avons faites pour simplifier la notation (molécules identiques, moments dipolaires permanents, etc...). Le terme $\frac{dE_0}{dE}(V)$ dépend de la forme de l'échantillon choisi (cf. annexe B) et l'électrostatique macroscopique donne¹:

$$\frac{dE_0}{dE} = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{E}_0 \parallel \text{plan d'une plaque infinie ou axe d'un cylindre infini} \\ \frac{\epsilon+2}{3} & \text{si } V = \text{une sphère} \\ \epsilon & \text{si } \mathbf{E}_0 - \text{plaque infinie} \\ \frac{\epsilon+1}{2} & \text{si } \mathbf{E}_0 - \text{cylindre infini} \end{cases} \quad (2.8)$$

Cette formule générale pour ϵ présente deux particularités étonnantes:

- Elle relie la constante diélectrique à une grandeur microscopique, les fluctuations du moment dipolaire, mais un terme d'origine macroscopique $\frac{dE_0}{dE}(V)$ est également présent!
- La constante diélectrique étant une grandeur intrinsèque à la substance considérée, il faut que les dépendances par rapport au volume des termes de droite de l'équation se compensent globalement afin de donner un résultat indépendant de la forme de V. Nous étudierons dans la section 3.6 ces compensations fascinantes dans le cadre d'un modèle simple de fluide dipolaire, en utilisant la diagrammatique de Mayer.

b. Fluctuations du moment dipolaire et fonctions de corrélations

Dans cette section, nous montrons que les fluctuations du moment dipolaire qui interviennent dans la formule de Kirkwood (2.7) peuvent être reliées à la fonction de Ursell $h_V(1, 2)$ du système ou alternativement à sa fonction de corrélation charge-charge $S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Rappelons que la fonction de distribution molécule-molécule est définie par (remarquer que l'on exclut les points coïncidents)

$$\rho_V(1, 2) = \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_i) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_j) \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_j) \right\rangle_{(V)}. \quad (2.9)$$

où les fonctions δ sont définies par $\int \delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_i) d\Omega(\mathbf{n}) = 1$. La fonction $\rho_V(1, 2)$ mesure la densité de probabilité jointe qu'il y ait une molécule en \mathbf{r}_1 orientée selon \mathbf{p}_1 et une autre molécule en \mathbf{r}_2 orientée selon \mathbf{p}_2 . Nous utiliserons également les deux fonctions associées

$$g_V(1, 2) = 1 + h_V(1, 2) = \frac{\rho_V(1, 2)}{\rho_V^{(1)}(1)\rho_V^{(1)}(2)} \quad (2.10)$$

où $h_V(1, 2)$ est la fonction de corrélation de paire, aussi dite fonction de Ursell. Noter que dans la limite thermodynamique la densité de molécules est $\int \rho^{(1)}(1) d\Omega(\mathbf{n}_1) = \rho$ (uniforme) et donc que $\rho^{(1)}(1) = \rho/(4\pi)$.

1. Remarque : dans le cas d'un système conducteur $E = 0$ et la formule de Kirkwood donne $\epsilon = \infty$ comme il se doit.

Fluctuations $\langle(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)\rangle$ en fonction de $h_V(1,2)$

Comme

$$\begin{aligned} \langle(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)\rangle_{(V)} &= \left\langle \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \right\rangle_{(V)} = p^2 \int_{V^2} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \int d\Omega(\mathbf{n}) d\Omega(\mathbf{n}') \times \\ &\times (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}' \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_i) \delta(\mathbf{n}' - \mathbf{n}_j) \right\rangle_{(V)}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

on obtient, en isolant la contribution des points coïncidents

$$\begin{aligned} \langle(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)\rangle_{(V)} &= \frac{Np^2}{3} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) + p^2 \int_{V^2} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \int d\Omega(\mathbf{n}) d\Omega(\mathbf{n}') \times \\ &\times (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}' \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \rho_V^{(1)}(1) \rho_V^{(1)}(2) [1 + h_V(1,2)]. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Les termes qui font intervenir les fonctions de densité à un point ne survivent pas à l'intégration par parité ($\rho(-\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)$) et donc

$$\langle(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)\rangle_{(V)} = \frac{Np^2}{3} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) + \rho^2 p^2 \iint_V \langle(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) h_V(1,2)\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (2.13)$$

où l'on a introduit la notation

$$\langle \dots \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = \frac{1}{(4\pi)^2} \int \dots d\Omega(\mathbf{n}_1) d\Omega(\mathbf{n}_2). \quad (2.14)$$

Fluctuations $\langle(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)\rangle$ en fonction de $S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

Comme

$$\begin{aligned} (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{2N} q_\alpha q_\beta (\mathbf{r}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{r}_\beta \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{2N} q_\alpha q_\beta (\mathbf{r}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{e}} - \mathbf{r}_\beta \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)^2 \quad \text{car } \sum_{\alpha=1}^{2N} q_\alpha = 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

on peut également écrire les fluctuations sous la forme

$$\langle(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)\rangle = -\frac{1}{2} \iint_V S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} - \mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{e}}_0|^2 d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Remarquons que l'on peut distinguer dans la fonction de corrélation charge-charge $S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ les corrélations entre charges appartenant à la même molécule (les corrélations *intramoléculaires*, qui contiennent en particulier la contribution des points coïncidents) des corrélations faisant intervenir les charges de deux molécules différentes (corrélations *intermoléculaires*):

$$S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{V, \text{intra.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + S_{V, \text{inter.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.17)$$

En définissant

$$y = \frac{4\pi\rho\beta p^2}{9}, \quad (2.18)$$

on peut écrire la formule de Kirkwood (2.7) sous la forme

$$\left\| \left(\epsilon - 1 \right) \frac{dE_0}{dE} (V) = \begin{cases} 3y(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) + 9y\rho \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) h_V(1,2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \\ 4\pi\beta \left(-\frac{1}{2} \right) \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} - \mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{e}}_0|^2 d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}. \end{cases} \quad (2.19) \right\|$$

c. Approximation de Debye et corrélations intramoléculaires

Regardons ce que donne la formule de Kirkwood dans la limite de basse densité ($\rho \rightarrow 0$). Dans cette limite, les interactions entre les molécules deviennent négligeables et l'on peut poser ainsi de manière cohérente

$$h_V(1,2) = 0 \quad (2.20)$$

$$S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{V,\text{intra.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.21)$$

et

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0, \quad \hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_0, \quad \frac{dE}{dE_0} = 1 \quad (2.22)$$

car ces relations sont justes au premiers ordre en ρ (les interactions entre molécules conduisent à des corrections qui sont d'ordre ρ^2 au moins). Comme la fonction de corrélation $S_{V,\text{intra.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est nulle dès que $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ est plus grand que la taille d'une molécule, nous pouvons permuter la limite $V \rightarrow \infty$ et les intégrales sur V :

$$\epsilon - 1 = \begin{cases} 3y \\ 4\pi\beta \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{1}{3} \int S_{V,\text{intra.}}(r) r^2 d^3\mathbf{r}. \end{cases} \quad (2.23)$$

Prenons comme cas particulier un modèle de molécules rigides composées de deux charges $\pm q$ séparées d'une distance fixe σ , La partie intramoléculaire de $S(r)$ s'écrit alors

$$S_{\text{intra.}}(r) \simeq 2\rho q^2 \left(\delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi\sigma^2} \delta(|\mathbf{r}| - \sigma) \right). \quad (2.24)$$

Le second moment de cette fonction étant $-2\rho q^2 \sigma^2 = -2\rho p^2$, on trouve bien que les deux lignes de l'équation (2.23) sont équivalentes. À basse densité, l'équation de Kirkwood donne donc le résultat approximatif

$$\boxed{\epsilon \simeq 1 + 3y \quad (\text{Debye})} \quad (2.25)$$

Signalons que cette relation simple entre les corrélations intramoléculaires et l'approximation de Debye est rarement mentionnée dans la littérature.

Remarque : Le modèle d'un gaz de dipôles libres, *i.e.* n'interagissant pas entre eux², n'est pas compatible avec la phénoménologie des diélectriques. En effet, dans un tel modèle, on a, au niveau macroscopique, l'identité $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$. Le champ extérieur \mathbf{E}_0 n'est donc pas atténué dans le diélectrique et ceci nous conduit à la valeur $\epsilon = 1$, contradictoire avec l'hypothèse de départ.

d. Formule du champ local

Nous établissons dans cette section une formule approximative pour la constante diélectrique en fonction d'un champ interne E_{local} au diélectrique. Le concept d'un champ local est très ancien (Lorentz l'a introduit en 1880), mais il n'a jusqu'à présent (à notre connaissance) jamais été utilisé dans le cadre d'un calcul de mécanique statistique précis.

La formule approximative que l'on va établir pour ϵ se base comme précédemment sur le calcul de la polarisation induite dans un échantillon diélectrique ellipsoïdal par un champ extérieur \mathbf{E}_0 . L'idée centrale de la construction consiste à calculer ce moment en isolant une molécule "test" \mathbf{p}_i du diélectrique:

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} \rangle_{\mathbf{E}_0} = \rho \bar{\mathbf{p}} \quad \text{où} \quad \bar{\mathbf{p}} = \langle \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} \rangle_{\mathbf{E}_0}. \quad (2.26)$$

Noter que l'on peut fixer dans cette moyenne la position de \mathbf{p}_i en un point \mathbf{r} quelconque à l'intérieur du diélectrique (mais suffisamment loin des bords) car la polarisation induite est uniforme.

Construction heuristique :

Présentons d'abord un calcul heuristique de $\bar{\mathbf{p}}$. Nous formaliserons ensuite la construction en partant des principes premiers de la mécanique statistique.

Le point central consiste à remarquer que le champ électrique qui agit sur la molécule test (et qui a tendance à aligner le moment dipolaire de cette molécule selon une certaine direction) n'est pas le champ extérieur \mathbf{E}_0 ni le champ macroscopique \mathbf{E} , mais le champ électrique local $\mathbf{E}_{\text{local}}$, parfois aussi appelé interne ou encore de Lorentz. Ce champ est la moyenne d'un champ fluctuant donné par la somme des champs électriques créés par toutes les *autres* molécules du diélectrique plus le champ extérieur \mathbf{E}_0 . Ce champ ne s'identifie pas au champ macroscopique \mathbf{E} car ce dernier est donné par \mathbf{E}_0 plus la moyenne de la somme des champs électriques de *toutes* les molécules du diélectrique. Notons que le champ $\mathbf{E}_{\text{local}}$ est colinéaire à \mathbf{E} et qu'il dépend de la forme de l'échantillon diélectrique. On peut alors calculer très simplement le dipôle moyen de la molécule test en terme du champ local. L'énergie de cette molécule dans le champ électrique $\mathbf{E}_{\text{local}}$ étant $u = -pE_{\text{local}} \cos \theta$ où θ est l'angle entre les vecteurs \mathbf{p} et $\mathbf{E}_{\text{local}}$, on a

$$\bar{p} = \frac{\int_0^\pi p \cos \theta e^{-\beta u(\theta)} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\beta u(\theta)} \sin \theta d\theta}. \quad (2.27)$$

Le calcul de cette intégrale montre que dans le régime linéaire d'intérêt (obtenu à la condition que $\beta p E_i \ll 1$)

$$\bar{\mathbf{p}} \simeq \frac{\beta p^2}{3} \mathbf{E}_{\text{local}}. \quad (2.28)$$

2. Noter la différence par rapport à la situation considérée précédemment, dans laquelle les dipôles interagissent mais où nous calculons la réponse du système à l'ordre le plus bas dans la densité.

Construction par la mécanique statistique :

Retrouvons maintenant l'expression (2.27) en partant des premiers principes de la mécanique statistique. Considérons, afin de garder des notations simples, un système de N molécules identiques interagissant suivant un potentiel à deux corps $v(i, j)$ et portant des moments dipolaires \mathbf{p}_i strictement localisés. Comme

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\mathbf{E}_0} \quad (2.29)$$

on obtient

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{N \int d\Omega(\mathbf{p}_1) \mathbf{p}_1 \int d\mathcal{Q} \dots dN e^{-\beta U}}{\int d^3\mathbf{r}_1 d\Omega(\mathbf{p}_1) \int d\mathcal{Q} \dots dN e^{-\beta U}} = \rho \bar{\mathbf{p}} \quad (2.30)$$

avec

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) d\mathcal{Q} \dots dN \mathbf{p}_1 e^{-\beta U}}{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) d\mathcal{Q} \dots dN e^{-\beta U}}, \quad (2.31)$$

où $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$, un point loin des bords de l'échantillon et U (déjà défini en (2.5)) vaut $U = U_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_0$. Séparons dans l'expression de l'énergie du système les termes concernant la molécule test (numéro 1) :

$$U = -\mathbf{p}_1 \cdot \left[\mathbf{E}_0 + \sum_{i=2}^N \mathbf{E}_{(i)}(\mathbf{r}) \right] + \sum_{j=2}^N v_{\text{non él.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j) - \sum_{j=2}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{E}_0 + \sum_{1 < i < j}^N v(i, j) \quad (2.32)$$

où $\mathbf{E}_{(i)}(\mathbf{r})$ est le champ électrique en \mathbf{r} créé par la molécule i et où l'on a séparé dans l'énergie d'interaction $v(1, j)$ la partie électrique $v_{\text{él.}}(1, j) = -\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{(j)}(\mathbf{r})$ d'une partie "non électrique" (que l'on suppose indépendante de l'orientations des dipôles) décrivant la répulsion à courte portée entre les molécules $v_{\text{non él.}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j)$. Nommons de la manière suivantes ces différents termes

$$U = -\mathbf{p}_1 \cdot \underbrace{[\mathbf{E}_0 + \mathcal{E}(\mathbf{r})]}_{\mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{j=2}^N v_{\text{non él.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j)}_{U_{\text{non él.}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} - \underbrace{\sum_{j=2}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{E}_0 + \sum_{1 < i < j}^N v(i, j)}_{U_{\text{autre}}(2, \dots, N)} \quad (2.33)$$

avec

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \sum_{i=2}^N \mathbf{E}_{(i)}(\mathbf{r}). \quad (\text{Noter que } \mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r}) \text{ ne fait pas intervenir le dipôle } \mathbf{p}_1.) \quad (2.34)$$

Ainsi

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) d\mathcal{Q} \dots dN \mathbf{p}_1 e^{-\beta U}}{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) d\mathcal{Q} \dots dN e^{-\beta U}} = \frac{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) \mathbf{p}_1 \langle e^{\beta \mathbf{p}_1 \cdot \mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})} \rangle_1^*}{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) \langle e^{\beta \mathbf{p}_1 \cdot \mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})} \rangle_1^*}. \quad (2.35)$$

où $\langle \dots \rangle_1^*$ est la moyenne d'équilibre sur toutes les configurations de $2, \dots, N$ calculée avec \mathbf{p}_1 et \mathbf{r}_1 fixés et le facteur de Boltzman $\exp[-\beta(U_{\text{non él.}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + U_{\text{autre}}(2, \dots, N))]$. Autrement dit, cette moyenne est calculée sur le système lorsqu'il est soumis à un champ extérieur \mathbf{E}_0 et que

l'on ne prend pas en compte l'interaction électrique entre la molécule 1 (fixée) et les autres. En ne gardant que le premier terme du développement en cumulants³ de $\langle \exp[\beta \mathbf{p}_1 \cdot \mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})] \rangle_1^*$, il vient

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) \mathbf{p}_1 e^{\beta \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})}}{\int d\Omega(\mathbf{p}_1) e^{\beta \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})}} \quad (2.36)$$

avec

$$\mathbf{E}_{\text{local}}(\mathbf{r}) = \langle \mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r}) \rangle_1^* = \mathbf{E}_0 + \langle \mathcal{E}(\mathbf{r}) \rangle_1^* . \quad (2.37)$$

La troncature du développement en cumulants revient à négliger les fluctuations du champ $\mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})$. On est alors ramené à la formule (2.27) du modèle heuristique. \square

En substituant les équations (2.26) et (2.28) dans (2.1), nous obtenons la formule approximative pour ϵ :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\rho\beta p^2}{3} \frac{dE_{\text{local}}}{dE} \quad (\text{Formule du champ local}) \quad (2.38)$$

Remarques :

- Cette formule est basée sur l'approximation qui consiste à négliger les fluctuations du champ local $\mathfrak{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})$. Malgré le fait que l'on doit calculer la polarisation induite dans le diélectrique au premier ordre en \mathbf{E}_0 , les termes que l'on a écartés dans le développement en cumulants contribuent à cette réponse linéaire.
- Le champ local moyen $\mathbf{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})$ et le champ macroscopique \mathbf{E} dépendent tous deux de la forme de l'échantillon mais cette dépendance devrait⁴ disparaître lorsqu'on calcule leur rapport.
- Si l'on suppose que les interactions "non électriques" entre les molécules ne dépendent pas de l'orientation de leur dipôles, alors *le champ $\mathbf{E}_{\text{local}}(\mathbf{r})$ ne dépend pas de l'orientation de \mathbf{p}_1* . Il est influencé en revanche par les interactions non électrique entre la molécule test et les autres: effet de volume exclu, etc...

e. Approximations semi-macroscopiques pour ϵ

Le champ $\mathbf{E}_{\text{local}}$ qui apparaît dans la formule (2.38) pour la constante diélectrique dépend de la loi d'interaction microscopique entre les molécules. L'électrostatique macroscopique ne prenant en compte que l'interaction dipolaire, elle ne permet pas de calculer ce champ exactement, mais on peut espérer qu'elle nous en donne une bonne approximation. On trouve dans la littérature deux formules basées sur de telles considérations: la formule de Clausius-Mosotti et celle de Onsager.

Formule de Clausius-Mosotti-Debye

L'approximation de Clausius-Mosotti consiste à calculer le champ local défini en (2.37) en négligeant la contribution à ce champ due aux molécules qui se trouvent dans une sphère (imaginaire) de rayon R autour de la molécule test et à calculer le champ électrique moyen dû aux autres

3. Développement en cumulants : $\langle \exp[f] \rangle = \exp[\langle f \rangle + \frac{1}{2} (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2) + \dots]$

4. La formule du champ local étant approximative, il est possible que les effets de géométrie ne se compensent pas exactement.

molécules par l'électrostatique macroscopique. Dans cette approximation, on considère donc que le vecteur de polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ est uniforme dans tout le diélectrique et qu'il est donné par la réponse du système au champ extérieur \mathbf{E}_0 , sans déviation de lignes de champ dû à la présence d'une cavité.

Le champ local est donné, dans cette approximation, par le champ dû à une charge superficielle $\sigma_R(\theta) = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}$ (eq. 1.11) sur la sphère imaginaire et par une densité de charge $\sigma_{\partial V}(\theta, \phi)$ sur la surface extérieure du diélectrique. Le champ \mathbf{E}_0 ajouté au champ produit par la charge surfacique $\sigma_{\partial V}(\theta, \phi)$ donne le champ macroscopique \mathbf{E} . Le champ électrique créé par la distribution de charges $\sigma_R(\theta)$ est donnée par

$$\mathbf{E}_{\text{sph.}} = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{P} = -\frac{\epsilon - 1}{3}\mathbf{E}. \quad (2.39)$$

Le champ interne vaut donc dans cette approximation

$$\mathbf{E}_{\text{local}} \simeq \mathbf{E} + \mathbf{E}_{\text{sph.}} = \frac{\epsilon + 2}{3}\mathbf{E}. \quad (2.40)$$

En utilisant cette approximation dans la formule du champ local (2.38), on obtient

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = y \quad (\text{Clausius-Mosotti-Debye})} \quad (2.41)$$

Pour mémoire, les approximations introduites par arriver à ce résultat sont les suivantes:

- Négliger les fluctuations du champ local (théorie de champ moyen)
- Négliger complètement la contribution au champ local dues aux molécules se trouvant à une distance inférieure à R^5 de la molécule test.
- Supposer que les molécules portent un moment dipolaire p strictement localisé et que les interactions non dipolaires entre la molécules ne dépendent pas de l'orientation des dipôles.

Remarque : La formule de Clausius-Mosotti ne dépend pas de R , aussi on peut considérer que R tend vers le rayon σ de la molécule test. On évite ainsi d'ignorer sans raison la contribution au champ local des molécules dans la sphère de rayon R (car aucune molécule ne peut pénétrer dans la région occupée par la molécule test), mais il n'est alors clairement plus justifié d'utiliser le vecteur de polarisation \mathbf{P} uniforme tel que calculé sans introduire de cavité dans le diélectrique. Onsager a opté pour cette seconde approche : au lieu de négliger la contribution au champ local des molécules qui sont proches de la molécule test (et à calculer la contribution due aux autres avec une excellente approximation car l'utilisation de l'électrostatique macroscopique est justifiée si R est grand), il introduit l'approximation d'utiliser l'électrostatique macroscopique sur une échelle moléculaire, avec une cavité réelle dans le diélectrique de la taille de la molécule test.

Formule de Onsager

Supposons être en présence d'un système diélectrique composé de molécules sphériques de rayon σ (la formule finale dépendra de la forme des molécules). Dans l'approximation de Onsager, nous calculons le champ local $\langle \mathcal{E}(\mathbf{r}) \rangle_1^*$ en utilisant l'électrostatique macroscopique et en considérant que les lignes du champ macroscopique \mathbf{E} sont perturbée par la présence d'une cavité réelle de rayon

5. Il semble que si l'on néglige les interactions lorsque les molécules sont en dehors d'un cube de côté L , on obtient la même formule [10, exercice 4.32].

σ . Le champ dans cette cavité s'obtient alors du champ \mathbf{E} présent loin de la cavité par la formule (B.10)

$$\mathbf{E}_{\text{local}} \simeq \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{E}, \quad (2.42)$$

pour le champ local. La constante diélectrique est alors donnée par

$$\boxed{\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = y \quad (\text{Onsager})} \quad (2.43)$$

On peut penser que la formule de Onsager donne une meilleure approximation pour ϵ car elle prend mieux en compte en quelque sorte les interactions à courte distance entre les molécules du diélectrique par ce calcul de la déviation des lignes de champ.

Remarque : Dans la littérature, la formule de Onsager est toujours présentée (à notre connaissance) en insistant sur le fait que le dipôle de la molécule test polarise le diélectrique. Si l'on se base sur le raisonnement intuitif présenté dans la section précédente, il est vrai qu'il semble raisonnable de prendre en compte cet effet de polarisation supplémentaire, mais la démonstration précise de la formule du champ local montre toutefois que *cet effet a déjà été pris en compte* : il faut calculer le champ local sur un système dans lequel il n'y a pas d'interaction électriques entre la molécule test et les autres. Dans le cas de molécule de polarisabilité nulle, le champ électrique créé par la charge induite dans le diélectrique associée à cet effet de polarisation supplémentaire est toujours parallèle à l'orientation du dipôle de la molécule test et ne modifie donc pas la formule finale (2.43) que l'on obtient. Dans le cas de molécules polarisables, la prise en compte de cet effet de polarisation supplémentaire modifie en revanche le résultat.

f. Termes correctifs aux formules de Clausius-Mosotti et de Onsager

Transformons la formule de Kirkwood (2.7) en appliquant successivement le champ \mathbf{E}_0 selon les trois axes principaux de l'ellipsoïde V . On a alors à chaque fois $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_0$ et si l'on somme les trois équations obtenues, on trouve (cf. annexe B pour le facteur $\frac{dE_0}{dE}$)

$$\frac{\epsilon - 1}{3} \left[\frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_a} + \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_b} + \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_c} \right] = T_V \quad (2.44)$$

où

$$T_V = \begin{cases} y + \rho \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 h_V(1, 2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \\ 4\pi\beta \left(-\frac{1}{6} \right) \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}. \end{cases} \quad (2.45)$$

Pour quelques formes simples, on obtient

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = T_V \quad \text{si } V = \text{sphère} \quad (2.46)$$

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = T_V \quad \text{si } V = \text{plaque infinie} \quad (2.47)$$

$$\frac{2(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{3(\epsilon + 1)} = T_V \quad \text{si } V = \text{cylindre infini} \quad (2.48)$$

Il se trouve que les équations de Kirkwood écrites dans le cas de la sphère (2.46) et dans le cas de la plaque infinie (2.47) donnent exactement la contribution à la constante diélectrique qui manque dans les formules de Clausius-Mosotti et d'Onsager.

Remarque : le terme $\langle \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 h_V(1, 2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2}$ s'interprète comme les corrélations angulaires entre les dipôles. Il peut être tentant de dire que l'approximation semi-macroscopique de Clausius-Mosotti ou de Onsager revient en quelque sorte à négliger ces corrélations angulaires, mais une telle affirmation serait abusive car le terme de gauche de l'équation (2.44) dépend de la géométrie.

2.2 Méthode de la sonde locale

La formule de Kirkwood pour la constante diélectrique a le défaut de mélanger des grandeurs macroscopiques et microscopiques et de faire intervenir implicitement la géométrie. Dans cette section, nous allons prouver une formule *entièrement* microscopique pour ϵ et qui de plus ne fait pas intervenir des compensations "miraculeuses" d'effets géométriques.

Fixons une charge ponctuelle extérieure infinitésimale Q en un point à l'intérieur d'un diélectrique. En plaçant l'origine à ce point, le potentiel créé par cette charge s'écrit

$$\phi^{\text{ext.}}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r}. \quad (2.49)$$

Ce potentiel induit des charges dans le diélectrique selon la formule (1.25):

$$\rho_V^{\text{ind.}}(\mathbf{r}) = -\beta \int_V S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi^{\text{ext.}}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.50)$$

et le potentiel électrique au point \mathbf{r} vaut

$$\phi_V(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} + \int_V \frac{\rho_V^{\text{ind.}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.51)$$

Selon l'électrostatique macroscopique (formules (1.10) et (1.11)), la charge induite est concentrée vers la charge Q et sur les bords du diélectrique (fig. 1).

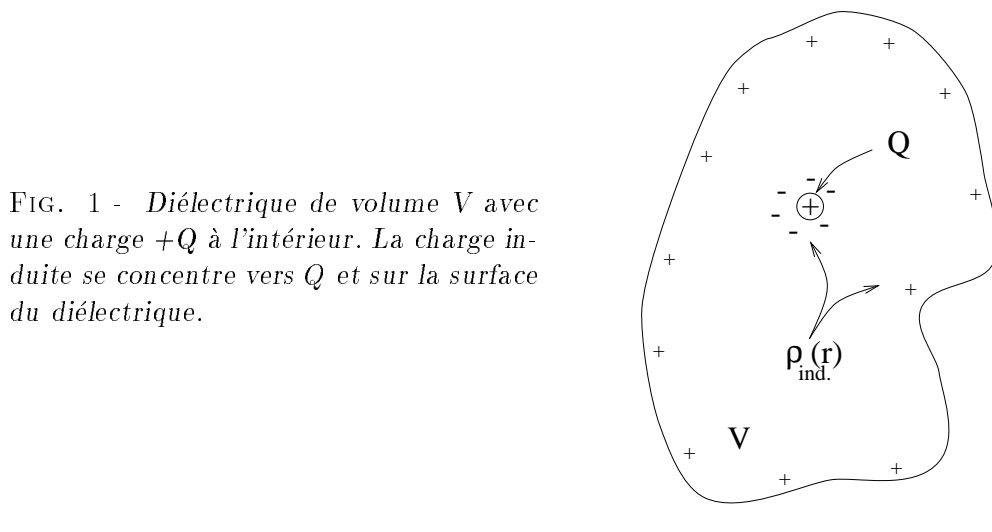


FIG. 1 - Diélectrique de volume V avec une charge $+Q$ à l'intérieur. La charge induite se concentre vers Q et sur la surface du diélectrique.

Comme la constante diélectrique est donnée par

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} r \phi_V(\mathbf{r}) = \frac{Q}{\epsilon}, \quad (2.52)$$

commençons par calculer

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \phi_V(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} + \lim_{V \rightarrow \infty} \int_V \frac{\rho_V^{\text{ind.}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.53)$$

Pour un point \mathbf{r} à distance finie de Q , la charge induite sur la surface du diélectrique (une fraction de Q) donne une contribution au potentiel qui est de l'ordre de Q/R , où R est la distance entre Q et les bords du diélectrique. Cette contribution disparaît donc dans la limite d'un volume infini ($R \rightarrow \infty$) et l'on peut permuter les limites de sorte que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \phi_V(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} + \int \frac{\rho^{\text{ind.}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (2.54)$$

où

$$\rho^{\text{ind.}}(\mathbf{r}) = -\beta \lim_{V \rightarrow \infty} \int_V S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi^{\text{ext.}}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.55)$$

On s'attend à ce que la fonction de corrélation $S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ne diffère de la fonction de corrélation charge-charge du système infini que lorsque \mathbf{r} et/ou \mathbf{r}' est près des bords du diélectrique. Dans notre cas le point \mathbf{r} est toujours loin des bords et la contribution à $\rho^{\text{ind.}}(\mathbf{r})$ de la région où \mathbf{r}' est près du bord devient de plus en plus petite lorsque le volume augmente⁶. On peut donc à nouveau permuter la limite $V \rightarrow \infty$ et l'intégrale:

$$\rho^{\text{ind.}}(\mathbf{r}) = -\beta \int \underbrace{\lim_{V \rightarrow \infty} S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}_{S(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \phi^{\text{ext.}}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.56)$$

Par le théorème de convolution pour les transformées de Fourier, on a

$$\tilde{\rho}(\mathbf{k}) = -\lim_{k \rightarrow 0} \beta \tilde{S}(\mathbf{k}) \tilde{\phi}^{\text{ext.}}(\mathbf{k}). \quad (2.57)$$

La transformée de Fourier du potentiel (2.49) étant (au sens des distributions)

$$\tilde{\phi}^{\text{ext.}}(\mathbf{k}) = Q \frac{4\pi}{k^2}, \quad (2.58)$$

l'équation (2.51) devient

$$\tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \left(Q + \rho^{\text{ind.}}(\mathbf{k}) \right) = \frac{4\pi}{k^2} \left(Q - 4\pi\beta Q \frac{\tilde{S}(\mathbf{k})}{k^2} \right). \quad (2.59)$$

L'équivalent en transformée de Fourier de l'équation (2.52) s'écrit

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \frac{Q}{\epsilon} \frac{4\pi}{k^2}. \quad (2.60)$$

6. Cette région a un volume proportionnel à R^2 et $S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ décroît au minimum comme R^{-3} vu que les corrélations entre molécules proviennent du potentiel dipolaire. Cette contribution tend donc bien vers zéro lorsque $r \rightarrow \infty$.

On en déduit ainsi que la constante diélectrique est donnée par la formule

$$\epsilon^{-1} = 1 - 4\pi\beta \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{\tilde{S}(\mathbf{k})}{k^2}, \quad (2.61)$$

ou encore

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta\tilde{S}_2 \quad (\text{formule fondamentale pour } \epsilon)} \quad (2.62)$$

où

$$\boxed{\tilde{S}_2 = \text{coefficient en } k^2 \text{ de } \tilde{S}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{6} \int S(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 d^3\mathbf{r}} \quad (2.63)$$

est le second moment de la fonction de corrélation charge-charge du système infini

Remarquons que le développement de Taylor autour de $\mathbf{k} = 0$ de $\tilde{S}(\mathbf{k})$ a la forme suivante par suite de l'invariance sous les rotations de cette fonction et de sa décroissance suffisamment rapide:

$$\tilde{S}(\mathbf{k}) = \tilde{S}(0) + \tilde{S}_2 |\mathbf{k}|^2 + O(|\mathbf{k}|^4). \quad (2.64)$$

La constante diélectrique étant finie, le coefficient $\tilde{S}(\mathbf{k} = 0) = \int S(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ doit forcément être nul quelque soit le système diélectrique considéré. Cette condition correspond à la propriété physique d'écran parfait interne pour les charges des molécules et nous monterons dans le chapitre suivant, sur un modèle de fluide dipolaire, que cette propriété est bien satisfaite.

L'existence de ϵ implique également que le second moment de la fonction de corrélation charge-charge est fini. $S(\mathbf{r})$ doit par conséquent décroître plus vite que r^{-5} à grande distance (une décroissance oscillante plus lente est toutefois aussi envisageable).

Le résultat (2.62) est la formule fondamentale que nous cherchions. Elle exprime la constante diélectrique en fonction de la structure interne du système sans faire intervenir des termes d'origine macroscopique, ni des compensations miraculeuses d'effets géométriques.

2.3 Equivalence entre l'approche de Kirkwood et celle de la sonde locale

Indiquons comment la formule de Kirkwood (2.19)

$$(\epsilon - 1) \frac{dE}{dE_0}(V) = 4\pi\beta \left(-\frac{1}{2}\right) \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint S_V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} - \mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{e}}_0|^2 d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (2.65)$$

pourrait se réduire à la formule fondamentale (2.62)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta \int S(r) \mathbf{r}^2 d^3\mathbf{r} \quad (2.66)$$

donnent la même valeur pour ϵ dans le cas d'un diélectrique de la forme d'une plaque infinie d'épaisseur $2L$ et lorsque l'on applique le champ extérieur perpendiculairement à cette plaque.

Nous reviendrons sur le problème du choix de la forme du diélectrique dans la section 3.6. Pour une plaque infinie, avec $\hat{\mathbf{e}}_0 = \hat{\mathbf{e}}$ perpendiculaire à la plaque

$$\frac{dE}{dE_0} = \frac{1}{\epsilon} \quad (2.67)$$

et l'équation de Kirkwood (2.7) devient

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle M_z^2 \rangle_{(V)}}{V} \quad (2.68)$$

où nous avons défini l'axe des z comme pointant dans la direction de $\hat{\mathbf{e}}_0$. En utilisant le résultat (2.16), on obtient

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{2} \right) \int_V \left[\iint_{-\infty}^{\infty} dx' dy' \int_{-L}^{+L} S_L(x - x', y - y', z, z') |z - z'|^2 dz' \right] d^3\mathbf{r}. \quad (2.69)$$

Cette équation est un peu ambiguë car le volume d'une plaque infinie est infini. Il faut l'interpréter comme signifiant que l'on intègre sur une ellipsoïde de demi-grands axes a, b, L et l'on prend successivement les limites $a \rightarrow \infty$ (cylindre infini), $b \rightarrow \infty$ (plaque infinie) et finalement $L \rightarrow \infty$. En admettant que l'on peut permuter les limites, il vient

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta \left(-\frac{1}{2} \right) \underbrace{\int S(x - x', y - y', z - z') |z - z'|^2 dx' dy' dz'}_{\frac{1}{3} \int S(\mathbf{r}) r^2 d^3\mathbf{r}} \quad (2.70)$$

La formule de Kirkwood semble donc bien équivalente à la formule fondamentale (2.62) dans le cas d'un diélectrique de la forme d'une plaque infinie. Cependant, une justification rigoureuse de cette équivalence exige un contrôle détaillé des contributions des bords. Nous reviendrons sur cette problématique dans la section 3.6

Remarque : Il est évident que l'on ne peut pas permuter dans le cas général la limite $V \rightarrow \infty$ et les intégrales sur V dans l'équation de Kirkwood (2.19) car ceci conduirait à des valeurs contradictoires pour ϵ . On pourrait penser un peu rapidement obtenir une formule reliant ϵ à la fonction de Ursell du système infini en exprimant le second moment de la fonction de corrélation charge-charge de l'équation fondamentale en fonction de $h(1, 2)$ par un calcul identique à celui de la page 12. Nous aurions ainsi

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \stackrel{\text{FAUX!}}{=} 3y \left(1 + 3\rho \int \langle \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 h(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \right) \quad (2.71)$$

Ceci n'est toutefois pas correct, car les opérations faites à la page 12 ne peuvent être réalisées que lorsque les deux intégrales sur \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 sont présentes. D'après la littérature, la bonne formule serait la suivante:

$$\boxed{\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = y \left(1 + \rho \int \langle \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 h(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \right)} \quad (\text{Kirkwood}) \quad (2.72)$$

Malheureusement les preuves de cette formule ne sont pas toujours correctes. Kirkwood [17] et Fröhlich [7] par exemple justifient ce résultat en considérant un échantillon diélectrique sphérique plongé dans un milieu de même constante diélectrique. Le terme qui apparaît alors dans le membre de gauche de l'équation de Kirkwood (2.19) est $(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)/9\epsilon$ et ces auteurs affirment que l'on peut alors permuter la limite $V \rightarrow \infty$ et les intégrales "car le système est plongé dans un milieu de même constante diélectrique et qu'il n'y a donc plus d'effets de bords". Il est clair toutefois que l'on pourrait obtenir par le même raisonnement une infinité de formules différentes: il suffit de considérer des volumes de forme ellipsoïdale au lieu de sphérique.

D'autres démonstrations de la formule de Kirkwood (2.72) (par exemple Høye et Stell [12, 13] ou Friedman [8]) ne souffrent pas de ce problème mais elle sont malheureusement relativement compliquées et n'expliquent pas comment les effets de bords contribuent à l'expression

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) h_V(1, 2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (2.73)$$

pour finalement se compenser avec le terme $\frac{dE}{dE_0}$. Afin de mieux comprendre ce phénomène curieux, nous étudierons dans le chapitre suivant un modèle classique de fluide dipolaire et nous montrerons comment ces compensations ont lieu aux plus bas ordres dans la densité.

Chapitre 3

Etude d'un modèle simple de fluide dipolaire

Dans ce chapitre, nous étudions par la mécanique statistique classique d'équilibre un modèle simple de fluide dipolaire, afin de mieux comprendre les points subtils soulevés par l'approche microscopique de la constante diélectrique présentée dans le chapitre précédent.

Sommaire

3.1	Définition du modèle	24
3.2	Décroissance des corrélations à grande distance	26
a.	Fonction de Ursell molécule-molécule	27
b.	Fonction de corrélation atome-atome	29
c.	Fonction de corrélation charge-charge	31
d.	Forme asymptotique du potentiel écranté d'une charge ext. ponctuelle Q	33
3.3	Fonction de corrélation charge-charge	34
3.4	Fonction de Ursell dans l'approximation "somme des chaînes"	36
3.5	Constante diélectrique	38
3.6	Etude des effets de bord	40

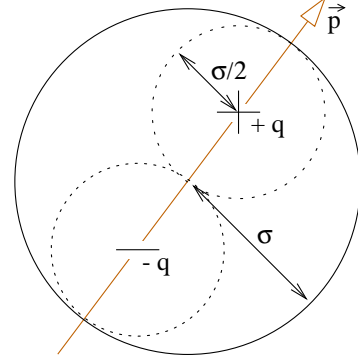
3.1 Définition du modèle

Nous supposons être en présence d'un fluide diélectrique composé de N molécules diatomiques polaires, mais non polarisables, placées dans un volume V à la température T . Nous modélisons les molécules par des sphères dures de rayon σ comprenant deux atomes, des sphères dures de rayon $\sigma/2$, portant en leur centre une charge électrique $\pm q$ (figure 2). Les molécules portent donc un moment dipolaire permanent $\mathbf{p} = p\mathbf{n}$ d'orientation quelconque et de module constant $p = q\sigma$. Parmi les interactions multipolaires entre les molécules, nous ne gardons que l'interaction dipolaire, car un tel modèle est suffisant pour étudier la relation entre la structure microscopique du système et sa phénoménologie. Les molécules de notre modèle interagissent donc suivant le potentiel à deux corps

$$v(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j) = \begin{cases} (\mathbf{p}_i \cdot \nabla_i)(\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} & \text{si } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > 2\sigma \\ \infty & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.1)$$

Remarquons que le fait de négliger les interactions multipolaires d'ordre supérieur à 2 rend notre modèle équivalent du point de vue des ses propriétés diélectriques à un système de molécules portant des moments dipolaires strictement localisés.

FIG. 2 - *Modèle d'une molécule diatomique polaire.*



Les paramètres du modèle sont au nombre de trois: le volume V , la densité $\rho = N/V$ et la température inverse $\beta = 1/(k_B T)$. Les quantités d'excès (non idéales) du modèle peuvent s'écrire en fonction des deux paramètres indépendants sans dimension suivants:

- $\eta = \rho \sigma^3$: Ce paramètre, qui est proportionnel au pourcentage du volume occupé par les molécules, mesure bien entendu la densité du système.
- $\gamma = \frac{\beta p^2}{\sigma^3}$: Ce paramètre compare l'énergie d'interaction dipolaire maximale (deux molécules au contact) à l'énergie thermique. Le système sera faiblement couplé si ce paramètre est petit, à haute température par exemple.

On admettra que la limite thermodynamique est bien définie. Le potentiel dipolaire est à la limite de l'intégrabilité à grande distance, mais l'intégration sur les orientations des dipôles annule les contributions dangereuses logarithmiquement divergentes.

Nous limiterons notre étude au cas $\eta \ll 1$: le système se trouve dans une phase gazeuse que nous admettrons être homogène et non polarisée spontanément. Nous utiliserons la diagrammatique de Mayer pour étudier les fonctions de corrélations de notre modèle ordre par ordre en densité. Nous supposerons ensuite que le système est également faiblement couplé ($\gamma \ll 1$), ce qui nous permettra de développer la constante diélectrique en fonction des deux paramètres indépendants du problème

$$\epsilon = 1 + \sum_{n,m=1}^{\infty} c_{nm} \eta^n \gamma^m. \quad (3.2)$$

Notation : Pour alléger l'écriture, nous abrègerons fréquemment les variables associées à la i^e molécule \mathbf{r}_i et \mathbf{p}_i par i . Nous noterons une moyenne sur l'orientation du dipôle de la molécule:

$$\langle \dots \rangle_{\mathbf{n}_1} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \dots \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1. \quad (3.3)$$

Nous définissons

$$D(1, 2) = \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) \quad (3.4)$$

de sorte que le potentiel dipolaire s'écrit simplement

$$v_{\text{dip.}}(1, 2) = -\frac{p^2}{r^3}D(1, 2). \quad (3.5)$$

3.2 Décroissance des corrélations à grande distance

Nous étudions dans cette section la décroissance à grande distance des fonctions de corrélations du système dans la limite thermodynamique. Le principal intérêt de cette étude, outre qu'elle permet de mieux comprendre la structure de notre modèle de fluide diélectrique, est qu'elle donne accès aux termes correctifs au comportement asymptotique du potentiel $Q/\epsilon r$ créé par une charge infinitésimale Q placée dans un diélectrique.

Remarques préliminaires

Développement diagrammatique de la fonction de Ursell

La fonction de distribution à deux corps $\rho_V(1, 2)$ et de la fonction de Ursell $h_V(1, 2)$ associée, déjà définies en (2.9) et en (2.10), vont jouer un rôle majeur dans l'étude qui va suivre. La diagrammatique de Mayer fournit le développement suivant de la fonction $h_V(1, 2)$ en série de puissances de la densité:

$$\begin{aligned} h_V(1, 2) &= \text{diagramme 1} + \text{diagramme 2} + \text{diagramme 3} + \dots \\ &= \sum \left\{ \begin{array}{l} \text{graphes connexes irréductibles}^1 \text{ topologiquement différents avec 2} \\ \text{cercles blancs numérotés 1 et 2, des points noirs } \rho^{(1)}, \text{ reliés entre} \\ \text{eux par au plus un lien de Mayer } f(i, j) = e^{-\beta v(i, j)} - 1 \end{array} \right\} \quad (3.6) \end{aligned}$$

Nous employons pour la diagrammatique la même notation que celle du livre de MacDonald et Hansen [11]. Rappelons simplement qu'on associe aux points noirs un poids statistique $\rho_V^{(1)}(\mathbf{r}_i)$ et une intégration sur toutes les variables de la molécule, dans notre cas sa position \mathbf{r}_i (parcourant le volume V) et l'orientation de son dipôle \mathbf{p}_i . Quand on passe au système infini, il suffit d'intégrer les position des points noirs sur tout l'espace (les graphes résultants sont bien convergents) et on obtient ainsi le développement diagrammatique des fonctions de corrélation du système infini notées sans indice V :

$$h(1, 2) = \lim_{V \rightarrow \infty} h_V(1, 2), \quad S(1, 2) = \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(1, 2), \text{ etc...} \quad (3.7)$$

Ces fonctions sont invariantes par translation et rotation.

Effet de volume exclu

Quand on linéarise les liens de Mayer $f(1, 2) = e^{-\beta v(1, 2)} - 1$ (par exemple si l'on s'intéresse au comportement de f pour $r \rightarrow \infty$ ou que $\gamma \ll 1$), on trouve, étant donné la forme du potentiel d'interaction $v(1, 2)$ (3.1) de notre modèle

$$f(1, 2) = f_{\text{exl.}}(1, 2) + f_{\text{dip.}}(1, 2) \quad (3.8)$$

1. Un graphe irréductible est un graphe sans point d'articulation. Un point d'articulation est un point tel que si on l'efface (ainsi que les liens qui y mènent) le graphe se scinde en plusieurs parties dont une au moins constituée de points *noirs* uniquement.

avec

$$f_{\text{dip.}}(1, 2) = \begin{cases} -\beta v_{\text{dip.}}(1, 2) + O(\gamma^2) & \text{si } r > 2\sigma \\ 0 & \text{si } r \leq 2\sigma. \end{cases} \quad (3.9)$$

et

$$f_{\text{exl.}}(1, 2) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > 2\sigma \\ -1 & \text{si } r \leq 2\sigma \end{cases} \quad (3.10)$$

Lorsque l'on substitue dans le développement (3.6) cette décomposition des liens f en une partie dipolaire et en une partie due à l'effet de volume exclu, on obtient des graphes purement dipolaires, des graphes purement de type volume exclu et d'autres mélangeant ces deux contributions. Noter que les liens dipolaires obtenus sont alors coupés à courte distance ($r \leq 2\sigma$).

Dans l'étude qui va suivre de la décroissance des corrélations à grande distance, nous ne considéreront que les graphes purement dipolaires. On s'attend en effet à ce que les graphes "mixtes", dont les décroissances lentes proviennent des interactions dipolaires, ne modifient pas qualitativement les résultats. Dans une étude plus approfondie, il faudra étudier la contribution de ces graphes mixtes en détails, en particulier dans le cas de la fonction de corrélation de charge $S(r)$ (section c.) qui fait intervenir des compensations pour les graphes purement dipolaires qui n'ont peut-être pas lieu dans la classe des graphes mixtes.

a. Fonction de Ursell molécule-molécule

À grande distance, la décroissance du premier graphe de la série (3.6) est, en posant $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$,

$$\bigcirc_1 \xrightarrow{f(1,2)} \bigcirc_2 \sim \frac{c(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)}{r^3}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (3.11)$$

le coefficient $c(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$ étant donné par

$$c(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = -\beta(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})). \quad (3.12)$$

Les graphes suivants possèdent tous des points noirs et donc des intégrations sur les positions et les orientations des ces molécules "intermédiaires". A grande distance, on s'attend à ce que ces graphes ne décroissent pas plus lentement que la plus lente des liaisons qui s'y trouve². En admettant que la somme des coefficients $c_{[\text{graphe}]}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$ associé à chaque graphe est finie, nous arrivons à la conclusion que

|| *La fonction de corrélation $h(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r})$ décroît comme r^{-3} à grande distance.*

Fonction de Ursell moyennée sur les orientations

Étudions la décroissance de la fonction $h(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r})$ moyennée sur les orientations des dipôles. Comme le système infini est invariant sous les rotations, cette fonction ne dépend que du module de \mathbf{r} et s'écrit

$$\bar{h}(r) = \langle h(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2}. \quad (3.13)$$

² Ceci n'est pas évident car la convolution de deux liens en r^{-3} décroît *a priori* comme $\ln(r)/r^3$ à grande distance. Nous n'avons pas ce problème avec des liens dipolaires grâce à la dépendance angulaire particulière du potentiel (cf. sommation des chaînes, section 3.4)

Considérons d'abord la décroissance du premier graphe de la série (3.6) lorsque qu'on le moyenne sur l'orientation des vecteurs \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 . A grande distance, on peut développer le lien f

$$f(1,2) = e^{-\beta v(1,2)} - 1 \simeq -\beta v(1,2) + \frac{1}{2}\beta^2 v(1,2)^2 + \dots \quad r \rightarrow \infty, \quad (3.14)$$

ce que nous écrivons graphiquement sous la forme

$$\textcircled{1} \xrightarrow{f(1,2)} \textcircled{2} = \textcircled{1} \xrightarrow{-\beta v(1,2)} \textcircled{2} + \frac{1}{2!} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} + \frac{1}{3!} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} + \dots \quad r \rightarrow \infty \quad (3.15)$$

Tous les graphes de cette série avec un nombre impair de liens donnent un résultat nul lorsqu'on les moyenne sur \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 car le potentiel dipolaire est impair dans l'orientation des dipôles. A grande distance, le graphe $\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2}$ donne la contribution en r^{-6} suivante à la fonction $\bar{h}(r)$

$$\frac{1}{2}\beta^2 \frac{1}{r^6} \left\langle \left(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{p}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) \right)^2 \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.16)$$

Le résultat du calcul des moyennes sur les orientations des vecteurs \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 sont

$$\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2)^2 \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = 1/3 \quad (3.17)$$

$$\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 (\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = 1/9 \quad (3.18)$$

$$\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = 1/9. \quad (3.19)$$

Le premier graphe de la série (3.6) se comporte donc comme

$$\textcircled{1} \xrightarrow{f(1,2)} \textcircled{2} \sim \frac{c(r)}{r^6} \quad \text{avec} \quad c(r) = \frac{2}{9}\beta^2 p^4, \quad r \rightarrow \infty. \quad (3.20)$$

Etudions maintenant la décroissance à grande distance des autres graphes du développement (3.6) moyenné sur les orientations des dipôles \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 . Remplaçons dans ces graphes tous les liens f par un ou plusieurs liens dipolaires selon le développement (3.15) (nous supposons pour ceci que le système est faiblement couplé: $\gamma \ll 1$). Les graphes pour lesquels un nombre impair de liens dipolaires aboutit à l'un des points blancs sont nuls par parité lorsqu'on les moyenne sur les orientations de \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 . Il ne reste donc que les graphes pour lesquels un nombre *pairs* de liens aboutit aux points blancs. Considérons le point noir où arrivent les n liens qui partent du point blanc 1 (n pair). Pour que la moyenne sur l'orientation du dipôle de la molécule associée à ce point noir ne soit pas nulle par parité, il faut que le nombre de lien dipolaires total qui y arrivent soit pair. Étant donné que n est pair, le nombre m de liens qui mènent au prochain³ point noirs (ou au point blanc 2) doit également être pair. On trouve ainsi par récurrence que tous les points des graphes doivent être reliés par un nombre pair de liens. Comme un double lien dipolaire décroît comme r^{-6} , ceci suggère fortement que, lorsque les deux paramètres η et γ sont petits,

|| La fonction $\bar{h}(r)$ décroît comme r^{-6} lorsque $r \rightarrow \infty$.

3. Si ces m liens ne conduisent pas tous au même point, le prochain point noir est défini comme étant celui (éventuellement le point blanc 2) où ces différentes "branches" se rejoignent. Une liaison entre deux points qui contient n "branches" décroît comme r^{-3n} lorsque la distance entre ces deux points augmente.

b. Fonction de corrélation atome-atome

La fonction de densité atome-atome (ou site-site) à deux points $\rho(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2)$ mesure la probabilité jointe qu'il y ait un atome α en \mathbf{r}_1 et un atome β en \mathbf{r}_2 . On peut distinguer dans cette fonction les corrélations entre atomes appartenant à la même molécule et celles provenant de corrélation entre molécules différentes. La distance entre deux atomes de la même molécule dans notre modèle étant toujours σ , les corrélations intramoléculaires donnent une contribution $(1 - \delta_{\alpha\beta})\frac{1}{4\pi\sigma^2}\delta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Les corrélations intermoléculaires sont données par la formule

$$\rho_{\text{inter.}}(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2) = \int \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{l}_{1\alpha} - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{l}_{2\beta} - \mathbf{r}'_2)\rho(1', 2')d(1')d(2'), \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \sigma, \quad (3.21)$$

(la condition $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \sigma$ assure que les corrélations proviennent de molécules différentes; la notation $\int \dots d(i)$ signifie une intégration sur la position et l'orientation de la molécule i). Dans cette formule, les lettres grecques représentent les atomes (les sites) d'une molécule. Le vecteur $\mathbf{l}_{i\alpha}$ va du centre de la molécule i (défini conventionnellement) au site α et vaut, dans le cas de notre modèle, $\mathbf{l}_{i\pm} = \pm\frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_i$. La fonction de densité atome-atome à deux points est donc

$$\rho(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2) = (1 - \delta_{\alpha\beta})\frac{1}{4\pi\sigma^2}\delta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \rho_{\text{inter.}}(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2). \quad (3.22)$$

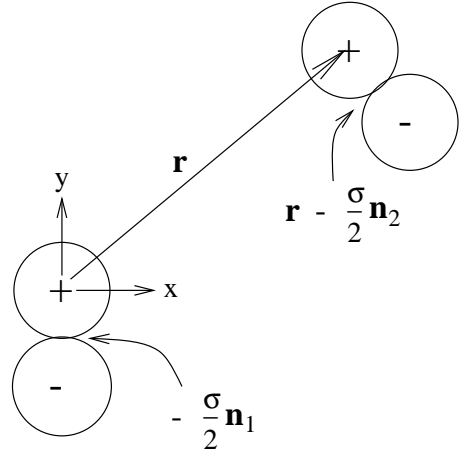
On définit comme précédemment la fonction de corrélation atome-atome $h(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2)$ par la formule

$$h(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^2\rho(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2) - \rho^2}{\rho}. \quad (3.23)$$

Comme nous nous intéressons aux corrélations à grande distance, nous pouvons ignorer les corrélations intramoléculaires. La figure 3 montre que pour notre modèle

$$h_{\pm\pm}(r) = \left\langle h\left(\mathbf{p}_1, \mp\frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r} \mp\frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_2\right) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2}, \quad r > 2\sigma. \quad (3.24)$$

FIG. 3 - Calcul de la fonction de corrélation $h_{++}(r)$. Cette fonction se déduit de la fonction de corrélation molécule-molécule $h(1, 2)$ en sommant sur toutes les configurations où la charge $+$ de la molécule 1 est à une distance r de la charge $+$ de la molécule 2. Cela revient à intégrer sur l'orientation des molécules 1 et 2, leurs centres étant en $\mathbf{r}_1 - \frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_1$ et en $\mathbf{r}_2 - \frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_2$ respectivement.



Etudions la contribution du graphe $\bigcirc_1^{-\text{Bv}(1,2)}\bigcirc_2$ à la fonction $h_{\pm\pm}(r)$

$$\left\langle +\beta p^2(\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{r} \pm \frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 \mp \mathbf{n}_2]|} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.25)$$

A grande distance, on peut développer l'argument $\frac{1}{|\dots|}$ grâce à la formule

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{a} \cdot \nabla)^n f(\mathbf{r}), \quad (3.26)$$

et se ramener ainsi à une somme de termes de la forme

$$\left\langle +\beta p^2 \frac{1}{n!} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)^{m_1} (\mathbf{n}_2 \cdot \nabla)^{m_2} \frac{1}{r} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad m_1, m_2, l \text{ entiers positifs.} \quad (3.27)$$

Par parité toutes ces intégrales sont nulles si m_1 et/ou m_2 est impair. Considérons les termes avec m_1 et m_2 pairs. En regardant l'opérateur ∇ comme un vecteur, ces intégrales sont nécessairement proportionnelles, par invariance sous les rotations, à $(\nabla^2)^{\frac{m_1+m_2}{2}} = \Delta^{\frac{m_1+m_2}{2}}$. Comme $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, on trouve

$$\left\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{r} \pm \frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 \mp \mathbf{n}_2]|} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = 0 \quad \forall \mathbf{r} \text{ tel que } |\mathbf{r}| > 3\sigma. \quad (3.28)$$

En conclusion⁴, le graphe $\bigcirc_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\dashrightarrow} \bigcirc_2$ ne contribue à $h_{\pm\pm}(r)$ pour $r > 3\sigma$. Les graphes avec l liens entre les points blancs 1 et 2 donnent la contribution dominante suivante à $h_{\pm\pm}(r)$ pour $r \rightarrow \infty$

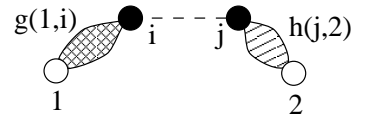
$$\frac{1}{l!} \left\langle \left(\beta p^2 (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right)^l \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.29)$$

Comme l doit être plus grand ou égal à 2, ces termes décroissent au moins comme r^{-6} (les graphes avec $l \geq 3$ donnent des décroissances plus rapides que r^{-9}). Le terme le plus lent en r^{-6} obtenu pour $l = 2$ coïncide avec le terme dominant de la contribution du graphe $\bigcirc_1 \overset{f(1,2)}{\dashrightarrow} \bigcirc_2$ à $\bar{h}(r)$. Ainsi

|| La contribution du graphe $\bigcirc_1 \overset{f(1,2)}{\dashrightarrow} \bigcirc_2$ au comportement asymptotique de la fonction $h_{\pm\pm}(r)$ est en $\frac{c}{r^6}$ et pour ce graphe $h_{\pm\pm}(r) \sim \bar{h}$.

Étudions maintenant la décroissance des termes de la fonction $h_{\pm\pm}(r)$ provenant des autres graphes du développement (3.6). Seuls les graphes présentant quelque part deux points i et j reliés par un seul lien dipolaire sont susceptibles de donner une décroissance plus lente à $h_{\pm\pm}(r)$. Considérons la classe de graphes définie dans la figure 4.

FIG. 4 - Représentation schématique de la classe des graphes possédant deux points noirs i et j reliés par un seul lien dipolaire constitant le seul "passage" entre les points blancs 1 et 2. L'intégration sur les variables de tous les autres points noirs a été effectuée et donne les liens "patates" $g(1, i)$ et $h(j, 2)$.



4. Si le lecteur n'aime pas cette preuve "perturbative", il peut montrer ce résultat par la méthode de la force brute en calculant explicitement l'intégrale correspondante. Indication: une primitive de la fonction $\frac{Ax + \frac{1}{4}}{(A^2 + Ax + \frac{1}{4})^{3/2}}$ est $4 \frac{2Ax + 1}{\sqrt{A^2 + 4Ax + 1}}$. Cette fonction intégrée entre -1 et +1 donne donc 0.

Développons l'argument du lien dipolaire entre les points i et j $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{|\mathbf{r} + [\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i - \mathbf{r}]|}$ par la formule (3.26)

$$(\mathbf{n}_i \cdot \nabla_i)(\mathbf{n}_j \cdot \nabla_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = (\mathbf{n}_i \cdot \nabla)(\mathbf{n}_j \cdot \nabla) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{r}'_j \cdot \nabla - \mathbf{r}_i \cdot \nabla)^n \frac{1}{r} \quad (3.30)$$

où l'on a posé $\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}$. Dans le calcul de la fonction de corrélation atome-atome, il faut prendre $\frac{1}{r} \rightarrow \frac{1}{|\mathbf{r} + \frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2]|}$ et moyenner les graphes sur l'orientation des vecteurs \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 . En utilisant à nouveau le développement (3.26) on trouve que le graphe de la figure 4 conduit à des termes du type

$$\left\langle \iint g(1, i)(\mathbf{n}_i \cdot \nabla)(\mathbf{n}_j \cdot \nabla)(\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)^a (\mathbf{n}_2 \cdot \nabla)^b (\mathbf{r}_i \cdot \nabla)^c (\mathbf{r}'_j \cdot \nabla)^d h(j, 2) \, d i d j \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \frac{1}{r}. \quad (3.31)$$

Or par suite de l'invariance sous les rotations⁵, le résultat de l'intégrale sur i et j et les moyennes sur \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 est forcément une puissance entière de ∇^2 . Donc, en vertu de $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, (3.31) s'annule pour $r > 3\sigma$. En conclusion, les graphes du type de ceux de la figure 4 ne donnent pas, du moins à basse densité, de contribution décroissant comme r^{-3} à la fonction $h_{\pm\pm}(r)$, $r \rightarrow \infty$. La décroissance la plus lente provient donc de graphes semblables, mais avec deux liens dipolaires entre les points i et j . La contribution de tels graphes n'est pas nulle car l'invariance par rotation conduit à des termes en $\Delta(\nabla \frac{1}{r} \cdot \nabla \frac{1}{r})$. Ceci suggère que les graphes du développement (3.6) décroissent tous comme r^{-6} à grande distance et donc que, à suffisamment basse densité et haute température, $h_{\pm\pm}(r)$ décroît comme r^{-6} . Chandler [3] est parvenu au même résultat, en étudiant ce problème par le formalisme diagrammatique (compliqué) d'interaction site-site.

c. Fonction de corrélation charge-charge

La fonction de corrélation charge-charge $S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ a déjà été définie dans l'équation (1.26). Elle s'obtient à partir de la fonction de corrélation atome-atome par la formule

$$S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta \rho(\alpha, \mathbf{r}_1, \beta, \mathbf{r}_2) + 2q^2 \rho\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (3.32)$$

Pour notre modèle symétrique, on a, dans la limite thermodynamique, $h_{++}(r) = h_{--}(r)$ et $h_{+-}(r) = h_{-+}(r)$, de sorte que

$$S(r) = 2q^2 \rho^2 (h_{++}(r) - h_{+-}(r)) + 2q^2 \rho\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (3.33)$$

Rappelons que dans la fonction $h_{\pm\pm}(r)$ sont comprises les corrélations inter et intramoléculaires. Par une analyse perturbative ordre par ordre en densité, nous allons montrer que

|| *La fonction de corrélation charge-charge $S(r)$ devrait décroître, à suffisamment basse densité et haute température, comme r^{-11} à grande distance.*

Commençons par étudier la contribution du graphe $\bigcirc_1 \xrightarrow{f(1,2)} \bigcirc_2$ de la fonction de Ursell $h(1, 2)$ à la fonction de corrélation $S(r)$. Le terme dominant en r^{-6} à grande distance que nous avons

⁵ Les variables \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j parcourent tout l'espace, aussi on suppose que les liens "patates" $g(1, i)$ et $h(j, 2)$ décroissent suffisamment rapidement pour que l'argument soit valide.

trouvé pour $h_{\pm\pm}(r)$ (eq. 3.16) disparaît dans la soustraction (3.33) et nous devons donc chercher des termes d'ordre supérieur. Vu l'identité (3.24), on a

$$h_{++}(r) = \left\langle h(\mathbf{p}_1, -\frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r} - \frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_2) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.34)$$

$$h_{+-}(r) = \left\langle h(\mathbf{p}_1, -\frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r} + \frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_2) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.35)$$

$$= \left\langle h(\mathbf{p}_1, -\frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_1, -\mathbf{p}_2, \mathbf{r} - \frac{\sigma}{2}\mathbf{n}_2) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.36)$$

La différence entre la fonction $h_{++}(r)$ et $h_{+-}(r)$ vient donc du signe qui apparaît devant \mathbf{p}_2 dans le second cas, ce qui pouvait d'ailleurs se voir directement de la figure 3). Considérons les développements diagrammatiques de $h_{++}(r)$ et $h_{+-}(r)$ obtenus à partir de (3.6) lorsque l'on développe les liens f en liens dipolaires (eq. 3.15) (on suppose pour ceci que le système est faiblement couplé: $\gamma \ll 1$). Vu que l'interaction dipolaire est impaire dans l'orientation des dipôles, le développement de $h_{+-}(r)$ s'obtient à partir de celui de $h_{++}(r)$, en changeant simplement le signe de tous les liens dipolaires qui aboutissent au cercle blanc numéroté 2 (---- \circ_2). Bien entendu, le raisonnement s'applique également, *mutatis mutandis* (vu le caractère symétrique par rapport à l'inversion des + et des - du système), à l'orientation du vecteur \mathbf{p}_1 . Nous voyons donc que *les graphes donnant une contribution non nulle à $S(r)$ sont ceux qui possèdent un nombre de liens dipolaires impair aboutissant aux cercles blancs 1 et 2* (tous les autres disparaissent dans la soustraction (3.33)).

Compte tenu de l'équation (3.28), le graphe $\circ_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\dashrightarrow} \circ_2$ n'apporte aucune contribution à $S(r)$ pour $r > 3\sigma$. Considérons donc le graphe $\circ_1 \overset{\text{---}}{\dashrightarrow} \circ_2$, qui donne la contribution

$$4q^2 \rho^2 \frac{(\beta p^2)^3}{3!} \left\langle \left((\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{r} + \frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2]|} \right)^3 \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2}, \quad r > 3\sigma. \quad (3.37)$$

Utilisons à nouveau le développement en série (3.26)

$$\frac{1}{|\mathbf{r} + \frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 \mp \mathbf{n}_2]|} = \frac{1}{r} + \left(\frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 \mp \mathbf{n}_2] \cdot \nabla \right) \frac{1}{r} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 \mp \mathbf{n}_2] \cdot \nabla \right)^2 \frac{1}{r} + \dots \quad (3.38)$$

Par parité, tous les termes de l'expression (3.37) qui, après la triple substitution du développement ci-dessus, font intervenir un nombre impair de fois le vecteur \mathbf{n}_1 et/ou \mathbf{n}_2 sont nuls. Le premier terme, qui décroît en r^{-9} , de même que le terme suivant (d'ordre r^{-10}) sont nuls pour cette raison. Nous trouvons donc que le graphe $\circ_1 \overset{f(1,2)}{\dashrightarrow} \circ_2$ donne une contribution décroissant en r^{-11} à la fonction $S(r)$ pour $r > 2\sigma$. Il est possible de calculer le coefficient de ce terme exactement⁶, et de s'assurer ainsi que ce terme d'ordre r^{-11} n'est pas nul.

6. Pour ceci, il faut évaluer les deux intégrales

$$I_1 = \left\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)^2 (\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.39)$$

$$I_2 = \left\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)^2 (\mathbf{n}_2 \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.40)$$

En utilisant l'invariance par rotation, on trouve sans trop de peine que $I_1 = \frac{8.4}{25}$ et $I_2 = \frac{8.4.3}{25}$.

Considérons maintenant la décroissance à grande distance des contributions à la fonction $S(r)$ des autres graphes du développement (3.6). Le raisonnement effectué dans la section précédente sur les graphes du type



$$(3.41)$$

s'applique également ici et nous sommes donc amenés à considérer les graphes avec deux liens dipolaires entre les points i et j .

Par parité, il doit toujours y avoir un nombre pair de liens attachés à tout point noir. Comme nous considérons les graphes avec deux liens connectant le point noir j au point i , il y a un nombre n_a pair de liens qui partent de j "en direction" du point blanc 2. Or on sait qu'un nombre impair n_b de liens doivent aboutir au point blanc 2. Montrons qu'il n'est pas possible de relier avec un nombre quelconque de points noirs et de liens le point j au point blanc 2 en satisfaisant ces conditions et que l'on est donc amené à considérer le graphe avec 3 liens dipolaires reliant le point i au point j .

Preuve : Considérons la "patate" connectant le point noir j au blanc 2 (voir figure). Dans cette "patate" se trouve N points noirs et pour chaque point noir on a $n_i = 2l_i$ liaisons qui en partent. Le nombre de liens n_a partant du point noir j doit être pair tandis que le nombre de liens n_b aboutissant au point blanc 2 impair.

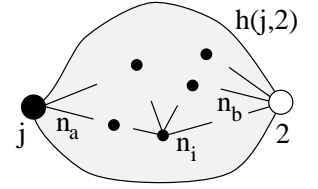
Le nombre total de liaisons s'écrit


$$M = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N n_i + n_a + n_b \right)$$

le facteur $1/2$ étant dû au double comptage des liens dans l'expression $\sum n_i$. Il s'en suit

$$M = \sum_{i=1}^N l_i + \frac{n_a + n_b}{2}.$$

Donc, comme N est entier, $n_a + n_b$ doit toujours être pair. Comme dans notre cas n_a est impair et n_b pair, il n'existe pas de graphes ayant ces propriétés. \square



Nous sommes donc amenés à considérer les graphes dans lesquels 3 liens dipolaires relient le point i au point j . Mais la situation est alors parfaitement analogue au cas du graphe  et l'on peut invoquer les mêmes arguments que précédemment. En conclusion, l'analyse que nous venons d'effectuer suggère que la fonction $S(r)$ décroît comme r^{-11} à grande distance, du moins à basse densité et à haute température. Cette analyse préliminaire nécessite bien entendu d'être complétée par une étude rigoureuse des contributions des autres graphes du développement (3.6) et en particulier des effets de volume exclu.

d. Forme asymptotique du potentiel écranté d'une charge ext. ponctuelle Q

Lorsque l'on place une charge Q infinitésimale dans un diélectrique, le potentiel créé par cette charge tend vers $\phi(r) = Q/\epsilon r$ pour $r \rightarrow \infty$. Dans cette section, nous allons calculer le premier terme correctif à ce comportement asymptotique.

Suite à l'analyse effectuée dans la section précédente, nous admettons ici que $S(r)$ possède une queue algébrique en $r^{-\alpha}$ avec $\alpha = 11$. Ceci a pour effet que la charge induite écrantant une charge

ponctuelle dans un diélectrique présente également une queue algébrique. En effet, si l'on applique le laplacien sur l'équation (1.25), on trouve (après le changement de variable $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}$)

$$\begin{aligned}\Delta\rho_{\text{ind.}}(r) &= -\beta\Delta\int S(\mathbf{u})\frac{Q}{|\mathbf{r}+\mathbf{u}|}d^3\mathbf{u} \\ &= 4\pi QS(r) \quad \text{vu que } \Delta\frac{1}{|\mathbf{r}+\mathbf{u}|} = -4\pi\delta(\mathbf{r}+\mathbf{u}) \text{ et que } S(\mathbf{r}) = S(|\mathbf{r}|)\end{aligned}\tag{3.42}$$

Comme pour une fonction radiale $f(r)$, $\Delta f(r) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df(r)}{dr}\right)$, $\rho_{\text{ind.}}(r)$ est proportionnel à grande distance à $r^{\alpha-2}$ plus un éventuel terme dont le laplacien est nul (une constante ou la fonction $1/r$). Or comme $\int\rho_{\text{ind.}}(r)d^3\mathbf{r}$ doit être fini, on exclut un tel terme. Le potentiel électrique écranté de la charge Q obéissant à l'équation

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi(Q\delta(\mathbf{r}) + \rho_{\text{ind.}}(r)),\tag{3.43}$$

il présente une queue algébrique en $r^{\alpha-4} = r^{-7}$ vu que $\alpha = 11$. On trouve donc le comportement suivant

$$\phi(r) \underset{r\rightarrow\infty}{\simeq} Q/\epsilon r + (\text{coefficient})r^{-7} + O(r^{-8}).\tag{3.44}$$

3.3 Fonction de corrélation charge-charge

Dans cette section, nous étudions la fonction de corrélation charge-charge $S(r) = \langle C(\mathbf{0})C(\mathbf{r}) \rangle$ de notre modèle, dans la limite thermodynamique. Le chapitre 2 nous a montré entre autres que la fonction de corrélation charge-charge devait satisfaire la propriété remarquable d'écran parfait interne:

$$\tilde{S}(\mathbf{k} = 0) = \int S(r)d^3\mathbf{r} = 0.\tag{3.45}$$

Nous montrons ici que notre modèle de diélectrique possède effectivement cette propriété. Nous calculerons ensuite la première contribution à $S(r)$ à basse densité et à haute température afin d'avoir un aperçu de l'allure de cette fonction.

Écran parfait interne

Rappelons que la fonction de corrélation charge-charge s'obtient par l'expression (3.33):

$$S(r) = 2q^2\rho^2(h_{++}(r) - h_{+-}(r)) + 2q^2\rho\delta(\mathbf{r}).\tag{3.46}$$

Comme déjà mentionné, on peut distinguer dans la fonction de corrélation charge-charge, les corrélations intra et intermoléculaires:

$$S(r) = S_{\text{intra.}}(r) + S_{\text{inter.}}(r).\tag{3.47}$$

Étant donné que la distance entre la charge $+q$ et la charge $-q$ d'une molécule de notre modèle est toujours σ , la partie intramoléculaire de $S(r)$ vaut

$$S_{\text{intra.}}(r) = 2\rho q^2\left(\delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi\sigma^2}\delta(|\mathbf{r}| - \sigma)\right).\tag{3.48}$$

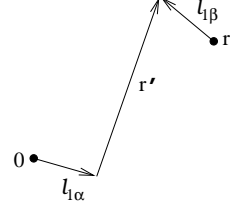
La fonction $\delta(\mathbf{r})$ correspond aux points coincidants de $\langle C(0)C(r) \rangle$. $S_{\text{intra.}}(r)$ satisfait clairement la condition d'écran parfait interne du fait de la neutralité globale des molécules.

Etudions maintenant la partie intermoléculaire $S_{\text{inter.}}(r)$. Les fonctions de corrélation $h_{\pm\pm}(r)$ sont données par l'équation (3.21) qui devient dans la limite d'un volume infini (cf. le diagramme avec les vecteurs: $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{l}_{2\beta} - \mathbf{l}_{1\alpha}$)

$$h_{\alpha\beta}(r) = \left\langle \int h(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{l}_{2\beta} + \mathbf{l}_{1\alpha} - \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}' \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.49)$$

où

$$\mathbf{l}_{i\alpha} = \alpha \frac{\sigma}{2} \mathbf{n}_i, \quad \alpha, \beta = \pm \quad (3.50)$$



Prenons la transformée de Fourier de cette équation

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{\alpha\beta}(k) &= \int h_{\alpha\beta}(r) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 \mathbf{r} = \left\langle \iint h(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{l}_{2\beta} + \mathbf{l}_{1\alpha} - \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \\ &= \left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{l}_{1\alpha} - \mathbf{l}_{2\beta}]} \int h(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}' \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \end{aligned} \quad (3.51)$$

Ainsi

$$\tilde{S}_{\text{inter.}}(k) = q^2 \rho^2 \sum_{\alpha, \beta = \pm} \alpha \beta \left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{l}_{1\alpha} - \mathbf{l}_{2\beta}]} \tilde{h}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{k}) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.52)$$

Dans la limite $k \rightarrow 0$, l'exponentielle $e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{l}_{1\alpha} - \mathbf{l}_{2\beta}]}$ vaut 1 et $\tilde{h}_{\alpha\beta}(k=0)$ devient indépendant de α, β . Notre modèle satisfait donc comme attendu la condition d'écran parfait interne

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{S}(k) = 0. \quad (3.53)$$

Fonction de corrélation $S_{\text{inter.}}(r)$ au plus bas ordre en η et γ

Calculons la contribution à $S(r)$ du graphe $\bigcirc_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\sim} \bigcirc_2$ de $h(1,2)$. Nous avons montré dans la section précédente (cf. équation (3.28)) que si $r > 3\sigma$, ce graphe ne contribue pas à $S(r)$. Lorsque $r < 3\sigma$, les moyennes sur les orientations des vecteurs \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 sont conditionnées par le fait que les molécules ne peuvent pas se chevaucher et le résultat n'est alors plus nul. Calculer cet effet dans l'espace direct est laborieux, aussi nous effectuons le calcul par l'intermédiaire des transformées de Fourier.

Rappelons que ce graphe se décompose en une partie dipolaire $f_{\text{dip.}}(1,2)$ et en une partie $f_{\text{excl.}}(1,2)$ due au coeur dur des molécules (3.8). La partie $f_{\text{excl.}}(1,2)$ ne contribue pas à la fonction de corrélation de charge, aussi nous avons besoin de la transformée de Fourier du potentiel dipolaire $v(1,2)$ coupé à courte distance ($r \leq 2\sigma$). Le résultat est (annexe C)

$$-\beta \tilde{v}_{\text{dip.}}(1,2) = -4\pi\beta p^2 \left(\frac{\sin(2k\sigma)}{(2k\sigma)^3} - \frac{\cos(2k\sigma)}{(2k\sigma)^2} \right) \tilde{D}(1,2) \quad (3.54)$$

où

$$\tilde{D}(1,2) = 3(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2. \quad (3.55)$$

Ce premier graphe donne donc la contribution suivante à $\tilde{S}(\mathbf{k})$

$$-4\pi\beta p^2 \rho^2 q^2 \left(\frac{\sin(2k\sigma)}{(2k\sigma)^3} - \frac{\cos(2k\sigma)}{(2k\sigma)^2} \right) T \quad (3.56)$$

où

$$T = 2 \left\langle \tilde{D}(1,2) \left\{ \cos \left(\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2] \frac{\sigma}{2} \right) - i \sin \left(\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2] \frac{\sigma}{2} \right) \right\} \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \quad (3.57)$$

Le calcul des moyennes montre que

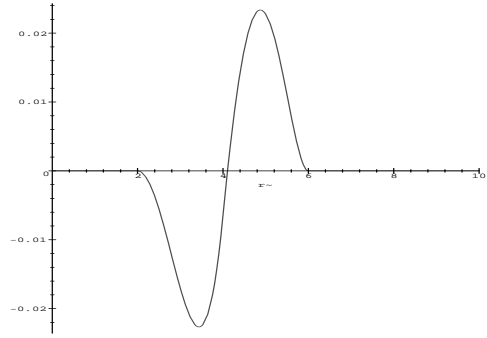
$$T = 8j_1^2(k\sigma/2) \quad (3.58)$$

où $j_1(x)$ est la fonction de Bessel modifiée (A.6). En prenant la transformée de Fourier inverse, nous trouvons l'expression suivante pour la contribution à $S(r)$ du graphe $\bigcirc_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\text{---}} \bigcirc_2$:

$$-\frac{1}{(2\pi)^2} 16\beta q^2 4\pi p^2 \int_0^\infty j_0(kr) \frac{j_1(2k\sigma)}{2k\sigma} j_1^2(k\sigma/2) k^2 dk. \quad (3.59)$$

La figure 5 montre l'allure de cette fonction.

FIG. 5 - Graphique de la contribution du graphe $\bigcirc_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\text{---}} \bigcirc_2$ à la fonction de corrélation $r^2 S(r)$. Le fait que $S(r)$ commence par être négative est rassurant, car correspond à l'effet physique attendu que les charges plus ont tendance à attirer des charges moins et vice-versa. L'écran parfait interne des charges des molécules apparaît également clairement sur ce graphique.



3.4 Fonction de Ursell dans l'approximation “somme des chaînes”

Dans cette section, nous calculons une approximation de la fonction de corrélation molécule-molécule en ne sommant parmi les graphes du développement (3.6) que ceux “en chaînes” avec les liens f linéarisés. Ce calcul a été effectué pour la première fois par Jepsen [5, 15, 16] avec des outils mathématiques très avancés (théorème de convolution généralisé, coefficient 3j de Wigner, etc...). Nous effectuons ici le calcul bien plus simplement par l'intermédiaire des transformées de Fourier (Høye et Stell [12]).

Nous utiliserons dans la prochaine section le résultat de ce calcul afin d'obtenir une approximation de la constante diélectrique du modèle. Nous omettons ici les effets de volume exclu. L'approximation que nous considérons pour la fonction de Ursell est donc

$$h_{chane}(1,2) \simeq \bigcirc_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\text{---}} \bigcirc_2 + \bigcirc_1 \overset{\rho}{\bullet} \text{---} \bigcirc_2 + \bigcirc_1 \text{---} \overset{\rho}{\bullet} \text{---} \overset{\rho}{\bullet} \text{---} \bigcirc_2 + \dots, \quad (3.60)$$

où le potentiel dipolaire est coupé à courte distance comme précédemment. Le premier graphe donne alors

$$\textcircled{1} \overset{\rho}{\text{---}} \textcircled{2} = -\beta v_{\text{dip.}}(1, 2) = \begin{cases} \frac{\beta p^2}{r^3} D(1, 2) & \text{si } r > 2\sigma \\ 0 & \text{si } r \leq 2\sigma \end{cases} \quad (3.61)$$

tandis que le suivant correspond à la convolution

$$\rho\beta^2 \int \langle v_{\text{dip.}}(1, 3) v_{\text{dip.}}(3, 2) d^3\mathbf{r}_3 \rangle_{\mathbf{n}_3} = \rho\beta^2 v_{\text{dip.}}(1, \cdot) * v_{\text{dip.}}(\cdot, 2) \quad (3.62)$$

La transformée de Fourier du potentiel dipolaire coupé à l'origine (3.54) peut être mise sous la forme

$$-\beta \tilde{v}_{\text{dip.}}(1, 2) = -\frac{3y}{\rho} f(k) \tilde{D}(1, 2) \quad (3.63)$$

où

$$f(k) = 3 \left(\frac{\sin(2k\sigma)}{(2k\sigma)^3} - \frac{\cos(2k\sigma)}{(2k\sigma)^2} \right) \quad \text{Remarque : } \lim_{k \rightarrow 0} f(k) = 1 \quad (3.64)$$

En utilisant le théorème de convolution, l'équation (3.62) s'écrit, en transformée de Fourier,

$$\mathcal{F}(\textcircled{1} \overset{\rho}{\text{---}} \textcircled{2}) = \frac{9y^2}{\rho} f^2(k) \tilde{D}(1, 3) \star \tilde{D}(3, 2) \quad (3.65)$$

où l'on a introduit la notation \star pour la moyenne sur les orientations:

$$\tilde{D}(1, 3) \star \tilde{D}(3, 2) = \left\langle \tilde{D}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_3, \mathbf{k}) \tilde{D}(\mathbf{n}_3, \mathbf{n}_2, \mathbf{k}) \right\rangle_{\mathbf{n}_3} \quad (3.66)$$

Il est très simple d'établir les résultats suivants pour les moyennes sur les orientations:

$$\tilde{D}(1, 3) \star \tilde{D}(3, 2) = \frac{1}{3} \left[\tilde{D}(1, 2) + 2\tilde{\Delta}(1, 2) \right] \quad (3.67)$$

$$\tilde{D}(1, 3) \star \tilde{\Delta}(3, 2) = \frac{1}{3} \tilde{D}(1, 2) \quad \text{où } \tilde{\Delta}(1, 2) = \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 \quad (3.68)$$

$$\tilde{\Delta}(1, 3) \star \tilde{\Delta}(3, 2) = \frac{1}{3} \tilde{\Delta}(1, 2) \quad (3.69)$$

La convolution de deux liens dipolaires vaut donc, en transformée de Fourier,

$$\mathcal{F}(\textcircled{1} \overset{\rho}{\text{---}} \textcircled{2}) = \frac{3y^2}{\rho} f^2(k) \left[\tilde{D}(1, 2) + 2\tilde{\Delta}(1, 2) \right]. \quad (3.70)$$

Vu les résultats ci-dessus, la somme des graphes en chaîne (3.60) s'écrit

$$\begin{aligned} \rho \tilde{h}_{cha\ne}(1, 2) &= \sum_{n=1}^{\infty} (-3yf(k))^n \left[\tilde{D}(1, 2) \right]^{\star n} \\ &= -3yf(k) \tilde{D}(1, 2) + \sum_{n=2}^{\infty} (-3yf(k))^n \left[\tilde{D}(1, 2) \right]^{\star n} \\ &= -3yf(k) \tilde{D}(1, 2) - 3yf(k) \tilde{D}(1, 2) \star \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} (-3yf(k))^n \left[\tilde{D}(1, 2) \right]^{\star n}}_{\rho \tilde{h}(1, 2)} \end{aligned} \quad (3.71)$$

Etant donné la table de “multiplication” (3.67) et l’équation précédente, il est évident que $\rho\tilde{h}(1,2)$ est de la forme $a\tilde{D}(1,2) + b\tilde{\Delta}(1,2)$. En insérant cet ansatz dans (3.71), on obtient deux équations déterminant a et b dont les solutions sont:

$$a = \frac{-3yf(k)}{(1+2yf(k))(1-yf(k))} \quad ; \quad b = -2yf(k)a = \frac{6y^2f^2(k)}{(1+2yf(k))(1-yf(k))} \quad (3.72)$$

La sommation des chaînes simples avec les liens f linéarisés donne donc l’approximation suivante pour la fonction de corrélation de paire:

$$\tilde{h}(1,2) = \frac{1}{\rho} \frac{1}{(1+2yf(k))(1-yf(k))} \left[-3yf(k)\tilde{D}(1,2) + 6y^2f^2(k)\tilde{\Delta}(1,2) \right] \quad (3.73)$$

formule qui, rappelons-le, ne contient pas d’effets de volume exclu.

3.5 Constante diélectrique

Les développements diagrammatiques des fonctions de corrélations du système nous permettent d’écrire le double développement suivant pour la constante diélectrique de notre modèle:

$$\epsilon = 1 + \sum_{n,m=1}^{\infty} c_{nm} \gamma^n \eta^m \quad (3.74)$$

Montrons que les coefficients de ce développement ont la structure suivante:

$$c_{nm} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3 & & & \\ 0 & & c_{33} & & \\ 0 & & & c_{44} & \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

où * représente des nombres *a priori* non nuls. La n^e ligne correspond au facteur $\gamma = \left(\frac{\beta p^2}{\sigma^3}\right)^n$ et la m^e colonne au facteur $\eta = (\rho\sigma^3)^m$. Les termes “diagonaux” du développement font intervenir le paramètre $y = 4\pi\beta\rho p^2/9 = \frac{4\pi}{9}\gamma\eta$.

Pour montrer ce résultat, partons de la formule fondamentale (2.62)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta S^{(2)} \quad (3.76)$$

où $S^{(2)}$ est (à un facteur $-\frac{1}{6}$ près) le second moment de la fonction de corrélation charge-charge. Les corrélations intramoléculaires

$$S_{\text{intra.}}(\mathbf{r}) = 2\rho q^2 \left(\delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi\sigma^2} \delta(|\mathbf{r}| - \sigma) \right). \quad (3.77)$$

donnent la contribution suivante au terme $S^{(2)}$:

$$-\frac{2}{6}\rho q^2 \sigma^2 = \frac{1}{3}\rho p^2. \quad (3.78)$$

Ceci établit le résultat $c_{11} = 3$ (cf. la section sur l'approximation de Debye dans le chapitre 2).

Les autres termes du développement proviennent des corrélations intermoléculaires. Elles fournissent la contribution suivante à $S^{(2)}$:

$$-\frac{1}{6} \int q^2 \rho^2 \left\langle h(\mathbf{n}_1, 0, \mathbf{n}_2, \mathbf{r} - \frac{\sigma}{2}[\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2]) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} r^2 d^3 r. \quad (3.79)$$

Or la forme du développement (3.6) implique que le terme $4\pi\beta S^{(2)}$, qui est une grandeur sans dimension, est forcément d'ordre η^2 et γ^2 au moins. Le premier graphe $\bigcirc_1 \overset{-\beta v(1,2)}{\text{---}} \bigcirc_2$, qui est proportionnel à β et ne fait pas intervenir de ρ , donne par exemple une contribution à cette expression d'ordre $\left(\frac{\beta p^2}{\sigma^3}\right)^2 (\rho\sigma^3)^2 = y^2$. Ceci montre que les coefficients c_{nm} avec $n = 1$ et $m > 1$ (respectivement $m = 1$ avec $n > 1$) sont tous nuls.

Le coefficient c_{22} est entièrement déterminé par le graphe $\circ_1 \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \circ_2$. Les équations (3.56) et (3.58) montrent que la contribution de ce graphe au coefficient en k^2 de $\tilde{S}(k)$ est

$$-\beta q^2 4\pi p^2 \rho^2 \frac{2}{27} \sigma^2 k^2. \quad (3.80)$$

En substituant ceci dans l'équation (3.76), on établit le résultat $c_{22} = 3$.

Remarque : un graphe en chaîne avec p points noirs et $p+1$ liens f linéarisés contribue au coefficient $c_{p+2, p+2}$, mais ne le contrôle pas complètement si $p > 0$. Les autres graphes du développement (3.6) avec p points noirs sont en effet également susceptibles de contribuer à ce coefficient à cause des effets de volume exclu.

Coefficients c_{nn} dans l'approximation des chaînes

Calculons les coefficients c_{nn} en déterminant le coefficient en k^2 du développement aux petits k de la fonction de corrélation charge-charge dans l'approximation "somme de chaînes". Rappelons que la partie intermoléculaire de la fonction de corrélation charge-charge s'obtient de la fonction de Ursell par l'équation (3.52) et que la somme des chaînes fournit l'approximation (3.73) pour la fonction de Ursell.

Développons la formule (3.52) autour de $k = 0$:

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \left\langle \left(1 + i\alpha \frac{\sigma}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_1 \right)^2 + O(k^3) \right) \right. \\ \left. \left(1 - i\beta \frac{\sigma}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_2 \right)^2 + O(k^3) \right) \tilde{h}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k}) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \end{aligned} \quad (3.81)$$

En substituant l'approximation "somme des chaînes" pour la fonction de Ursell, on obtient

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{\alpha\beta}(k) = \left\langle \left[1 + i \frac{\sigma}{2} \mathbf{k} \cdot (\alpha \mathbf{n}_1 - \beta \mathbf{n}_2) - \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{4} [\alpha (\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_1)^2 + \beta (\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_1)^2] + \alpha \beta \frac{\sigma^2}{4} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_1)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_2) \right] \right. \\ \left. [\tilde{h}_\Delta(\mathbf{k}) \tilde{\Delta}(1, 2) + \bar{h}_D(\mathbf{k}) \tilde{D}(1, 2)] + O(k^3) \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \end{aligned} \quad (3.82)$$

où $\tilde{h}_\Delta(0)$ et $\bar{h}_D(0)$ sont les coefficients des termes $\tilde{\Delta}(1, 2)$ et $\tilde{D}(1, 2)$ respectivement de l'équation (3.73). Après le calcul des moyennes sur les orientations des vecteurs \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 , on trouve

$$\tilde{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -\alpha\beta k^2 \frac{\sigma^2}{4} \frac{1}{9} [2\bar{h}_D(0) + \tilde{h}_\Delta(0)] + O(k^3). \quad (3.83)$$

Comme $\lim_{k \rightarrow 0} f(k) = 1$, on a

$$\tilde{S}_{\text{inter.}}(k) = \rho^2 \sum_{\alpha=\pm, \beta=\pm} q_\alpha q_\beta \tilde{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{k^2 \rho^2 q^2 \sigma^2}{9} [\tilde{h}_\Delta(0) + 2\bar{h}_D(0)] + O(k^3) \quad (3.84)$$

Le coefficient du terme en k^2 de la fonction de corrélation charge-charge dans l'approximation somme des chaînes vaut donc

$$S^{(2)} = S_{\text{intra.}}^{(2)} + S_{\text{inter.}}^{(2)} = \frac{1}{3}\rho p^2 + \frac{1}{9}\rho p^2 \frac{6y^2 - 6y}{(1+2y)(1-y)} \quad (3.85)$$

où nous avons remplacés les coefficients $\bar{h}_D(0)$ et $\tilde{h}_\Delta(0)$ par leurs valeurs. Après substitution de ce résultat dans la formule fondamentale pour ϵ , on trouve

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = \frac{3y}{1+2y}, \quad (3.86)$$

ce qui est équivalent à la formule de Clausius-Mosotti-Debye

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = y. \quad (3.87)$$

Le développement de cette formule en série de puissances de $y = \frac{\beta p^2}{\sigma^3} \rho \sigma^3$ est

$$\epsilon = \frac{2y + 1}{1 - y} = (2y + 1)(1 + y + y^2 + y^3 + \dots) = 1 + 3y + 3y^2 + 3y^3 + \dots \quad (3.88)$$

Les coefficients c_{nn} valent donc tous trois dans l'approximation des chaînes.

Il est relativement étonnant de trouver ainsi (après de long calculs!) que la formule semi-macroscopique de Clausius-Mosotti donne exactement les termes diagonaux du développement de la constante diélectrique dans l'approximation des chaînes. Nous avons montré au chapitre 2 que la formule de Clausius-Mosotti est basée sur trois approximations: négliger les fluctuations du champ local, calculer celui-ci par l'électrostatique macroscopique et négliger les contributions des configurations à courte distance. Comme les interactions entre les molécules de notre modèle sont purement dipolaires, qu'on a négligé les effets de volume exclu et que sommer les graphes en chaînes revient en quelque sorte à faire une théorie de champ moyen, ceci explique un peu ce fait.

3.6 Etude des effets de bord

Nous étudions dans cette section les compensations subtiles des dépendances par rapport à la forme de l'échantillon diélectrique qu'implique la formule de Kirkwood. Si l'on exprime les fluctuations du moment dipolaire $\langle (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) \rangle$ au moyen de la fonction de Ursell, la formule de Kirkwood (2.19) devient

$$\epsilon - 1 = 3y \frac{dE_0}{dE} \left(1 + 3\rho \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) h_V(1, 2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \right) \quad (3.89)$$

où V est une ellipsoïde de demi-grands axes a, b, c .

Nous utiliserons le développement diagrammatique (3.6) de la fonction de corrélation $h_V(1,2)$ et calculerons explicitement ces intégrales pour les graphes d'ordre le plus bas en η et γ (pour quelques cas particuliers de volume et d'orientation du champ extérieur \mathbf{E}_0). Nous constaterons sur nos exemples que les différents effets de surface se combinent de telle sorte que l'on trouve un résultat pour ϵ compatible avec les calculs la section précédente effectués à volume infini. Il semble donc que l'électrostatique macroscopique (qui intervient de manière importante dans la formule de Kirkwood) soit compatible avec notre calcul microscopique de la constante diélectrique.

Fonction de Ursell à volume fini

La fonction $h_V(1,2)$ dépend de la forme de l'échantillon par l'intermédiaires des intégrales sur le volume associées aux points noirs du développement (3.6). Isolons dans $h_V(1,2)$ le terme correspondant au volume infini $h(1,2)$ (nous omettons la virgule pour rappeler l'invariance de cette fonction sous les translations et les rotations):

$$h_V(1,2) = h(1,2) + \Delta h_V(1,2). \quad (3.90)$$

Supposons que le champ extérieur \mathbf{E}_0 soit appliqué selon un axe principal de l'ellipsoïde de sorte que $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_0$. Lorsque l'on insère la décomposition dans l'équation de Kirkwood (3.89), on obtient alors

$$\epsilon - 1 = 3y \frac{dE_0}{dE} (1 + 3\rho [T_1 + T_2]) \quad (3.91)$$

où

$$T_1 = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}) h(1,2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_1 \quad (3.92)$$

$$T_2 = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}) \Delta h_V(1,2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_1. \quad (3.93)$$

Remarquons que, *a priori*, T_2 , mais aussi T_1 , dépendent de la forme de l'échantillon. Etudions successivement ces intégrales lorsque $h_V(1,2)$ est donné par les deux premiers graphes (avec liens f linéarisés) du développement (3.6).

Graphe $\circ_1 - \dots - \circ_2$ à volume fini

Ce graphe, qui vaut $-\beta v_{\text{dip.}}(1,2)$, est indépendant du volume et ne contribue donc pas au terme T_2 . Il apporte en revanche la contribution suivante à T_1

$$-\beta p^2 \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \begin{cases} \frac{3(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)^2 - 1}{r^3} & \text{si } r \geq 2\sigma \\ 0 & \text{si } r < 2\sigma \end{cases} \quad (\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \quad (3.94)$$

Remarquons que ce terme contrôle le coefficient c_{22} du développement de ϵ . Le facteur β qui est présent dans cette expression se combine en effet avec le coefficient $9\rho y$ de l'équation (3.91) pour former un terme proportionnel au paramètre sans dimension y^2 . Les autres graphes du développement de la fonction de Ursell donnent des termes d'ordre supérieur en η (se rappeler la structure de développement de ϵ présentée à la section 3.5) et ne contribuent donc pas à c_{22} . En prenant l'axe des z dans la direction $\hat{\mathbf{e}}$, on peut réécrire l'intégrand de la manière suivante

$$\frac{3(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)^2 - 1}{r^3} = \frac{d^2}{dz^2} \frac{1}{r} = \text{div} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial_z \frac{1}{r} \end{pmatrix}. \quad (3.95)$$

En appliquant le théorème de la divergence, l'intégrale sur \mathbf{r}_2 (ou alternativement \mathbf{r}_1 , l'expression étant symétrique) peut alors être transformée en deux intégrales de surface: une sur le bord de V et une sur la surface définie par $|\mathbf{r}| = 2\sigma$. Si \mathbf{r}_1 est à une distance supérieure à 3σ par rapport au bord de V , cette surface est une sphère et le flux du champ vectoriel vaut

$$\int_{S(0,2\sigma)} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -r \cos \theta / r^3 \end{pmatrix} \cdot d\mathbf{S} = -2\pi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{3}. \quad (3.96)$$

Il est inutile de calculer le flux dans le cas où \mathbf{r}_1 est près des bords car on devra ensuite d'intégrrer sur \mathbf{r}_1 et de diviser par le volume. La contribution au résultat de cette région près des bords devient en effet clairement négligeable par rapport à celle du volume dans la limite $V \rightarrow \infty$. On peut alors écrire, en négligeant cet effet de bord, que la contribution du graphe $\circ_1 \text{-----} \circ_2$ à T_1 est:

$$-\beta p^2 \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \left[\frac{4\pi}{3} + \int_{\partial V} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -z/r^3 \end{pmatrix} \cdot d\mathbf{S}_2 \right] d^3 \mathbf{r}_1 \quad (\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \quad (3.97)$$

Calculons ce terme dans le cas où V a la forme d'une plaque infinie, puis d'une sphère.

Cas d'une plaque infinie avec \mathbf{E}_0 perpendiculaire

Considérons un échantillon diélectrique de la forme d'une plaque infinie, le champ \mathbf{E}_0 étant dirigé perpendiculairement à la plaque. L'intégrale de cette fonction sur un côté de la plaque infinie se calcule alors aisément en coordonnées cylindriques. Le flux du champ vectoriel à travers un côté de la plaque est

$$-2\pi z \int_0^\infty \frac{1}{(\rho^2 + z^2)^{3/2}} \rho d\rho = -2\pi z \left[-\frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right]_0^\infty = -2\pi. \quad (3.98)$$

Noter que le résultat est indépendant de z , *i.e.* de la position de \mathbf{r}_1 dans le diélectrique. La contribution du graphe $\circ_1 \text{-----} \circ_2$ à T_1 est alors

$$-\beta p^2 \left[\frac{4\pi}{3} - 4\pi \right] = \frac{8\pi \beta p^2}{3}. \quad (3.99)$$

Lorsqu'on insère cette valeur dans l'équation (3.91), on obtient

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 3y(1 + 3\rho\beta p^2 \frac{8\pi}{3}) + O(\eta^2, \gamma^3) = 3y - 6y^2 + O(\eta^2, \gamma^3). \quad (3.100)$$

Après développement, on trouve que le coefficient c_{22} vaut 3, conformément aux calculs effectués à volume infini.

Cas d'une sphère et d'une ellipsoïde

Dans le cas d'une sphère, toutes les directions de l'espace étant équivalentes, on a

$$\langle (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}}_0)(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{e}}_0) h_V(1,2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = \frac{1}{3} \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2) h_V(1,2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2}. \quad (3.101)$$

Or, si on applique successivement le champ \mathbf{E}_0 le long des trois axes principaux d'une ellipsoïde et que l'on somme les trois équations de Kirkwood (3.89) associées, on obtient (cf. équation (2.19))

un terme identique, mais à intégrer ensuite sur un volume ellipsoïdal. Mais, étant donné la forme particulière du potentiel dipolaire, un tel terme est nul:

$$\langle v_{\text{dip.}}(1, 2) \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} = 0 \quad \forall \mathbf{r} \neq 0. \quad (3.102)$$

L'équation (2.44) devient ainsi

$$(\epsilon - 1) \left[\frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_a} + \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_b} + \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_c} \right] = 9y + O(\eta^2, \gamma^3) \quad (3.103)$$

En utilisant la relation $A_a + A_b + A_c = 1$, on montre aisément que cette formule est compatible avec le résultat $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 3$ obtenu précédemment par un calcul entièrement microscopique.

Graphes $\circ_1 \text{-----}\bullet \text{-----}\circ_2$ à volume fini

Ce graphe dépend de la forme de l'échantillon du fait de l'intégration sur le volume associée au point noir. Décomposons-le en un terme correspondant au volume infini $G_\infty(1, 2)$ plus un terme correctif $G_V(1, 2)$ dépendant du volume:

$$\circ_1 \text{-----}\overset{\text{p}}{\bullet} \text{-----}\circ_2 = \underbrace{\rho\beta^2 \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{dip.}}(1, 3) v_{\text{dip.}}(3, 2) d^3\mathbf{r}}_{G_\infty(1, 2)} - \underbrace{\rho\beta^2 \int_{\mathbb{R}^3 \setminus V} v_{\text{dip.}}(1, 3) v_{\text{dip.}}(3, 2) d^3\mathbf{r}}_{G_V(1, 2)} \quad (3.104)$$

$G_\infty(1, 2)$ contribue au terme T_1 (eq. 3.92) et $G_V(1, 2)$ au terme T_2 (noter que le signe moins n'est pas inclus dans la définition de $G_V(1, 2)$). Par définition

$$\begin{aligned} G_V(1, 2) &= \rho\beta^2 p^4 \left\langle \int_{\mathbb{R}^3 \setminus V} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{n}_3 \cdot \nabla_3) \frac{1}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1|} (\mathbf{n}_3 \cdot \nabla_3)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} d^3\mathbf{r}_3 \right\rangle_{\mathbf{n}_3} \\ &= \frac{1}{3} \rho\beta^2 p^4 (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla_2) \int_{\mathbb{R}^3 \setminus V} \nabla_3 \frac{1}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1|} \nabla_3 \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} d^3\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (3.105)$$

Comme

$$\Delta \frac{1}{r_{12} r_{32}} = 2 \nabla \frac{1}{r_{13}} \nabla \frac{1}{r_{32}} - \frac{1}{r_{23}} \Delta \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{13}} \Delta \frac{1}{r_{32}} \quad (3.106)$$

on a, en utilisant le théorème de la divergence (A.1) et le fait que $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$,

$$G_V(1, 2) = \frac{1}{6} \rho\beta^2 p^4 (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla_2) \underbrace{\int_{\partial V} \nabla_3 \frac{1}{r_{13} r_{23}} \cdot d\mathbf{S}_3}_{I(1, 2)}. \quad (3.107)$$

où $d\mathbf{S}_3$ est l'élément de surface orienté vers l'extérieur du volume V .

Montrons, en prenant comme cas particulier un volume sphérique, que *bien que $G_V(1, 2)$ tende vers 0 lorsque V tend vers l'infini, l'intégrale sur \mathbf{r}_2 (ou sur \mathbf{r}_1 , l'expression étant symétrique) de $G_V(1, 2)$ donne un résultat non nul dans cette limite.*

Avant de montrer ceci, calculons la contribution du terme $G_\infty(1, 2)$ à T_1 dans le cas d'une sphère. Par suite de l'invariance sous les rotations, elle est donnée par (3.92)

$$\frac{1}{3} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2) h(1, 2) \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_1. \quad (3.108)$$

L'intégrand décroissant suffisamment rapidement lorsque $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ augmente⁷, il est possible de permuter les limites et d'obtenir, en utilisant le résultat (3.73) dans la limite $k \rightarrow 0$

$$T_1 = \frac{2y^2}{\rho}. \quad (3.109)$$

Calculons maintenant la contribution à T_2 du terme de bord $G_V(1, 2)$. En utilisant le développement (A.11) et des coordonnées sphériques, on obtient pour $I(1, 2)$

$$I(1, 2) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \nabla_{\mathbf{r}'} \left((4\pi)^2 \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^\infty \sum_{m'=-l'}^l \frac{1}{2l+1} \frac{1}{2l'+1} \frac{r_1^l r_2^{l'}}{r^{l+l'+2}} \right. \\ \left. Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{l'm'}(\theta', \phi') Y_{l'm'}^*(\theta_2, \phi_2) \right) \cdot \hat{\mathbf{r}}' R^2 \sin \theta' d\theta' d\phi' \quad (3.110)$$

Comme $\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} = \frac{d}{dr'}$, le gradient se ramène à une simple dérivation. L'orthogonalité (A.10) des harmoniques sphériques montre que seuls les termes avec $l = l' = L$ et $m = m' = M$ subsistent:

$$I(1, 2) = (4\pi)^2 \sum_{L=0}^\infty \sum_{M=-L}^L \frac{(r_1 r_2)^L}{(2L+1)^2} \frac{-2L-2}{R^{2L+3}} Y_{LM}(\theta_1, \phi_1) Y_{LM}^*(\theta_2, \phi_2) R^2. \quad (3.111)$$

En utilisant le théorème d'addition (A.12), on peut simplifier cette expression en

$$I(1, 2) = 8\pi \sum_{L=0}^\infty \frac{L+1}{2L+1} \frac{1}{R} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^L P_L(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2). \quad (3.112)$$

où $P_L(x)$ est un polynôme de Legendre. Le terme avec $L = 0$ ne contribue pas à $G_V(1, 2)$ car il est constant par rapport à \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Tous les autres termes sont en revanche non nuls :

$$\frac{c_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{R^3} + \frac{c_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{R^4} + \dots \quad (3.113)$$

Lorsque l'on intègre $G_V(1, 2)$ sur \mathbf{r}_2 (ou \mathbf{r}_1), tous ces termes sont susceptibles de donner un résultat fini dans la limite $V \rightarrow \infty$, mais nous allons voir qu'en fait seul le premier terme survit. En effet, en utilisant la formule de Green-Ostrogradsky (A.2), on peut faire apparaître l'expression

$$\int_V \nabla_2 (r_2^L P_L(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)) d^3 \mathbf{r}_2 = R^{L+2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_L(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2) \hat{\mathbf{r}}_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2. \quad (3.114)$$

⁷ La convolution de deux dipôles donne un résultat qui tend vers un lien dipolaire (qui a la propriété (3.102)) dans la limite $r \rightarrow \infty$.

Or cette intégrale est toujours nulle, sauf dans le cas $L = 1$ ⁸ Comme $r_1 r_2 P_1(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2) = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$, on trouve que la contribution du graphe $\circ_1 \text{-----} \bullet \text{-----} \circ_2$ à T_2 est (se souvenir que nous n'avons pas inclus le signe moins dans la définition de $G_V(1, 2)$)

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{3} \left\langle \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iint_V \frac{1}{6} \rho \beta^2 (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla_1) (\mathbf{n}_2 \cdot \nabla_2) I(1, 2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \right\rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \\
& = -\frac{1}{6} \rho \beta^2 p^4 \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \frac{2}{3} \frac{8\pi}{R^3} \langle (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2)^2 \rangle_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} d^3 \mathbf{r}_1 = -\frac{2y^2}{\rho}.
\end{aligned} \tag{3.117}$$

Les termes d'ordre y^3 de T_1 et T_2 s'annulent donc mutuellement et la formule de Kirkwood (3.91) donne le résultat suivant dans le cas d'une sphère

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = y + O(\eta^3, \gamma^3). \tag{3.118}$$

Nous constatons une fois de plus que la formule de Kirkwood donne les mêmes valeurs pour les coefficients c_{nm} que nous avons trouvé en utilisant la formule fondamentale (2.62).

Ces résultats préliminaires suggèrent donc fortement que notre approche microscopique des diélectriques est compatible avec les résultats de l'électrostatique macroscopique et les relations phénoménologiques qu'elle permet d'établir.

8. Prendre l'axe z le long de $\hat{\mathbf{r}}_1$

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = (0 \quad 0 \quad 1) \quad ; \quad \hat{\mathbf{r}}_2 = (\sin \theta_2 \cos \phi_2 \quad \sin \theta_2 \sin \phi_2 \quad \cos \theta_2). \tag{3.115}$$

et se souvenir de l'orthogonalité des polynômes de Legendre ($\cos \theta = P_1(\cos \theta)$)

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{lm}. \tag{3.116}$$

Conclusion

Nous avons présenté dans ce travail une approche microscopique des diélectriques basée sur la mécanique statistique classique d'équilibre. Dans cette approche, la constante diélectrique ϵ s'exprime (tout comme dans le cas d'un plasma) en fonction du second moment de la fonction de corrélation charge-charge du système infini. La contribution des corrélations de charges intramoléculaires correspond à celle d'un gaz de dipôles libres, tandis que les corrélations intermoléculaires donnent la contribution dues aux interactions entre molécules. Cette formule pour ϵ a en fait déjà été signalée à plusieurs reprises dans la littérature sur les diélectriques, mais son caractère fondamental n'apparaît pas du tout clairement. Elle est en effet habituellement écrite au moyen des fonctions de corrélations site-site, sans faire apparaître la fonction de corrélation de charge qui est pourtant l'ingrédient naturel de la théorie de la réponse linéaire.

Nous avons également exposé en détail la méthode de Kirkwood qui conduit à une autre formule exacte pour la constante diélectrique, reliée cette fois aux fluctuations du moment dipolaire d'un échantillon de forme ellipsoïdale. Nous avons insisté sur les deux particularités étonnantes de cette équation, à savoir les compensations subtiles d'effets de géométrie qu'elle implique, et le mélange qu'elle contient entre des quantités d'origine microscopique et la phénoménologie des diélectriques basée sur l'électrostatique macroscopique. Nous avons montré comment, dans un cas particulier, ces deux formules différentes semblent conduire à la même valeur pour la constante diélectrique.

Après ces considérations sur des formules exactes pour ϵ , nous avons établi une formule approximative dans une approche de type champ moyen en basant la construction sur un calcul de mécanique statistique bien contrôlé. Nous avons pu ainsi introduire sur des bases solides l'approximation pour ϵ de Clausius-Mosotti et de Onsager. Cette approche met en évidence le fait qu'il ne faut pas inclure, dans le calcul du champ local moyen, la contribution au champ électrique associée à la polarisation supplémentaire induite dans le diélectrique par la présence du dipôle porté par la molécule test.

Nous avons ensuite étudié certains points subtils soulevés par l'approche microscopique des diélectriques sur un modèle simple dans lequel les molécules sont assimilées à des sphères dures interagissant suivant le potentiel dipolaire. Ce modèle fait intervenir deux paramètres sans dimension indépendants, η proportionnel à la densité et γ qui mesure le couplage du système, et nous avons restreint l'analyse au régime $\eta, \gamma \ll 1$ pour lequel la diagrammatique de Mayer est un formalisme particulièrement adapté.

Par une analyse ordre par ordre en densité des contributions strictement dipolaires (non couplées à des effets de volume exclu), nous avons montré que la fonction de corrélation charge-charge décroît à grande distance comme une puissance inverse en $r^{-\alpha}$. Les premiers graphes conduisent à la valeur $\alpha = 11$, mais l'analyse nécessite d'être complétée (notamment par la prise en compte des contributions de volume exclu) afin de s'assurer de l'absence de contributions plus lentes. Ce résultat montre que le premier terme correctif au potentiel $Q/\epsilon r$ d'une charge électrique infinitésimale Q placée dans un diélectrique se comporte comme r^{-7} à grande distance.

La constante diélectrique du modèle peut être représentée par la double série

$$\epsilon = 1 + \sum_{n,m=1}^{\infty} c_{nm} \gamma^n \eta^m. \quad (3.119)$$

et nous avons rappelé le calcul, par la formule du second moment, des coefficients diagonaux c_{nn} dans l'approximation de la somme des chaînes. Nous avons ensuite à nouveau étudié les premiers termes de ce développement au moyen de la formule de Kirkwood. Nos calculs préliminaires montrent que, du moins dans tous les cas particuliers que nous avons choisis, les effets de géométrie se compensent invariablement. Ceci suggère donc que la phénoménologie des diélectriques basée sur l'électrostatique macroscopique est bien compatible avec l'approche microscopique de la mécanique statistique.

Annexe A

Appendice mathématique

Calcul vectoriel

Théorème de la divergence:

$$\int_V \operatorname{div} \mathbf{f} dV = \int_{\partial V} \mathbf{f} \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{A.1})$$

Formule de Green-Ostrogradsky:

$$\int_V \nabla f dV = \int_S f d\mathbf{S} \quad (\text{A.2})$$

En particulier, en prenant $f \rightarrow fg$:

$$\int_V \nabla fg dV = \int_S fg d\mathbf{S} - \int_V f \nabla g dV \quad (\text{A.3})$$

Fonctions de Bessel modifiées

Les fonctions de Bessel modifiées sont données par la formule [1]

$$j_n(x) = (-1)^n x^n \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \frac{\sin x}{x}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.4})$$

Les 3 premières fonctions de Bessel modifiées sont par exemple

$$j_0(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad (\text{A.5})$$

$$j_1(x) = -\frac{\cos(x)}{x} + \frac{\sin(x)}{x^2} \quad (\text{A.6})$$

$$j_2(x) = -\frac{\sin x}{x} - \frac{3 \cos x}{x^2} + \frac{3 \sin x}{x^3}. \quad (\text{A.7})$$

Les fonctions $j_n(x)$ obéissent aux relations

$$\frac{2n+1}{x} j_n(x) = j_{n-1}(x) + j_{n+1}(x) \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d}{dx} (x^{-n} j_n(x)) = -x^{-n} j_{n+1}(x). \quad (\text{A.9})$$

Harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont une base orthonormées pour les fonctions scalaires sur \mathbb{R}^3 . La condition d'orthogonalité s'écrit

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (\text{A.10})$$

La fonction $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ se développe de la manière suivante sur les harmoniques sphériques (Jackson [14])

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{\min}^l}{r_{\max}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.11})$$

où $r_{\min} = \min\{r, r'\}$ et $r_{\max} = \max\{r, r'\}$

Théorème d'addition :

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.12})$$

où γ est l'angle entre les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{r}' : $\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$

Annexe B

Le champ électrique macroscopique d'un diélectrique de forme ellipsoïdale

Nous nous intéressons dans cette annexe au problème suivant: un diélectrique de volume V est plongé dans un champ électrique \mathbf{E}_0 initialement uniforme. Quelle est le champ électrique résultant \mathbf{E} (champ macroscopique) à l'intérieur du diélectrique? Il se trouve que le champ \mathbf{E} est constant et uniforme si la forme du diélectrique est une ellipsoïde. Un calcul basé sur les harmoniques elliptiques mène au résultat suivant pour le champ électrique à l'intérieur d'une ellipsoïde de demi-grand axes a, b, c [24] [25]:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 + (\epsilon - 1)A_c} \end{pmatrix} \mathbf{E}_0 \quad (\text{B.1})$$

où

$$A_\alpha = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(x + \alpha^2)\sqrt{(x + a^2)(x + b^2)(x + c^2)}} dx, \quad \alpha = a, b, c. \quad (\text{B.2})$$

L'intégrale ne peut être calculée en toute généralité¹, mais on peut établir le résultat

$$A_a + A_b + A_c = 1. \quad (\text{B.3})$$

Considérons quelques cas particuliers importants.

1) Sphère

Dans ce cas, toutes les directions de l'espace étant équivalentes, on a forcément

$$A_a = A_b = A_c = \frac{1}{3}. \quad (\text{B.4})$$

Ainsi:

$$\mathbf{E} = \frac{3}{\epsilon + 2} \mathbf{E}_0. \quad (\text{B.5})$$

1. C'est une intégrale elliptique de deuxième espèce

2) **Cylindre infini**

Prenons l'axe du cylindre comme étant le demi-grand axe c de l'ellipsoïde dans la limite $c \rightarrow \infty$. Alors

$$A_c = 0 \quad \text{et} \quad A_a = A_b = \frac{1}{2}, \quad (\text{B.6})$$

et

$$\mathbf{E} = \begin{cases} \mathbf{E}_0 & \text{si } \mathbf{E}_0 \parallel \text{axe } c \\ \frac{2}{\epsilon + 1} \mathbf{E}_0 & \text{si } \mathbf{E}_0 \parallel \text{axe } a \text{ ou } b \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

Remarquons que le résultat dans le cas où \mathbf{E}_0 est parallèle à l'axe c s'obtient trivialement de la condition aux limites (1.16).

3) **Plaque infinie**

Définissons le demi-grand axe c comme étant l'épaisseur de la plaque et prenons les limites $a \rightarrow \infty$ et $b \rightarrow \infty$. On obtient

$$A_a = A_b = 0 \quad \text{et} \quad A_c = 1 \quad (\text{B.8})$$

Ainsi:

$$\mathbf{E} = \begin{cases} \mathbf{E}_0 & \text{si } \mathbf{E}_0 \parallel \text{axe } a \text{ ou } b \\ \frac{1}{\epsilon} \mathbf{E}_0 & \text{si } \mathbf{E}_0 \parallel \text{axe } c \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

On retrouve bien les résultats attendus dans ce cas.

Remarque : vu l'équation (1.16) ces résultats peuvent se généraliser immédiatement au cas où l'ellipsoïde se trouve dans un milieu de constante diélectrique ϵ_1 au lieu du vide: il suffit de remplacer dans les formules ci-dessus ϵ par ϵ/ϵ_1 . En particulier le problème inverse (une cavité de forme ellipsoïdale creusée dans un milieu diélectrique infini dans lequel se trouve un champ électrique initialement uniforme \mathbf{E}_0) s'obtient en remplaçant ϵ par ϵ^{-1} . Par exemple, le champ à l'intérieur d'une cavité sphérique est donné par

$$\mathbf{E} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{E}_0. \quad (\text{B.10})$$

Annexe C

Transformée de Fourier du potentiel dipolaire

Dans cet appendice, nous calculons la transformée de Fourier au sens des distributions du potentiel dipolaire:

$$v(1,2) = v(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r}) = \begin{cases} -(\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} & \text{si } r \geq 2\sigma \\ 0 & \text{si } r < 2\sigma \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

dans le cas $\sigma = 0$ et dans le cas $\sigma \neq 0$. Nous prenons la convention suivante pour la transformée de Fourier

$$\tilde{v}(1,2) = \tilde{v}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k}) = \int v(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (\text{C.2})$$

Cas $\sigma = 0$:

Dans notre travail, nous n'aurons en fait pas besoin de la transformée de Fourier dans le cas $\sigma = 0$. Calculons-la tout de même car elle apparaît parfois dans la littérature sur les diélectriques ([11, 9, 23]). Montrons que la singularité du potentiel $v(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r})$ se comporte comme une fonction δ de Dirac. Pour ceci, intégrons le potentiel sur une sphère de rayon ϵ centrée sur l'origine

$$\begin{aligned} \int_{B(0,\epsilon)} v(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= - \int_{B(0,\epsilon)} (\mathbf{n}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} d^3\mathbf{r} \\ &= -\mathbf{n}_1 \cdot \int_{B(0,\epsilon)} \nabla \left((\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right) d^3\mathbf{r} \\ &= -\mathbf{n}_1 \cdot \int_{S(0,\epsilon)} (\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} \cdot d\mathbf{S} \quad \text{par (A.2)} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

En remarquant que $(\mathbf{n}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{r} = \mathbf{n}_2 \cdot \nabla \frac{1}{r}$ et en utilisant des coordonnées sphériques on trouve facilement que cette intégrale vaut

$$\frac{4\pi}{3} \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2. \quad (\text{C.4})$$

Le résultat étant indépendant de la valeur de ϵ , *le potentiel dipolaire se comporte comme la fonction $\frac{4\pi}{3} \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 \delta(\mathbf{r})$ à l'origine.*

À cause de cette singularité à l'origine, il est clair que l'on ne peut pas calculer la transformée de Fourier naïvement en prenant des coordonnées sphériques. Cela reviendrait en effet à exclure de l'intégrale (C.2) un boule de rayon $\epsilon \rightarrow 0$ et donc à laisser tomber la contribution de la fonction $\delta(\mathbf{r})$. La bonne transformée de Fourier s'obtient en fait très simplement en effectuant la substitution $\nabla \rightarrow -i\mathbf{k}$:

$$\left\| \begin{array}{l} \text{La transformée de Fourier du potentiel dipolaire non coupé à l'origine (eq. (C.1) avec } \sigma = 0) \\ \text{est} \\ \tilde{v}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k}) = 4\pi(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}). \end{array} \right. \quad (\text{C.5})$$

Nous ne démontrons pas ce résultat en détail car nous n'en avons pas besoin dans notre travail. La preuve est toutefois facile à établir: il suffit d'intégrer deux fois par parties l'équation (C.2) (formule A.3) et de montrer que les termes de surfaces sont nuls au sens des distributions.

Cas $\sigma \neq 0$:

On pourrait craindre que l'intégrale (C.2) diverge logarithmiquement car l'intégrand décroît comme r^{-3} . En fait il n'y a pas de problème grâce à sa dépendance angulaire qui rend l'intégrale convergente, comme nous allons le voir ci-dessous. Établissons le résultat suivant :

$$\left\| \begin{array}{l} \text{La transformée de Fourier du potentiel dipolaire coupé à l'origine (C.1) est:} \\ \tilde{v}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k}) = 4\pi \left(\frac{\sin(2k\sigma)}{(2k\sigma)^3} - \frac{\cos(2k\sigma)}{(2k\sigma)^2} \right) [3(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2] \\ \text{Si l'on prend la limite } \sigma \rightarrow 0, \text{ on obtient pas l'équation (C.5) à cause de la singularité } \delta \text{ à} \\ \text{l'origine du potentiel dipolaire.} \end{array} \right. \quad (\text{C.6})$$

Preuve :

Le potentiel (C.1) peut s'écrire comme

$$v(1,2) = f(r) D(1,2) \quad (\text{C.7})$$

avec

$$f(r) = \begin{cases} -\frac{1}{r^3} & \text{si } r \geq 2\sigma \\ 0 & \text{si } r < 2\sigma \end{cases} \quad \text{et} \quad D(1,2) = 3(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 \quad (\text{C.8})$$

L'intégrale (C.2) s'écrit en coordonnées sphériques

$$\tilde{v}(1,2) = -p^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(r) [3(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} r^2 \sin \theta \, d\theta d\phi dr \quad (\text{C.9})$$

$$\text{où} \quad \mathbf{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ k \end{pmatrix}; \quad \mathbf{r} = r \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}.$$

L'intégrale sur ϕ vaut

$$\int_0^{2\pi} (\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) \, d\phi = \pi (n_{1x} n_{2x} \sin^2 \theta n_{1y} n_{2y} \sin^2 \theta + 2n_{1z} n_{2z} \cos^2 \theta) = \pi \cos^2 \theta \tilde{D}(1,2) \quad (\text{C.10})$$

où nous avons posé

$$\tilde{D}(1, 2) = n_{1x}n_{2x} + n_{1y}n_{2y} - 2n_{1z}n_{2z} = 3(\mathbf{n}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}})(\mathbf{n}_2 \cdot \hat{\mathbf{k}}) - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 \quad (\text{C.11})$$

Les intégrales sur θ à évaluer sont

$$\int_0^\pi e^{-ikr \cos \theta} \sin \theta \, d\theta = \frac{2 \sin(kr)}{kr} \quad (\text{C.12})$$

$$\int_0^\pi e^{-ikr \cos \theta} \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{2 \sin(kr)}{kr} + \frac{4 \cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{4 \sin(kr)}{(kr)^3}. \quad (\text{C.13})$$

L'équation (C.2) devient ainsi

$$\tilde{v}(1, 2) = -\pi \tilde{D}(1, 2) \int_0^\infty f(r) \left\{ \frac{2 \sin(kr)}{kr} - 3 \left[\frac{2 \sin(kr)}{kr} + \frac{4 \cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{4 \sin(kr)}{(kr)^3} \right] \right\} r^2 \, dr. \quad (\text{C.14})$$

On a donc trouvé que

$$\mathcal{F} \{f(r)D(1, 2)\} = \bar{f}(k)\tilde{D}(1, 2) \quad (\text{C.15})$$

où j_2 est la fonction de Bessel modifiée (A.7) et $\bar{f}(k)$ la transformée de Hankel de $f(r)$:

$$\bar{f}(k) = -4\pi \int_0^\infty f(r)j_2(kr) r^2 \, dr. \quad (\text{C.16})$$

Comme $j_2(kr)$ décroît comme r^{-1} lorsque $r \rightarrow \infty$, on voit que *la dépendance angulaire du potentiel dipolaire est telle que l'intégrale (C.2) est convergente.*

Calculons pour terminer la démonstration la fonction $\bar{f}(k)$ lorsque f est donnée par l'équation (C.8). On a, par la formule (A.9),

$$\bar{f}(k) = 4\pi \int_{2k\sigma}^\infty \frac{j_2(x)}{x} \, dx = -4\pi \left. \frac{j_1(x)}{x} \right|_{2k\sigma}^\infty = 4\pi \left(\frac{\sin(2k\sigma)}{(2k\sigma)^3} - \frac{\cos(2k\sigma)}{(2k\sigma)^2} \right), \quad (\text{C.17})$$

ce qui établit le résultat annoncé en (C.6). \square

Bibliographie

- [1] W. W. Bell. *Spherical functions*. van Nostrand, 1968.
- [2] C. Böttcher. *Theory of electric polarization*, volume Vol. 1. Elsevier scientific publishing company, 1973.
- [3] D. Chandler. *J. Chem. Phys.*, 67(3):1113–1124, 1977.
- [4] R. Clausius. *Dis Mechanische W rmetheorie*, volume Vol. II. Braunschweig, 1879.
- [5] H. L. Friedman D. W. Jepsen. *J. Chem. Phys.*, 38, 1963.
- [6] P. Debye. *Phys. Z.*, 13:97, 1912. ; Collected papers, Interscience, New York 1954, p. 173, Polar Molecules, Dover, New York.
- [7] H. Fröhlich. *Theory of dielectrics*. Oxford University Press, 2nd edition, 1958.
- [8] H. L. Friedman. *A course in statistical mechanics*. Prentice-Hall, Inc., 1985.
- [9] R. L. Fulton. *Mol. Phys.*, 29:405, 1975.
- [10] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, 1989.
- [11] I. R. McDonald J. P. Hansen. *Theory of simple liquids*. ?, 2 edition, ?
- [12] G. Stell J. S. Høye. Statistical mechanics of polar systems. *J. Chem. Phys.*, 61:562, 1974.
- [13] G. Stell J. S. Høye. Statistical mechanics of polar systems. ii. *J. Chem. Phys.*, 64(5):1952–1966, 1976.
- [14] J. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley, 2 edition, 1975.
- [15] D. W. Jepsen. *J. Chem. Phys.*, 44, 1965.
- [16] D. W. Jepsen. *J. Chem. Phys.*, 45, 1966.
- [17] John G. Kirkwood. The dielectric polarization of polar liquids. *J. Chem. Phys.*, 7:911–919, 1939.
- [18] H. A. Lorentz. *Ann. Phys.*, 9:641, 1880. ; Theory of electrons, Dover, New York 1952.
- [19] L. Lorentz. *Ann. Phys. Chem.*, 11:70, 1880.
- [20] Ph. A. Martin. Sum rules in charged fluids. *Reviews of Modern Physics*, 60(4):1075–1127, 1988.
- [21] P. F. Mosotti. *Bibl. Univ. Modena*, 6, 1847.
- [22] L. Onsager. *J. Am. Chem. Soc.*, 58:1486, 1936.
- [23] D. Kivelson P. A. Madden. *Adv. Chem. Phys.*, 56:467, 198?
- [24] J.A. Stratton. *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill, New-York, 1941.
- [25] H. S. Zapolsky. The depolarization field inside a homogeneous dielectric: A new approach. *Am. J. Phys.*, 55:77–81, June 1987.