

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A  
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAITRISE ES SCIENCES ( PHYSIQUE )

PAR  
GUY ARSENAULT

L'INTERACTION EFFECTIVE DE MULTipoles-TEST  
DANS UN FLUIDE POLAIRE DE VOLUME FINI

AOUT 1984

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

*Dédié au Dr. Adel F. Antippa, sans qui  
tout cela ne serait pas arrivé ...*

## RESUME

Notre but est d'exprimer la contribution de longue portée de l'énergie d'interaction effective  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  de deux multipôles-test en termes des paramètres microscopiques d'un milieu diélectrique où les multipôles sont plongés. La méthode développée ici consiste à définir  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  à partir de la densité de probabilité réduite  $\rho_{LM}(1,2)$  des deux multipôles-test. Nous obtenons ensuite une formule générale pour  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  qui fait intervenir la fonction de corrélation de paire de molécules du milieu,  $\lambda_{FF}^V(3,4)$ . Les travaux de Nienhuis et Deutch ainsi que ceux de Hoye et Stell nous servent de référence pour l'expression explicite de la fonction  $\lambda_{FF}^V(3,4)$ . Un rappel de la méthode des graphes explique comment ces auteurs ont obtenu toutes les contributions de  $\lambda_{FF}^V(3,4)$  nécessaires au calcul de l'énergie d'interaction effective à longue portée. Dans le présent travail, nous basant sur les résultats obtenus par Marchildon dans le cas d'un volume infini, nous évaluons  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  pour un volume sphérique et le résultat final est valable à l'ordre 0 en  $V^{-1}$ . L'expression de  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  se généralise par la paramétrisation de la singularité de l'interaction multipôle-test-dipôle. Les paramètres en question, dénotés  $n_L$  et  $n_M$ , trouvent une interprétation physique dans le cadre d'une comparaison de la méthode présentée ici et d'un calcul macroscopique. Nous montrons que l'on peut associer un comportement microscopique des molécules du milieu à un modèle macroscopique d'interaction. Nous donnons ensuite un exemple de calcul comparé des résultats obtenus de notre méthode statistique, d'une part, et de l'électro-

statique classique, d'autre part. Cet exemple consiste à calculer le potentiel d'une charge  $Q$  plongée dans une sphère diélectrique de permittivité  $\epsilon$ .

Nous terminons en donnant une perspective de simulation de  $\epsilon$  à l'aide de l'énergie d'interaction effective. La formule obtenue pour  $\bar{\Psi}_{LM}^V(\epsilon, \lambda)$  est fonction des variables  $\eta_L$ ,  $\eta_M$  et  $\epsilon$ . Comme la densité de probabilité réduite  $\rho_{LM}(\epsilon, \lambda)$  est une fonction qui se prête bien à la simulation, une comparaison du résultat pour  $\rho_{LM}(\epsilon, \lambda)$  ainsi obtenu avec celui obtenu du calcul de  $\bar{\Psi}_{LM}^V(\epsilon, \lambda)$  permet une évaluation de  $\epsilon$ .

## REMERCIEMENTS

Que mon directeur de recherche, le Docteur Louis Marchildon, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le soutien et l'attention prodigués tout au long de ce travail. Je veux aussi le remercier pour l'inestimable assistance déployée au cours de mon cheminement académique.

Je tiens également à remercier Mlle Guylaine Désy pour son aide précieuse à la correction grammaticale de l'ouvrage.

Je désire finalement exprimer ma gratitude aux organismes qui m'ont accordé un appui financier, plus précisément le département de physique de l'UQTR, le CRSNG et le fond FCAC.

## TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME .....	ii
REMERCIEMENTS .....	iv
TABLE DES MATIERES .....	v
LISTE DES TABLEAUX .....	vii
LISTE DES FIGURES .....	viii
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRES	
I. LA FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE .....	4
I.1 Définitions et notations .....	4
I.2 Le potentiel d'interaction: méthode des graphes .....	6
I.3 L'expression de $\rho^3 h(3,4)$ par la méthode des graphes .....	9
I.4 Analyse des différentes contributions au calcul de $\rho^3 h(3,4)$ ...	16
I.5 Expression de $\rho^3 h(3,4)$ en fonction des paramètres microscopiques	22
II. L'ENERGIE D'INTERACTION EFFECTIVE $\Phi_{LM}^V(1,1)$ .....	24
II.1 Définition de $\Phi_{LM}^V(1,1)$ .....	24
II.2 Expression de $\Phi_{LM}^V(1,1)$ en termes de $\phi_{LM}, \phi_{LF}, \phi_{MF}, \phi_{FF}$ .....	28
II.3 Comparaison des travaux de Nienhuis et Deutch et de Hoye et Stell .....	35
III. L'ENERGIE D'INTERACTION EFFECTIVE DE DEUX MULTipoles DANS UN VOLUME FINI .....	39
III.1 Termes nécessaires au calcul de $\Phi_{LM}^V(1,1)$ .....	39

	Page
III.2 Calcul explicite de $\Phi_{LM}^V(u_2)$ .....	41
III.2.1 Calcul de l'intégrale $I_1$ .....	41
III.2.2 Calcul de l'intégrale $I_2$ .....	43
III.2.3 Calcul de l'intégrale $I_3$ .....	44
III.3 Expression générale de $\Phi_{LM}^V(u_2)$ .....	46
IV. INTERACTION EFFECTIVE ET PERMITTIVITE STATIQUE .....	49
IV.1 Expression de la permittivité statique $\epsilon$ .....	49
IV.2 Les termes de correction $a(L, M; z)$ et $b_\ell(L, M; z)$ .....	52
IV.3 Les paramètres $n_L$ et $n_M$ .....	52
IV.4 Exemple d'un calcul comparé de $\Phi_{LM}^V(u_2)$ .....	54
CONCLUSION .....	57
ANNEXE A: Calcul explicite des intégrales $I_1$ , $I_2$ et $I_3$ .....	59
REFERENCES .....	69

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	Lexique de la terminologie de la méthode des graphes .....	12
2	Contributions des liens $K'(i,j)$ et $v(i,j)$ .....	19
3	Contributions des graphes de la figure 3 .....	20
4	Résultats nécessaires à l'évaluation de $\mathcal{R}_{FF}^V(3,4)$ .....	36
5	Expressions entrant dans le calcul de $\mathcal{P}_{LM}^V(i,\lambda)$ .....	40

## LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	L'espace de configuration d'une molécule .....	7
2	Inhomogénéité du milieu à l'intérieur d'une sphère .....	11
3	Quelques graphes et leur expression explicite .....	15
4	Potentiel d'une charge $Q$ placée à l'intérieur d'une sphère diélectrique ( $\epsilon$ ) .....	55

## INTRODUCTION

Le présent ouvrage a pour but de contribuer au développement d'une méthode de calcul de la permittivité statique  $\epsilon$  de fluides polaires. La permittivité statique peut être définie macroscopiquement. C'est, par exemple, ce qui gouverne la réponse linéaire à l'équilibre d'une substance diélectrique à une excitation externe. C'est également le facteur (plus exactement l'inverse de celui-ci) qui modifie la force coulombienne entre deux charges plongées dans un milieu diélectrique uniforme et infini. Par ailleurs, il est possible de relier  $\epsilon$  aux propriétés microscopiques du milieu. Pour ce faire, nous introduisons d'abord l'énergie d'interaction effective de deux multipôles-test, par le biais de la densité de probabilité réduite de ceux-ci:

$$\rho_{LM}(1,2) \sim \exp \{-\beta f_{(1)}\} \exp \{-\beta f_{(2)}\} \exp \{-\beta \bar{\Psi}_{LM}^V(1,2)\}$$

la fonction  $f_{LM}(1,2)$  étant définie par:

$$\rho_{LM}(1,2) \sim \int d(3) \cdots d(N) \exp \{-\beta U_{(1,2, \dots, N)}\}$$

L'emploi de multipôles-test se justifie du fait que nous désirons

sonder le milieu diélectrique sans le perturber notablement. Mathématiquement, cela nous permet de développer l'exponentielle de l'énergie  $U(1,2,\dots,N)$  apparaissant dans la définition de  $\rho_{LM}^{(1,2,\lambda)}$ . De la comparaison des deux formes précédentes pour  $\rho_{LM}^{(1,2,\lambda)}$  résulte une fonction de  $\Phi_{LM}^{(1,2)}$  en termes des différentes interactions entre les particules présentes (multipôle-multipôle, multipôle-dipôle, dipôle-dipôle). Par ailleurs, la limitation du volume de l'échantillon brise l'invariance de translation du potentiel  $U(1,2,\dots,N)$ , ce qui se traduit par la présence des fonctions  $f_{1,1}$  et  $f_{1,2}$ . Ce calcul microscopique étant fait, nous reprenons le problème d'un point de vue macroscopique. Cela implique des relations faisant intervenir  $\epsilon$ . L'identification des deux résultats conduit à une expressions de  $\epsilon$  en termes des paramètres microscopiques de la substance de volume fini.

La forme du volume utilisée dans notre travail est une sphère de rayon  $R$ . Elle est remplie de molécules, chacune possédant un moment dipolaire  $\vec{M}$  (les molécules sont supposées non polarisables). Pour obtenir l'effet de l'interaction de ces molécules sur l'énergie d'interaction effective  $\Phi_{LM}^{(1,2)}$ , nous devons connaître la fonction de corrélation de paire  $\lambda_{1,2,3,4}$ . Cette fonction donne la répartition des molécules lorsque nous connaissons le potentiel intermoléculaire (dans notre cas: interaction dipôle-dipôle). Dans le premier chapitre, nous introduisons la fonction de corrélation de paire. Ensuite, nous exposons une méthode de calcul permettant d'exprimer  $\lambda_{1,2,3,4}$  en fonction des paramètres microscopiques du milieu. Le deuxième chapitre est consacré à l'expression de  $\Phi_{LM}^{(1,2)}$  introduite ci-haut. Nous montrons comment obtenir  $\Phi_{LM}^{(1,2)}$  du calcul de la densité de probabilité réduite des deux multipôles-test. Nous terminons ce chapitre en donnant une comparai-

son détaillée des travaux auxquels nous faisons référence dans les calculs subséquents. Le troisième chapitre fera l'objet du calcul explicite de  $\mathbb{E}_{\text{LM}}^{(1,1)}$  pour notre système. Les résultats sont présentés de façon sommaire laissant les détails de manipulations mathématiques pour l'annexe A. La notion de multipôles-test ainsi que l'interaction entre les dipôles, permet une certaine latitude dans la forme explicite de leur expression; aussi donnons-nous en fin de chapitre une expression générale de  $\mathbb{E}_{\text{LM}}^{(1,1)}$ .

Finalement le dernier chapitre explore la relation existant entre la permittivité statique  $\epsilon$  et  $\mathbb{E}_{\text{LM}}^{(1,1)}$ . Les termes de correction dûs à la forme géométrique adoptée sont ensuite examinés. Une signification physique des paramètres de l'expression générale de  $\mathbb{E}_{\text{LM}}^{(1,1)}$  est donnée. Pour terminer, nous approfondissons la comparaison entre nos résultats pour  $\mathbb{E}_{\text{LM}}^{(1,1)}$  et ceux provenant d'un calcul macroscopique.

Dans la conclusion, nous traçons le bilan du travail et certaines perspectives de simulation par ordinateur sont présentées pour l'évaluation de  $\epsilon$  dans le cas général.

## CHAPITRE I

### LA FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE

#### I.1 Définitions et notations

Dans ce chapitre, nous voulons nous donner des outils servant à mieux connaître le comportement d'un ensemble de (N-2) molécules interagissant les unes avec les autres. Il est effectivement clair que le type d'interaction moléculaire influence directement l'agencement spatial des molécules contenues dans un volume donné. Pour paramétriser ce fait, nous définissons la densité de probabilité réduite de deux particules du système de (N-2) molécules par:

$$(I.1) \quad \frac{\int d\omega_3 d\omega_4 \dots d\omega_N \exp \{-\beta U(3,4, \dots, N)\}}{\int d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N \exp \{-\beta U(1,2, \dots, N)\}}$$

Le symbole  $d\omega_i$  signifie l'élément différentiel correspondant aux coordonnées spatiales et orientationnelles de la  $i^{\text{ème}}$  particule (voir figure 1). La fonction  $U(3,4, \dots, N)$  est l'énergie potentielle d'interaction des (N-2) molécules. Si les molécules sont identiques, la fonction  $U(3,4, \dots, N)$  devient symétrique et pour une paire quelconque de particules (et non plus deux parti-

cules spécifiques), nous avons évidemment:

$$(I.2) \quad \rho(3,4) = \frac{(N-2)(N-3) \int d_1 d_2 d_3 d_4 \dots d_N \exp \{-\beta U(3,4,\dots,N)\}}{\int d_1 d_2 d_3 \dots d_N \exp \{-\beta U(3,4,\dots,N)\}}$$

L'expression de  $\rho(3,4)$  décrit la répartition de molécules aux positions (3) et (4) étant donné le potentiel d'interaction  $U(3,4,\dots,N)$ . Si  $U(3,4,\dots,N)$  ne contient pas de terme d'interaction entre les molécules (3) et (4) (soit directement, soit par particule interposée), alors les probabilités de présence de ces deux particules sont indépendantes i.e.:

$$\rho(3,4) = \rho(3)\rho(4)$$

Ceci nous amène à introduire la notion de fonction de corrélation de paire  $\lambda(3,4)$  qui aide à mieux cerner l'effet du potentiel d'interaction sur la densité de probabilité de présence des particules. Nous définissons  $\lambda(3,4)$  comme suit:

$$(I.3) \quad \rho(3,4) = \rho(3)\rho(4) [1 + \lambda(3,4)]$$

En fait, la fonction de corrélation de paire  $\lambda(3,4)$  nous renseigne directement sur l'influence du potentiel d'interaction  $U(3,4,\dots,N)$  exercée sur la structure de notre système.

Pour terminer cette section, notons l'accessibilité expérimentale de la densité de probabilité de  $\rho(3,4)$ . En effet, les expériences de diffusion de rayons X nous permettent d'obtenir la fonction de distribution radiale, qui elle, est reliée à notre  $\rho(3,4)$  (cf. réf. (1), p.351).

### I.2 Le potentiel d'interaction: méthode des graphes.

Nous avons constaté l'importance du potentiel d'interaction dans l'étude de la structure d'un système de molécules. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de traiter le problème exactement. Il nous faut donc faire des hypothèses sur la forme que prend ce potentiel d'interaction. D'ailleurs, avant d'aller plus loin, précisons le système que nous voulons étudier. Nous considérons un système de  $(N-2)$  molécules identiques dans un volume  $V$ , qui portent chacune un moment dipolaire de magnitude fixe  $\mu$  (les molécules sont supposées non polarisables). Nous supposons de plus que chaque molécule possède une symétrie cylindrique due au moment dipolaire. Chaque molécule est donc complètement localisée par sa position dans l'espace et par l'orientation de son moment dipolaire (voir figure 1).

Pour traiter l'interaction moléculaire, nous séparons le potentiel intermoléculaire  $U(i,j)$  en deux contributions: une contribution dite de courte portée et une autre dite de longue portée. Dans notre cas, nous avons:

courte portée (c.p.): interaction qui inclut un genre de "hard core".

longue portée (l.p.): interaction dipôle-dipôle

Par conséquent, nous posons:

$$(I.4) \quad U(i,j) = q(i,j) + w(i,j)$$

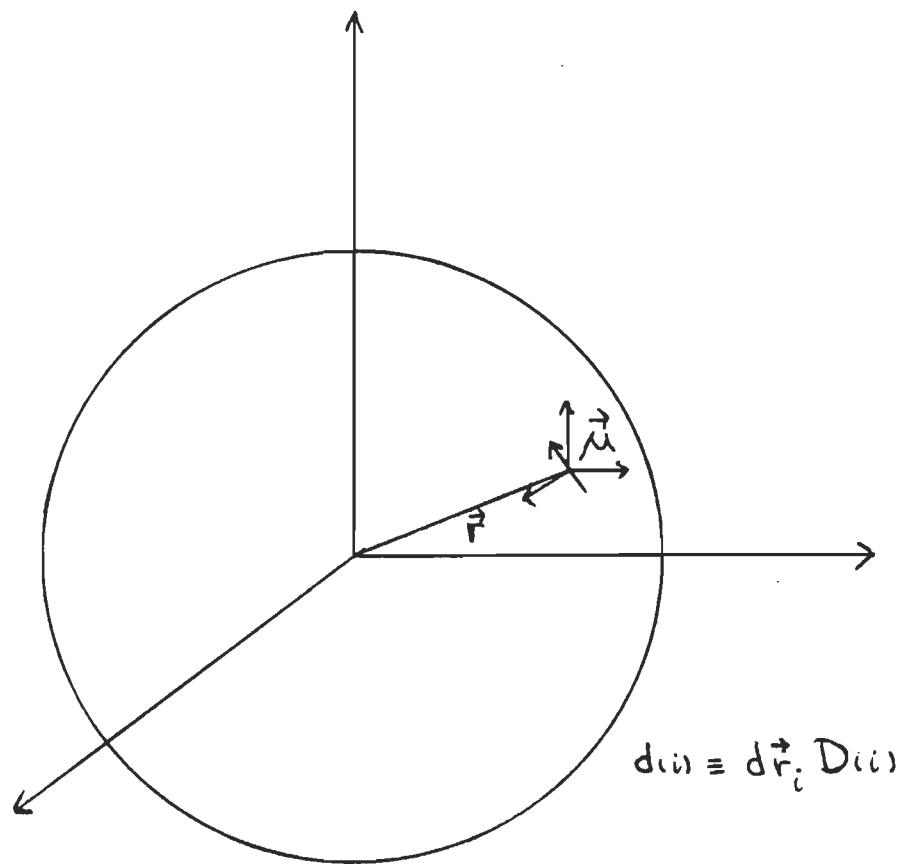


Figure 1. L'espace de configuration d'une molécule rigide se compose de ses coordonnées de position et d'orientation.

Le terme  $q(i,j)$  contient l'interaction (c.p.), tandis que  $w(i,j)$  comprend l'interaction dipôle-dipôle i.e. l'interaction (l.p.).

Nous définissons ensuite un lien  $f_{i,j}$  de Mayer<sup>(2)</sup> que nous décomposons en termes des potentiels (c.p.) et (l.p.):

$$f_{i,j} = \exp \{ -\beta U_{i,j} \} - 1 = \exp \{ -\beta q_{i,j} - \beta w_{i,j} \} - 1$$

Posant  $v_{i,j} = -\beta w_{i,j}$  et développant l'exponentielle contenant  $v_{i,j}$ , nous obtenons:

$$\begin{aligned} f_{i,j} &= \exp \{ -\beta q_{i,j} \} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!} - \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!} \right\} \\ &= \left[ \exp \{ -\beta q_{i,j} \} - 1 \right] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!} \end{aligned}$$

Le terme entre crochets [...] ne contient que des contributions de courte portée et nous le notons  $K_{i,j}$ . Donc,

$$(I.6) \quad f_{i,j} = K_{i,j} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v^m_{i,j}}{m!}$$

Dans la prochaine section, nous verrons comment trouver l'expression de  $\rho^2 h_{(3,4)}^1$  en termes de cette décomposition. Pour l'instant, voyons plutôt

---

<sup>1</sup>Notre système étant homogène, nous avons (aux effets de surface près)  $\rho_{(3)} = \rho_{(4)} = \rho$  où  $\rho$  est défini comme  $\rho = \frac{N}{V}$

les avantages de cette séparation. La partie (c.p.) du potentiel permet de prendre en considération l'impénétrabilité des molécules qui origine de la répulsion des nuages électroniques. La portée de ce potentiel est de l'ordre des dimensions moléculaires. Par contre, à plus grande distance, l'interaction dipôle-dipôle domine, favorisant une corrélation des positions des molécules sur une très grande étendue. La forme de ce potentiel est:

$$(I.7) \quad w_{(i,j)} = -\frac{\mu^2}{r_{ij}^3} \left\{ 3(\hat{s} \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{t} \cdot \hat{r}_{ij}) - (\hat{s} \cdot \hat{t}) \right\}$$

où  $\hat{s}$  et  $\hat{t}$  font référence à l'orientation respective des dipôles (i) et (j).

Il apparaît de (I.7) que  $w_{(i,j)}$  est singulier pour une distance nulle entre les dipôles ( $\hat{r}_{ij} = 0$ ). Physiquement, le potentiel dipôle-dipôle n'est plus valable à courte distance (i.e. pour  $\hat{r}_{ij}$  petit). Le potentiel d'interaction total devient plutôt une interaction plus ou moins compliquée à courte portée. La singularité de  $w_{(i,j)}$  peut être éliminée par le comportement de  $q_{(i,j)}$  à  $\hat{r}_{ij} = 0$ . D'ailleurs, il existe une bonne part d'arbitraire dans la séparation du potentiel total entre (c.p.) et (l.p.). Nous y reviendrons à la section (I.4). Remarquons finalement que les hypothèses sur le potentiel d'interaction moléculaire sont restreintes au comportement à petite distance intermoléculaire, car nous connaissons bien l'interaction dipôle-dipôle.

### I.3 L'expression de $\rho_{(i,j)}$ par la méthode des graphes.

Le but de la méthode des graphes est d'exprimer la densité de probabi-

lité réduite  $\rho_{(3,4)}$  par une fonction de la densité de probabilité à une particule  $\rho_{(1)}$  et des liens de Mayer  $f_{(i,j)}$ . Pour un système comme le nôtre, cette densité  $\rho_{(1)}$  s'écrit:

$$(I.8) \quad \rho_{(1)} = \frac{\rho}{\Omega} \equiv \bar{\rho}$$

Ici,  $\Omega$  représente le volume de l'espace des coordonnées d'orientation d'une molécule, que nous normalisons à l'unité. Par exemple, nous avons  $D_{(3,4)} = \frac{1}{4\pi} d\Omega_3$ , où  $d\Omega_3$  représente l'élément d'angle solide dans cet espace.

Le développement présenté ici réfère à l'article de Nienhuis et Deutch traitant des effets de volume sur la fonction de corrélation de paire<sup>(3)</sup>. On y note l'absence de preuve rigoureuse de la validité du résultat en limite thermodynamique ( $V \rightarrow \infty$ ) pour un système dipolaire. En effet, cette interaction décroît en  $r^{-3}$ , c'est donc dire qu'il est impossible de prévoir a priori les modifications exactes apportées par une augmentation du volume. Cependant, comme Nienhuis-Deutch l'ont soutenu, l'effet de ces modifications est d'ordre  $V^{-1/3}$  et n'affecte pas les contributions principales de courte et longue portée dans  $\lambda_{(3,4)}$ . L'équation (I.8) pour la densité possède aussi des corrections dues à la limitation du volume (voir figure 2), mais ce sont encore des effets de surface, donc d'ordre  $V^{-1/3}$ . Signalons enfin que pour alléger le texte, un lexique de la terminologie employée est présenté au tableau I.

A l'aide des liens  $f_{(i,j)}$  décrits dans la section précédente, nous pouvons écrire:

$$(I.9) \quad \rho_{(3,4)} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(l-1)!} \sum_{(i,j)} \int d\Omega^{l-1} \prod_{(i,j)} f_{(i,j)} \prod_{k=3}^{l+2} \rho_{(k)}$$

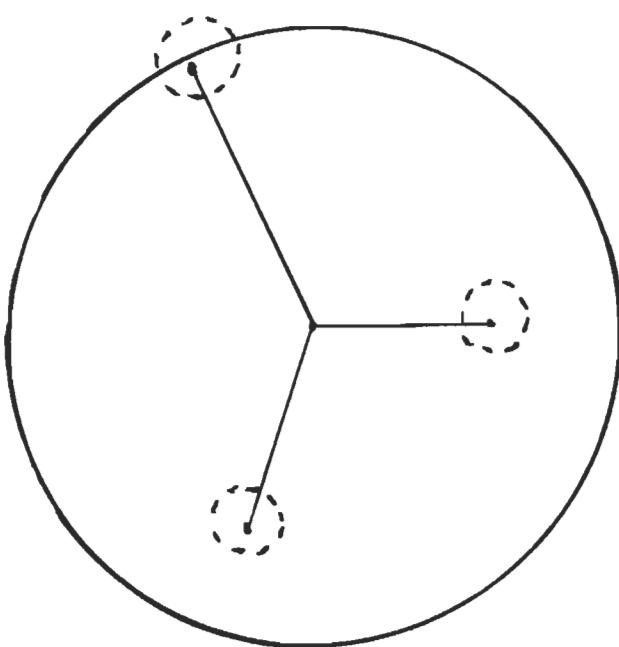


Figure 2. Pour une région à l'intérieur de la sphère l'environnement est homogène. A la surface, il se produit des inhomogénéités de la densité  $\rho_{\text{ini}}$ . Pour un volume assez grand, ces effets de surface peuvent être négligés.

## TABLEAU 1

Graphe composé: graphe qui possède entre chaque paire de points, soit un lien de courte portée, soit n'importe quel nombre de lien longue portée, soit pas de lien du tout.

Graphe connexe: on dit d'un graphe qu'il est connexe s'il existe un chemin de liens entre n'importe quelle paire de points du graphe.

Graphe étoile: un graphe est étoile s'il est connexe et s'il ne possède pas de points d'articulation.

Graphe irréductible: graphe qui devient une étoile si on ajoute un lien entre les points (3) et (4).

Graphe linéaire: ensemble de points dont certaines paires sont jointes par une ligne (lien).

Point d'articulation: point qui a la propriété de rendre un graphe non connexe si on le supprime, ainsi que tous les liens s'y rattachant.

La deuxième somme apparaissant dans (I.9) est prise sur tous les graphes linéaires  $G_l$  avec " $l$ " points  $(3, 4, \dots, l+2)$  qui deviennent étoiles en ajoutant un lien entre les points (3) et (4), s'il n'y en a pas déjà. Il est à noter qu'entre chaque paire de points, il peut y avoir un lien  $f_{i,j}$ , ou aucun. De plus, comme on l'a vu précédemment,  $\rho_{i,j} = \rho$ .

De tous les graphes se retrouvant dans l'expression de  $\rho_{(3,4)}$ , le seul qui est irréductible et non connexe est représenté par deux points, (3) et (4). Sa contribution étant  $\rho^2$ , nous écrivons  $\rho_{(3,4)}$  comme suit:

$$(I.10) \quad \rho_{(3,4)} = \rho^2 (1 + \rho_{(3,4)})$$

De (I.10), nous voyons que  $\rho^2 \rho_{(3,4)}$  est la somme des contributions de tous les graphes connexes irréductibles. Partant de cette expression pour  $\rho^2 \rho_{(3,4)}$ , les liens  $f_{i,j}$  sont séparés en contributions (c.p.)  $K'(i,j)$  et (l.p.):

$$(I.11) \quad f_{i,j} = K'(i,j) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v^m}{m!} (i,j)$$

$$\text{où } K'(i,j) = K(i,j) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} (i,j)$$

Graphiquement, la convention suivante est adoptée:

lien  $v(i,j)$  +  (trait plein)

lien  $K(i,j)$  +  (trait pointillé)

La prochaine étape consiste à substituer l'expression (I.11) de  $f_{(i,j)}$  dans l'équation (I.9). Tenant compte de (I.10), nous pouvons écrire:

$$(I.12) \quad \rho^2 \mathcal{H}_{(3,4)} = \sum_{L=2}^{\infty} \frac{1}{(L-2)!} \sum_{C_L} \int d(\kappa)^{L-2} \prod_{C_L} K_{(i,j)} \prod_{C_L} \frac{v^m_{(i,j)}}{m} \rho^L$$

La somme sur  $C_L$  est maintenant prise sur tous les graphes composés connexes irréductibles à  $L$  points, les paires  $(i,j)$  étant prises dans  $C_L$ . Dans la forme (I.12), l'intégrale se fait sur  $(L-2)$  coordonnées, tandis que la somme de ces intégrales est une fonction de (3) et (4) seulement. Nous appelons les points sur lesquels il y a intégration, des points noirs (FP), tandis que les points (3) et (4) sont des points blancs (LP).

La façon d'obtenir les contributions est simple, car entre chaque paire de points se présente l'une des possibilités suivantes:

- i) une ou plusieurs lignes pleines
- ii) une ligne pointillée
- iii) pas de ligne

La figure 3 indique quelques graphes contribuant à la fonction de corrélation de paire  $\rho^2 \mathcal{H}_{(3,4)}$  et leurs expressions obtenues selon les règles de la théorie des graphes.

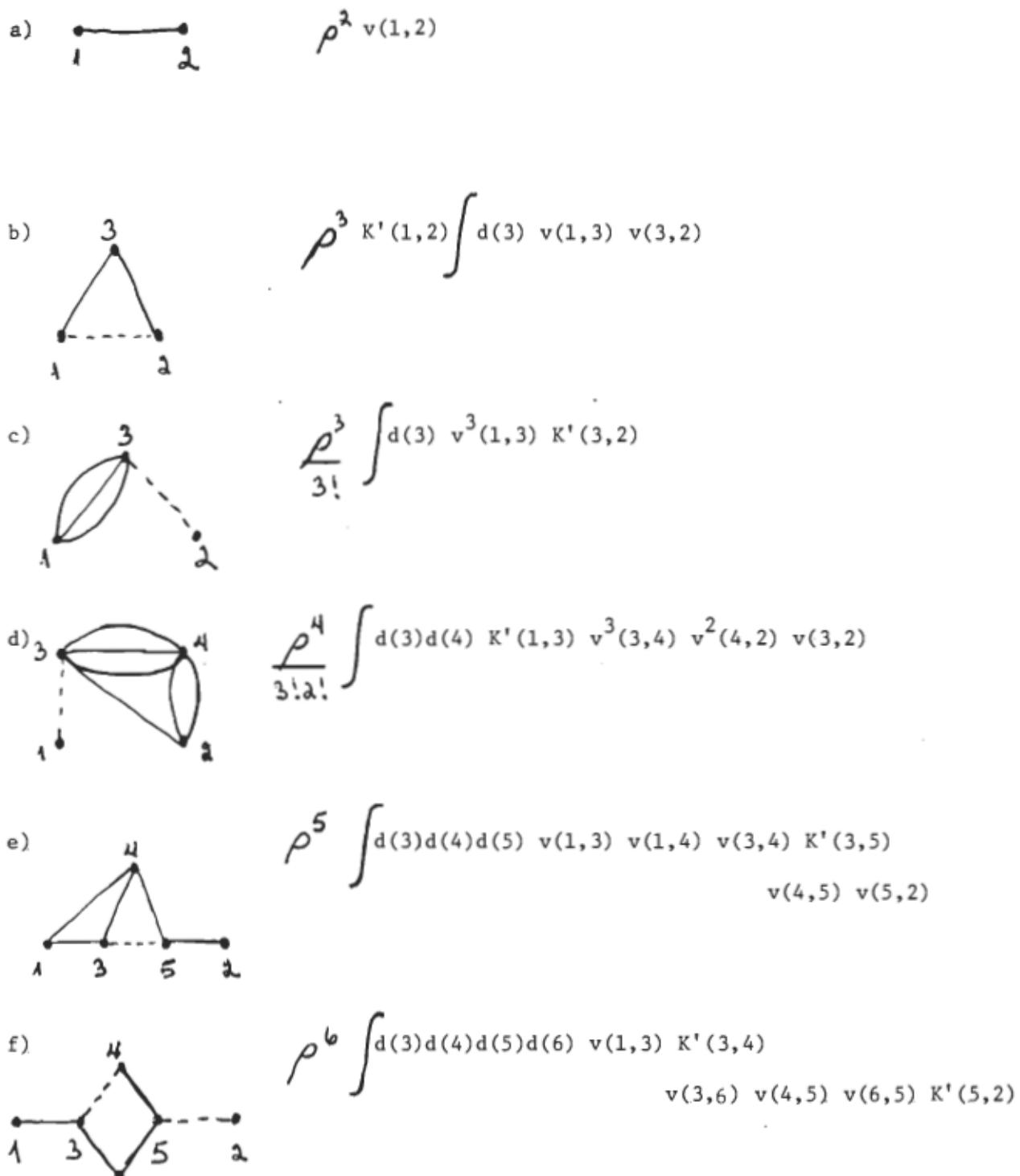


Figure 3. Quelques graphes et leur expression explicite

#### I.4 Analyse des différentes contributions au calcul de $\rho^2 h_{13,4}$

Avant d'aborder l'analyse des contributions à la fonction  $\rho^2 h_{13,4}$ , revenons à la séparation du potentiel d'interaction en termes (c.p.) et (l.p.). La partie de longue portée du potentiel total s'écrit comme suit:

$$(I.7) \quad w_{13,4} = \mu^2 \langle \hat{s} \cdot \vec{\nabla}^{(1)} \rangle \langle \hat{t} \cdot \vec{\nabla}^{(4)} \rangle \left\{ \frac{1}{r_{13}} \right\}$$

Cette forme fonctionnelle possède une singularité à  $r_{13}=0$ . Nienhuis et Deutch<sup>(3)</sup> spécifient le comportement singulier avec la condition:

$$\int_{r_{13} \leq 6} d\vec{r}_1 \langle \hat{s} \cdot \vec{\nabla}^{(1)} \rangle \langle \hat{t} \cdot \vec{\nabla}^{(4)} \rangle \left\{ \frac{1}{r_{13}} \right\} = \frac{4\pi}{3} \langle \hat{s} \cdot \hat{t} \rangle \quad \delta > 0$$

De façon plus générale, Hoye et Stell<sup>(4,5)</sup> utilisent comme contribution de longue portée du potentiel intermoléculaire:

$$(I.13) \quad w_{13,4} = \mu^2 \left\{ \langle \hat{s} \cdot \vec{\nabla}^{(1)} \rangle \langle \hat{t} \cdot \vec{\nabla}^{(4)} \rangle \left\{ \frac{1}{r_{13}} \right\} + \frac{4\pi}{3} (1-\theta) \delta(r_{13}) \langle \hat{s} \cdot \hat{t} \rangle \right\}$$

En fait, on peut toujours ajouter au terme de longue portée  $w_{13,4}$  une contribution de courte portée quelconque (paramétrisée par  $\theta$ ), pourvu qu'on la retranche de  $w_{13,4}$ . Le potentiel total ne change pas et  $w_{13,4}$  modifié représente encore la forme asymptotique de l'interaction dipôle-dipôle. Les deux formalismes coïncident pour  $\theta=1$ . Avec le lien  $v_{13,4} = -\beta w_{13,4}$  ainsi défini, nous pouvons maintenant exprimer  $\rho^2 h_{13,4}$  de notre sphère diélectrique.

De l'équation (I.12), nous constatons facilement qu'il existe un nombre incroyable de graphes composés entrant dans le calcul de  $\rho^3 h^{(3,4)}$ . Cependant, tous ces graphes ne possèdent pas la même importance, car ils ne contribuent pas de façon égale dans l'évaluation de  $\rho^3 h^{(3,4)}$ . Par exemple, on se rend compte que l'effet du graphe  pour  $r_{14}$  macroscopique est pratiquement nul. Donc, dans le but de classifier les différentes contributions, Nienhuis et Deutch introduisent un paramètre  $\delta$  défini par:

$$(I.14) \quad \delta = \frac{\beta \rho \mu^3}{\Lambda^3} \quad \text{où } \Lambda \text{ est une distance macroscopique typique de notre système.}$$

Ce paramètre  $\delta$  est petit<sup>1</sup>. En effet, de considérations expérimentales, nous savons que  $\beta \rho \mu^3$  est de l'ordre de l'unité<sup>(3)</sup>. Or, la densité est proportionnelle à  $\lambda^3$  où  $\lambda$  est de l'ordre de la distance intermoléculaires. Il devient donc évident que si  $\Lambda \gg \lambda$ , nous aurons  $\delta \ll 1$ .

Les contributions à  $\rho^3 h^{(3,4)}$  qui nous intéressent sont celles à l'ordre 0 et 1 en  $\delta$ . Ces contributions sont suffisantes pour connaître, à longue portée et à l'ordre 0 en  $V^{-1}$ , l'énergie d'interaction effective  $\Phi_{14}^V$  des multipôles-test.

---

<sup>1</sup>En fait,  $\delta$  est de l'ordre de  $V^{-4}$  où  $V$  est le volume de la sphère de molécules  $\lambda$ .

Pour classifier nos graphes, nous nous référons au tableau 2 donnant les contributions des liens (c.p.) et (l.p.). Nous voyons qu'entre chaque paire de points  $(i, j)$  où apparaît un lien  $K_{(i,j)}$ , la contribution en  $\delta$  de cette paire est d'ordre 0. La raison en est simple; la seule distance  $r_{ij}$  pour laquelle la contribution de  $K_{(i,j)}$  ne s'annule pas est microscopique. Or, à cette distance les liens  $V_{(i,j)}$  contribuent aussi à l'ordre 0 en  $\delta$ . Donc la contribution totale est bien à l'ordre 0 en  $\delta$ . On constate aisément du raisonnement précédent que pour les graphes contenant plus d'une paire de points, les différentes contributions se déterminent par les liens  $V_{(i,j)}$ . Nous donnons au tableau 3 l'analyse des contributions en puissance de  $\delta$  des graphes de la figure 3.

Notre but consiste à classifier les graphes contenus dans  $\rho^{\lambda(14)}$  par rapport à leur contribution en puissance de  $\delta$ . Pour ce faire, nous examinons les graphes composés connexes irréductibles qui sont des étoiles. À une distance microscopique, toutes les étoiles possèdent une contribution à l'ordre 0 en  $\delta$ . En effet, à cette distance la contribution dominante est celle de l'interaction courte portée (c.p.). D'autre part, la seule étoile contribuant à l'ordre 1 en  $\delta$  pour  $r_{ij}$  macroscopique est  $(i) \bullet \cdots \bullet (j)$ , puisque pour les étoiles macroscopiques à trois points et plus, il y a nécessairement au moins deux liens longue portée. Leur contribution est donc d'ordre 2 en  $\delta$ .

Les graphes de  $\rho^{\lambda(14)}$  qui ne sont pas des étoiles, sont construits par des chaînes d'étoiles liées les unes aux autres par les points d'articulation du graphe. Les liaisons se présentent ainsi (rappelons-nous que les graphes considérés sont irréductibles):

TABLEAU 2

Contribution des liens  $K'(i,j)$  et  $v(i,j)$ 

$r_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$	$K'(i,j)$	$v(i,j)$
macroscopique	ne contribue pas	$\delta^4$
microscopique	dépend des liens $v(i,j)$ présents	$\delta^6$

## TABLEAU 3

Contribution des graphes de la figure 3.

- a) Pour  $r_{12}$  microscopique, la contribution est à l'ordre  $\delta^0$ , mais pour  $r_{12}$  macroscopique elle est de  $\delta^1$ .
- b) Pour  $r_{12}$  macroscopique ce graphe ne contribue pas. Sa seule contribution est donc pour  $r_{12}$  microscopique; à l'ordre  $\delta^0$ .
- c) Ce graphe contribue à l'ordre  $\delta^0$  pour  $r_{13}$  microscopique, autrement il est à l'ordre  $\delta^3$ .
- d) Pour  $r_{12}$  microscopique ce graphe a une contribution dominante d'ordre  $\delta^0$ , i.e. quand  $r_{13}$ ,  $r_{34}$  et  $r_{42}$  sont aussi microscopiques. Pour  $r_{12}$  macroscopique, l'ordre est au moins en  $\delta^2$ , puisque le point (3) est distancé macroscopiquement du point (2).
- e) Contribution d'ordre  $\delta^0$  pour  $r_{12}$  microscopique. Il y a aussi contribution en  $\delta^1$  pour l'étoile (1,3,4,5) microscopique et une séparation  $r_{52}$  macroscopique.
- f) Encore une fois, pour  $r_{12}$  microscopique, il existe une configuration ayant une contribution d'ordre  $\delta^0$ . Autrement, on a une contribution d'ordre  $\delta^1$  si  $r_{35}$  est microscopique. Pour les autres configurations, le graphe est au moins à l'ordre  $\delta^2$ .

- si l'étoile contient le point (3) ou (4),  
elle est liée à une autre étoile.

- si l'étoile ne contient pas les points (3) et (4), elle est liée à deux autres étoiles.

Pour une distance  $r_{34}$  microscopique, toutes les chaînes d'étoiles ont une contribution d'ordre 0 en  $\delta$  pour la raison exposée précédemment. Pour  $r_{34}$  macroscopique, les seules contributions d'ordre 1 proviennent des chaînes d'étoiles ayant (i) ——— (j) comme étoile constituante. Les graphes ne contenant pas (i) ——— (j) comme constituante, sont d'ordre 0 pour  $r_{34}$  microscopique et au moins en  $\delta^2$  pour  $r_{34}$  macroscopique. La contribution à l'ordre 0 de ces graphes se note  $\mathcal{H}^{(0)}(3,4)$ . Remarquons que  $\mathcal{H}^{(0)}(3,4)$  n'est pas la contribution totale en  $\delta$  de  $\rho^2 \mathcal{H}(3,4)$ , puisque les graphes contribuant à l'ordre 1 pour  $r_{34}$  macroscopique sont à l'ordre 0 pour  $r_{34}$  microscopique. Cette dernière contribution est notée  $\mathcal{H}^{(1)}(3,4)$  et elle provient des chaînes d'étoiles ayant (i) ——— (j) comme constituante. La fonction  $\rho^2 \mathcal{H}(3,4)$  s'écrit:

$$(I.15) \quad \rho^2 \mathcal{H}(3,4) = \mathcal{H}^{(0)}(3,4) + \mathcal{H}^{(1)}(3,4)$$

L'équation (I.15) donne la contribution en  $\delta^0$  pour  $r_{34}$  microscopique et en  $\delta^1$  pour  $r_{34}$  macroscopique. Donc, pour toute séparation, les graphes de  $\mathcal{H}^{(0)}(3,4)$  et  $\mathcal{H}^{(1)}(3,4)$  donnent entièrement les contributions que nous voulons. Comme Nienhuis et Deutch le montrent,  $\mathcal{H}^{(0)}(3,4)$  est indépendant du volume de l'échantillon, tandis que  $\mathcal{H}^{(1)}(3,4)$  dépend de  $V$ .

### I.5 Expression de $\rho^2 h_{(3,4)}$ en fonction des paramètres microscopiques

Dans l'équation (I.15), le terme  $h_{(3,4)}$  ne contient que des contributions de courte portée. C'est la corrélation de position et d'orientation pour des dipôles très voisins. Cette corrélation donne lieu à un dipôle moyen<sup>(3)</sup>  $\vec{\kappa}_i$  s'exprimant par:

$$(I.16) \quad \rho^2 \vec{\kappa}_i = \int_V d\vec{r}_{ij} h^{(1)}(i,j) \vec{\mu}_j$$

La définition de  $\vec{\kappa}_i$  en fait un paramètre microscopique du système. Les contributions de longue portée de la fonction de corrélation de paire sont fonction de  $\vec{\kappa}_i$ . Le terme  $h^{(1)}(3,4)$  s'écrit:

$$(I.17) \quad h^{(1)}(3,4) = \frac{\beta \rho^2}{\epsilon} \left[ \vec{\mu}_3 + \vec{\kappa}_3 \right] \cdot \mathcal{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \left[ \vec{\mu}_4 + \vec{\kappa}_4 \right]$$

Le tenseur  $\mathcal{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  représente le lien de longue portée liant le dipôle  $\vec{\mu}_3$  et son entourage  $(\vec{\kappa}_3)$  au dipôle  $\vec{\mu}_4$  et son entourage  $(\vec{\kappa}_4)$ . Il se compose de deux termes: le tenseur d'interaction dipôle-dipôle  $T(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  et le tenseur de réaction  $R(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$ . Nous avons donc<sup>(3)</sup>:

$$\mathcal{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = T(\vec{r}_3, \vec{r}_4) + R(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$$

$$(I.18) \quad T(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = - \vec{\nabla}^{(3)} \vec{\nabla}^{(4)} \{ r_{34}^{-1} \}$$

$$(I.19) \quad R(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(1-\epsilon)(l+1)}{(2l+2)R} \vec{\nabla}^{(3)} \vec{\nabla}^{(4)} \left( \frac{r_3 r_4}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_3, \hat{r}_4)$$

Soulignons immédiatement que la singularité du terme  $T(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  se traite avec la valeur  $\theta=1$  (voir éq.I.13). La présence du terme  $R(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  s'explique par le fait que les interactions entre les molécules de la sphère sont tronquées. L'équation (I.19) est donnée pour une sphère de rayon  $R$ ;  $P_\ell$  est un polynôme de Legendre où  $\hat{\vec{r}}_3 \cdot \hat{\vec{r}}_4$  est le cosinus de l'angle entre  $\vec{r}_3$  et  $\vec{r}_4$ . Le tenseur  $R(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  dépend évidemment du volume de la sphère et cette dépendance se transmet à la corrélation de longue portée  $\mathcal{R}^{(3,4)}$ . Les expressions (I.16) et (I.17), nous permettent donc de connaître la fonction de corrélation de paire  $\rho^{(3,4)}$  en termes des paramètres microscopiques du milieu diélectrique, la permittivité  $\epsilon$  pouvant elle-même s'exprimer au moyen de ces paramètres.

## CHAPITRE II

### L'ENERGIE D'INTERACTION EFFECTIVE $\Phi_{LM}^V(\mathbf{U}_{12})$

#### III.1 Définition de $\Phi_{LM}^V(\mathbf{U}_{12})$

Nous plongeons deux multipôles-test d'ordre arbitraire L et M dans la sphère diélectrique<sup>1</sup>. La densité de probabilité réduite de ces deux multipôles-test est (voir éq.I.1):

$$(III.1) \quad \rho_{LM}(\mathbf{U}_{12}) = \frac{\int d\mathbf{U}_1 \dots d\mathbf{U}_N \exp \{-\beta U_{12, \dots, N}\}}{\int d\mathbf{U}_1 d\mathbf{U}_2 \dots d\mathbf{U}_N \exp \{-\beta U_{12, \dots, N}\}}$$

Il faut bien faire la distinction entre les fonctions  $\rho(3,4)$  du chapitre I et  $\rho_{LM}(\mathbf{U}_{12})$  introduite ici. La densité de probabilité  $\rho(3,4)$  se réfère uniquement au système de (N-2) molécules polaires. L'énergie d'interaction entrant

---

<sup>1</sup> Rappelons qu'il y a (N-2) molécules de moment dipolaire  $\mu$  dans la sphère.

dans l'expression de  $\rho_{LM}^{(1,2)}$  est le potentiel intermoléculaire. Dans l'équation (II.1), le terme énergétique comprend aussi l'interaction des multipôles-test L et M entre eux ainsi que l'interaction des multipôles-test avec les molécules du milieu. L'énergie d'interaction totale  $U(1,2,\dots,N)$  est donc modifiée et l'expression de  $\rho_{LM}^{(1,2)}$  diffère de celle de  $\rho^{(1,2)}$ .

Pour calculer  $\rho_{LM}^{(1,2)}$ , il faut connaître  $U(1,2,\dots,N)$ . Appelons les molécules du milieu les molécules F; nous avons dans  $U(1,2,\dots,N)$  les trois types de termes suivants:

- 1- Interaction multipôle L-multipôle M  $\rightarrow \phi_{LM}$
- 2- Interaction multipôle-molécule F  $\rightarrow \phi_{LF}, \phi_{MF}$
- 3- Interaction molécule F-molécule F  $\rightarrow \phi_{FF}$

Nous écrivons la fonction  $U(1,2,\dots,N)$  comme suit:

$$(II.2) \quad U(1,2,\dots,N) = \phi_{LM}^{(1,2)} + \sum_{i=3}^N \left\{ \phi_{LF}^{(1,i)} + \phi_{MF}^{(2,i)} \right\} + \sum_{i>2}^N \phi_{FF}^{(i,i)}$$

D'autre part, nous définissons l'énergie d'interaction effective  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  à partir de  $\rho_{LM}^{(1,2)}$ :

$$(II.3) \quad \rho_{LM}^{(1,2)} = \sum \exp \{-\beta f_{12}\} \exp \{-\beta f_{21}\} \exp \{-\beta \Phi_{LM}^V(1,2)\}$$

---

<sup>1</sup> Pour bien identifier le système auquel on se réfère, nous écrivons  $\rho_{LM}^{(1,2)}$  pour la densité de probabilité réduite des deux multipôles-test et  $\rho_{FF}^{(3,4)}$  pour la densité réduite des molécules du milieu diélectrique.

Ici,  $\psi$  est une constante de normalisation. Les fonctions  $f(1)$  et  $f(2)$  ne dépendent que des coordonnées des multipôles L et M, respectivement. Ces fonctions correspondent à une énergie potentielle non uniforme dont l'origine tient du fait que le système a un volume fini et n'est donc pas invariant sous les translations spatiales.  $\Phi_{LM}^V$  est l'énergie d'interaction effective des deux multipôles, qui dépend de leur présence simultanée.

A partir du calcul explicité de l'intégrale (II.1), nous montrerons à la section suivante comment obtenir  $\Phi_{LM}^V$ . Avant d'entreprendre ces calculs, élaborons la notation employée pour les fonctions  $\phi_L$ ,  $\phi_M$  et  $\psi$ . La solution générale réelle et partout finie de l'équation de Laplace d'un multipôle d'ordre L placé à l'origine est:

$$(II.4) \quad \psi_L(\vec{r}) = \sum_{l=-L}^L c_l r^{-(L+l)} Y_L(l)$$

où  $c_l$  sont des constantes et  $Y_L$  sont des harmoniques sphériques.

Nous voulons écrire cette sommation sous forme condensée. Pour cela, nous introduisons un tenseur de rang L dont les éléments réels sont des combinaisons des  $c_l$ . La condition imposée sur ce tenseur L est que sa trace soit nulle. Le potentiel  $\psi_L(\vec{r})$  devient:

$$(II.5) \quad \psi_L(\vec{r}) = \frac{(-1)^L}{(2L-1)!!} L_{\alpha_1 \dots \alpha_L} \nabla_{\alpha_1} \dots \nabla_{\alpha_L} \{ r^{-1} \}$$

où la convention de sommation est employée.

Pour abréger ce résultat, nous adoptons les notations suivantes:

$$(L \cdot \vec{v}) = L_{\alpha_1 \dots \alpha_L} v_{\alpha_1} \dots v_{\alpha_L} \quad (II.7)$$

$$(L \cdot \vec{v})_{\alpha} = L_{\alpha \alpha_2 \dots \alpha_L} v_{\alpha_2} \dots v_{\alpha_L}$$

où  $\vec{v}$  est un vecteur quelconque.

L'équation (II.6) s'écrit donc:

$$\psi_L(\vec{r}) = \frac{(-1)^L}{(2L-1)!!} (L \cdot \vec{\nabla}) \{ r^{-L} \}$$

De ce résultat, nous pouvons écrire l'énergie d'interaction  $\phi_{LM}^{(1,2)}$  comme:

$$(II.8) \quad \phi_{LM}^{(1,2)} = \frac{(-1)^M}{(2L-1)!! (2M-1)!!} (L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)}) \{ r^{-L} \}$$

avec  $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$

Pour nous convaincre de la forme (II.8), considérons l'énergie d'interaction du multipôle L situé à  $\vec{r}_1$  avec une charge (M=0) située à  $\vec{r}_2$ . On a:

$$q \psi_L(\vec{r}) = \frac{(-1)^L}{(2L-1)!!} (L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) \{ q r^{-L} \} = \frac{1}{(2L-1)!!} (L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) \{ q r^{-L} \}$$

D'où la généralisation précédente (II.8), car le potentiel d'une charge à l'origine est justement  $q r^{-L}$ .

---

<sup>1</sup> Pour  $\psi_F$  et  $\psi_{MF}$ , on pose M=1 et L=1 respectivement.

Dans l'expression des énergie d'interaction  $\phi_{LF}$  et  $\phi_{MF}$ , il y a une singularité de la fonction pour  $\vec{r} = 0$ . On peut montrer qu'une contribution additionnelle, nulle pour  $\vec{r} \neq 0$  mais singulière à  $\vec{r} = 0$ , est consistante avec la notion de multipôle-test. Cette contribution se paramétrise par une constante  $\eta_L$  ( $\eta_M$ ) comme suit:

$$\phi_{LF}(L, \lambda) = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(L)}) (\lambda \cdot \vec{\nabla}^{(L)})}{(2L-1)!} \{r^{-4}\} - \frac{\mu 4\pi L \eta_L \hat{S}_L(L \cdot \vec{\nabla}^{(L)})}{2L+1} \delta(\vec{r})$$

Nous expliquerons un peu plus en détail la signification physique de ces termes à la section (IV.3).

### II.2 Expression de $\Phi_{LM}^V(L, \lambda)$ en termes de $\phi_{LM}$ , $\phi_{LF}$ , $\phi_{MF}$ , $\eta_{LF}$

Nous voulons exprimer la modification apportée par le milieu diélectrique (les (N-2) molécules polaires) à l'interaction des deux multipôles-test L et M d'ordre arbitraire. La démarche de calcul consiste à comparer le résultat de (II.1) avec la définition de la fonction  $\Phi_{LM}^V(L, \lambda)$  (II.3). L'emploi de multipôles-test, nous permet un développement du terme exponentiel en un petit paramètre<sup>1</sup>. Ainsi, l'interaction  $\phi_{FF}$  est d'ordre 0, les interactions  $\phi_{LF}$  et  $\phi_{MF}$  sont à l'ordre 1 et  $\phi_{LM}$  est à l'ordre 2 de ce petit paramètre.

---

<sup>1</sup> Notons que nous n'avons pas besoin d'expliciter ce paramètre.

Notons le numérateur de (II.1) par  $N$ , nous avons:

$$N = \int d\omega_1 \dots d\omega_N \exp \{-\beta U(\omega_1, \dots, \omega_N)\}$$

Le dénominateur étant un facteur de normalisation, il est contenu dans la définition de la constante  $\beta$  de l'équation (II.3). Avec l'énergie donnée dans (II.2), nous écrivons<sup>1</sup>  $N$ , en gardant tous les termes jusqu'au second ordre:

$$\begin{aligned} N &= \exp \{-\beta \phi_{LM}(1,2)\} \int d\omega_1 \dots d\omega_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ -\beta \sum_{i>3}^N (\phi_{LF}(1,i) + \phi_{MF}(2,i)) \right\} \\ &= \exp \{-\beta \phi_{LM}(1,2)\} \int d\omega_1 \dots d\omega_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} \times \\ &\quad \times \left[ 1 - \beta \sum_{i>3}^N (\phi_{LF}(1,i) + \phi_{MF}(2,i)) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^2}{2} \sum_{i>3}^N \sum_{j>3}^N (\phi_{LF}(1,i) + \phi_{MF}(2,i)) (\phi_{LF}(1,j) + \phi_{MF}(2,j)) \right] \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Pour alléger la notation, nous ne spécifions pas immédiatement les bornes d'intégration.

Introduisons les définitions suivantes:

$$\rho_F(\beta) = \frac{(N-2)}{\int} \int d_{1,4} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\}$$

(II.9)

$$\rho_{FF}(3,4) = \frac{(N-2)(N-3)}{\int} \int d_{1,5} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\}$$

$$\text{avec } f = \int d_{1,3} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\}$$

La symétrie du système nous permet d'écrire:

$$\begin{aligned} \int d_{1,3} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} \sum_{i=3}^N (\phi_{LF}(1,i) + \phi_{MF}(2,i)) \\ = (N-2) \int d_{1,3} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} (\phi_{LF}(1,3) + \phi_{MF}(2,3)) \end{aligned}$$

(II.10)

$$\begin{aligned} \int d_{1,3} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} \sum_{i=3}^N \sum_{j=3}^N (\phi_{LF}(1,i) + \phi_{MF}(2,i)) \times \\ \times (\phi_{LF}(1,j) + \phi_{MF}(2,j)) \end{aligned}$$

$$= (N-2)(N-3) \int d_{1,3} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} (\phi_{LF}(1,3) + \phi_{MF}(2,3)) \times$$

$$\times (\phi_{LF}(1,4) + \phi_{MF}(2,4))$$

$$+ (N-2) \int d_{1,3} \cdots d_{1,N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i>j>2}^N \phi_{FF}(i,j) \right\} (\phi_{LF}(1,3) + \phi_{MF}(2,3))^2$$

Notant que  $\phi_{LF}^{(2,3)} = \phi_{FM}^{(3,2)}$ , nous obtenons en portant (II.9) et (II.10) dans l'expression pour  $N$  :

$$N = \exp \left\{ -\beta \phi_{LM}^{(4,2)} \right\} \left\{ 1 - \beta \int d(3) \rho_F^{(3)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \right) \right. \\ \left. + \frac{\beta^2}{2} \int d(3) d(4) \rho_{FF}^{(3,4)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \right) \left( \phi_{LF}^{(1,4)} + \phi_{FM}^{(4,2)} \right) \right. \\ \left. + \frac{\beta^2}{2} \int d(3) \rho_F^{(3)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \right)^2 \right\}$$

De l'équation (I.3), nous avons :

$$\rho_{FF}^{(3,4)} = \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} \left( 1 + \ln_{FF}^{(3,4)} \right)$$

Alors  $N$  s'écrit :

$$(II.11) \quad N = \int \exp \left\{ -\beta \phi_{LM}^{(4,2)} \right\} \left\{ 1 - \beta \int d(3) \rho_F^{(3)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \right) \right. \\ \left. + \frac{\beta^2}{2} \int d(3) \rho_F^{(3)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \right)^2 + \frac{\beta^2}{2} \int d(3) d(4) \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{LF}^{(1,4)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \phi_{FM}^{(4,2)} \right) \right. \\ \left. + \frac{\beta^2}{2} \int d(3) d(4) \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} \ln_{FF}^{(3,4)} \left( \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{LF}^{(1,4)} + \phi_{FM}^{(3,2)} \phi_{FM}^{(4,2)} \right) \right. \\ \left. + \beta^2 \int d(3) \rho_F^{(3)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(3,2)} + \beta^2 \int d(3) d(4) \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(4,2)} \right. \\ \left. + \beta^2 \int d(3) d(4) \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} \ln_{FF}^{(3,4)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(4,2)} \right\}$$

Pour arriver à la valeur de  $\rho_{LM}(1,2)$  donnée par (II.3), nous allons isoler les termes de  $N$  ne dépendant que de la variable (1) ou (2) exclusivement.

Pour cela, nous définissons les fonctions suivantes:

$$\begin{aligned}
 \chi_L(1) &= \int d\omega_1 \rho_F(\omega_1) \phi_{LF}(1,1) \\
 \chi_M(2) &= \int d\omega_2 \rho_F(\omega_2) \phi_{FM}(2,2) \\
 \text{(II.12)} \quad \Sigma_L(1) &= \int d\omega_1 \rho_F(\omega_1) \phi_{LF}^2(1,1) + \int d\omega_1 d\omega_2 \rho_F(\omega_1) \rho_F(\omega_2) h_{FF}(1,2) \phi_{LF}(1,1) \phi_{LF}(1,2) \\
 \Sigma_M(2) &= \int d\omega_2 \rho_F(\omega_2) \phi_{FM}^2(2,2) + \int d\omega_1 d\omega_2 \rho_F(\omega_1) \rho_F(\omega_2) h_{FF}(1,2) \phi_{FM}(1,2) \phi_{FM}(2,2)
 \end{aligned}$$

Substituant les valeurs de (II.12) dans l'expression (II.11), nous obtenons:

$$\begin{aligned}
 N = \int \exp \{ -\beta \phi_{LM}(1,2) \} \left\{ 1 + \beta^2 \int d\omega_3 d\omega_4 \rho_F(\omega_3) \rho_F(\omega_4) h_{FF}(3,4) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2) \right. \\
 + \beta^2 \int d\omega_3 d\omega_4 \rho_F(\omega_3) \rho_F(\omega_4) h_{FF}(3,4) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(4,2) \\
 - \beta \chi_L(1) - \beta \chi_M(2) + \frac{\beta^2 \chi_L^2(1)}{2} + \frac{\beta^2 \chi_M^2(2)}{2} + \beta^2 \chi_L(1) \chi_M(2) \\
 \left. + \frac{\beta^2 \Sigma_L(1)}{2} + \frac{\beta^2 \Sigma_M(2)}{2} \right\}
 \end{aligned}$$

$$N = \int \exp \{-\beta \phi_{LM}^{(1,2)}\} \left\{ 1 + \beta^2 \int d(3) \rho_F^{(3)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(3,2)} \right. \\ + \beta^2 \int d(3) d(4) \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} h_{FF}^{(3,4)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(4,2)} \\ - \beta (\chi_L^{(1)} + \chi_M^{(2)}) + \frac{\beta^2}{2} (\chi_L^{(1)} + \chi_M^{(2)})^2 \\ \left. + \frac{\beta^2}{2} (\chi_L^{(1)} + \chi_M^{(2)}) \right\}$$

Remarquons que  $\chi_L^{(1)}$  et  $\chi_M^{(2)}$  sont au premier ordre du petit paramètre et que  $\chi_L^{(1)}$  et  $\chi_M^{(2)}$  sont au second ordre du petit paramètre. Ceci nous permet d'écrire, au second ordre près:

$$N = \int \exp \{-\beta \phi_{LM}^{(1,2)}\} \left\{ 1 + \beta^2 \int d(3) \rho_F^{(3)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(3,2)} \right. \\ + \beta^2 \int d(3) d(4) \rho_F^{(3)} \rho_F^{(4)} h_{FF}^{(3,4)} \phi_{LF}^{(1,3)} \phi_{FM}^{(4,2)} \left. \right\} \\ \times \left\{ 1 - \beta (\chi_L^{(1)} + \chi_L^{(2)} - \frac{\beta \chi_L^{(1)}}{2} - \frac{\beta \chi_M^{(2)}}{2}) + \frac{\beta^2}{2} (\chi_L^{(1)} + \chi_M^{(2)})^2 \right\}$$

Posant:

$$f_{(1)} = \chi_L^{(1)} - \frac{\beta \chi_L^{(1)}}{2}$$

$$f_{(2)} = \chi_M^{(2)} - \frac{\beta \chi_M^{(2)}}{2}$$

Nous obtenons finalement pour le numérateur:

$$(II.13) \quad N = \int \exp \{-\beta \phi_{LM}(1,2)\} \exp \{-\beta (f_{111} + f_{121})\} \\ \times \exp \left\{ -\beta \left( -\beta \int d(3) \rho_F(3) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2) - \beta \int d(3) d(4) \rho_F(3) \rho_F(4) h_{FF}(3,4) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(4,2) \right) \right\}$$

Reportant (II.13) dans (II.1), nous avons:

$$\rho_{LM}(1,2) = \int \exp \{-\beta f_{111}\} \exp \{-\beta f_{121}\} \exp \left\{ -\beta \left( \phi_{LM}(1,2) - \beta \int d(3) \rho_F(3) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2) \right. \right. \\ \left. \left. - \beta \int d(3) d(4) \rho_F(3) \rho_F(4) h_{FF}(3,4) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(4,2) \right) \right\}$$

Une comparaison de cette valeur avec l'équation (II.3) conduit à l'identification suivante:

$$(II.14) \quad \Phi_{LM}^V(1,2) = \phi_{LM}(1,2) - \beta \int_{r_3 < R} d(3) \rho_F(3) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2) \\ - \beta \int_{r_3, r_4 < R} d(3) d(4) \rho_F(3) \rho_F(4) \phi_{LF}(1,3) h_{FF}(3,4) \phi_{FM}(4,2)$$

Cette expression pour  $\Phi_{LM}^V(1,2)$  est formellement exacte pour deux multipôles-test quelconques au second ordre du petit paramètre.

### II.3 Comparaison des travaux de Nienhuis et Deutch<sup>(3)</sup> et de Hoye et Stell<sup>(4,5)</sup>

Dans la section (I.4), nous avons vu comment Nienhuis et Deutch<sup>(3)</sup> obtiennent l'expression explicite pour la contribution à longue portée de la fonction de corrélation de paire (éq.I.22) pour une géométrie finie. D'autre part, nous référant à l'article de Hoye et Stell<sup>(4,5)</sup>, nous savons comment exprimer  $\rho_{FF}^{\infty}(3,4)$  dans la limite thermodynamique (i.e. à volume infini). Notons qu'alors  $\rho_F^{(i)}$  est rigoureusement uniforme et égal à  $\rho$ .

La fonction de corrélation de paire entrant dans l'équation (II.14) se note  $\mathfrak{h}_{FF}^V(3,4)$ . Elle se met sous la forme:

$$(II.15) \quad \mathfrak{h}_{FF}^V(3,4) = \mathfrak{h}_{FF}^{\infty}(3,4) - \Delta \mathfrak{h}_{FF}(3,4)$$

où  $\mathfrak{h}_{FF}^{\infty}(3,4)$  est donné par Hoye et Stell et  $\Delta \mathfrak{h}_{FF}(3,4)$  par Nienhuis et Deutch.

Il faut maintenant établir un parallèle entre les deux formalismes pour utiliser convenablement l'équation (II.15). Le tableau 4 résume les relations dont nous avons besoin.

En premier lieu, comparons les contributions de courte portée. D'une part, nous avons:

$$(HS) \quad J(3,4) + \left\{ B_{121} - (1+a_2) A_{121} \right\} \hat{s} \cdot \hat{t} \delta(\vec{r}_{12})$$

et d'autre part:

TABLEAU 4

Résultats nécessaires à l'évaluation de  $\mathbf{h}_{FF}^V(3,4)$ Travaux de Hoye et Stell<sup>(4,5)</sup>

$$\rho \mathbf{h}_{FF}^{\infty}(3,4) = -\frac{3A_{(2)}}{4\pi} \hat{s} \cdot \mathbf{T}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \hat{t} + (B_{(2)} - (1+z_2)A_{(2)}) \hat{s} \cdot \hat{t} \delta(\vec{r}_{34})$$

$$+ \mathbf{J}(3,4)$$

$$\text{où } \int d\mathbf{r}_{(4)} \vec{\mu}_4 \mathbf{J}(3,4) = 0$$

$$A_{(2)} = \frac{-3z^2}{y(1+z_2)(1-z)}, \quad B_{(2)} = 3(z/y - 1)$$

$$z = \frac{y(3+B_1)}{3+\theta y(3+B_1)}, \quad y = \frac{4\pi\rho\mu^2}{9}$$

Travaux de Nienhuis et Deutch<sup>(3)</sup>

$$\rho^2 \mathbf{h}_{FF}(3,4) = \mathbf{h}_2^{(1)}(3,4) + \mathbf{h}_2^{(2)}(3,4)$$

$$\mathbf{h}_2^{(1)}(3,4) = \frac{\beta\rho^2}{\varepsilon} (\vec{\mu}_3 + \vec{x}_3) \cdot \mathbf{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot (\vec{\mu}_4 + \vec{x}_4)$$

$$\rho \vec{\mathbf{h}}_c = \int d\mathbf{r}_{(j)} \mathbf{h}_2^{(1)}(i,j) \vec{\mu}_j$$

$$\mathbf{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = \mathbf{T}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) + \mathbf{R}(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$$

$$\mathbf{R}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(1-\varepsilon)(l+\varepsilon)}{(\varepsilon l + l+1) R} \vec{\nabla}^{(3)} \vec{\nabla}^{(4)} \left( \frac{r_3 r_4}{R^2} \right)^l \mathbf{P}_l(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$$

(ND)

$$\rho^{-1} \mathbf{h}_2^{(1)}(3,4)$$

De la définition de  $\vec{K}_3$ , nous avons

$$\begin{aligned} \vec{K}_3 &= \int d(4) \vec{\mu}_4 \rho^{-1} \mathbf{h}_2^{(1)}(3,4) \\ &= \int d(4) \vec{\mu}_4 J(3,4) + \int d(4) \vec{\mu}_4 (B_{(2)} - (1+z_2)A_{(2)}) \hat{s} \cdot \hat{t} \delta(\vec{r}_{34}) \\ &= \int d(4) \vec{\mu}_4 (B_{(2)} - (1+z_2)A_{(2)}) \hat{s} \cdot \hat{t} \delta(\vec{r}_{34}) \\ &= \frac{\mu}{3} \hat{s} (B_{(2)} - (1+z_2)A_{(2)}) \end{aligned}$$

Rappelons qu'il faut poser  $\theta=1$  dans la définition de  $z$  pour que le traitement de la singularité de  $T(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  soit identique dans (HS) et (ND). Substituant les valeurs de  $A(z)$  et  $B(z)$  appropriées, nous obtenons:

$$(II.16) \quad \vec{K}_3 = \frac{\mu}{3} B_1 \hat{s}$$

La fonction  $B_1$  dépend exclusivement des paramètres microscopiques et elle est en principe calculable comme la somme infinie de graphes.

L'identification des termes de courte portée étant effectuée, vérifions la coïncidence des deux termes  $T(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  des contributions de longue portée. Si on porte l'équation (II.16) dans l'expression de  $\mathbf{h}_2^{(1)}(3,4)$ , il vient:

$$(II.17) \quad \mathbf{h}_2^{(1)}(3,4) = \frac{\beta \rho^2 \mu^2}{9 \varepsilon} [3 + B_1]^2 \hat{s} \cdot \mathbf{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \hat{t}$$

La permittivité statique  $\epsilon$  apparaissant dans (II.17) satisfait<sup>(3)</sup>:

$$(II.18) \quad \frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \frac{\beta\rho}{3} \vec{\mu} \cdot (\vec{\mu} + \vec{x})$$

Il résulte de (II.16), (II.17) et (II.18):

$$(II.19) \quad h_3^{(1)}(3,4) = - \frac{3 A_{121}}{4\pi} \rho \hat{z} \cdot \vec{D}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \hat{t}$$

La comparaison de (II.19) avec le terme de longue portée donné par Hoye et Stell<sup>(4,5)</sup> nous amène à définir  $\Delta h_{FF}$  comme: (éq.II.15):

$$(II.20) \quad \rho \Delta h_{FF}(3,4) = \frac{3 A_{121}}{4\pi} \hat{z} \cdot \vec{R}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \hat{t}$$

## CHAPITRE III

### L'ENERGIE D'INTERACTION EFFECTIVE DE DEUX MULTIPOLES DANS UN VOLUME FINI

#### III.1 Termes nécessaires au calcul de $\bar{\Phi}_{LM}^V(l,1)$

Nous avons montré que l'énergie d'interaction effective entre les multipôles-test L et M satisfait l'équation:

$$(III.1) \quad \bar{\Phi}_{LM}^V(l,1) = \phi_{LM}(l,1) - \beta \rho \int_{r_3 < R} dr_3 \phi_{LF}(l,3) \phi_{FM}(3,1) - \beta \rho^2 \int_{r_3, r_4 < R} dr_3 dr_4 \phi_{LF}(l,3) h_{FF}^V(3,4) \phi_{FM}(4,1)$$

Nous regroupons au tableau 5 les formes explicites des fonctions servant à évaluer  $\bar{\Phi}_{LM}^V(l,1)$ .

Energétiquement, la limitation du volume se traduit par un potentiel infini pour les distances r plus grandes que R, le rayon de la sphère. Ceci a comme conséquence une densité de particules  $\rho_F(r)$  nulle à l'extérieur de la sphère. De là, la limite des bornes d'intégration. A l'intérieur de la sphère, on prend la densité  $\rho_F(r)$  constante (notez la différence entre les équations (II.14) et (III.1)). Cela n'est pas strictement exact lorsque l'on approche de la surface de la sphère. Les termes négligés sont cependant d'ordre  $V^{-1/3}$ . Comme notre calcul est à l'ordre  $V^0$ , nous n'introduisons pas une

TABLEAU 5

Expressions entrant dans le calcul de  $\Phi_{LM}^V(\lambda, \mu)$ 

$$\phi_{LM}(\lambda, \mu) = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} (r_{12}^{-1})$$

$$\phi_{LF}(\lambda, \mu) = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (\mu \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2L-1)!!} (r_{1i}^{-1})$$

$$\phi_{FM}(\lambda, \mu) = \frac{(M \cdot \vec{\nabla}^{(2)}) (\mu \cdot \vec{\nabla}^{(1)})}{(2M-1)!!} (r_{i2}^{-1})$$

$$\rho \Delta h_{FF}^{(0)}(3,4) = \frac{3A_{(2)}}{4\pi} \hat{s} \cdot \vec{\nabla}^{(3)} \hat{t} \cdot \vec{\nabla}^{(4)} (r_{34}^{-1}) + (B_{(2)} - (1+2z)A_{(2)}) \delta(\vec{r}_{34}) \hat{s} \cdot \hat{t}$$

$$\rho \Delta h_{FF}(3,4) = \frac{3A_{(2)}}{4\pi} \hat{s} \cdot R(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \hat{t}$$

Les vecteurs unitaires  $\hat{s}$  et  $\hat{t}$  représentent la direction des pôles des molécules (3) et (4) respectivement.

erreur significative. Notons de plus que l'expression de  $\mathcal{H}_{FF}^{(3,4)}$  utilisée n'est pas exacte. Comme il a été montré pour le cas d'un volume infini<sup>(6)</sup>, elle contient néanmoins tous les termes nécessaires au calcul de la contribution de longue portée de  $\Phi_{LM}^V(1,1)$ . Signalons enfin que, dans un premier temps, on va poser  $n_L = n_M = 0$ .

### III.2 Calcul explicite de $\Phi_{LM}^V(1,1)$

Dans cette section, nous présentons seulement les grandes lignes des calculs. Les détails strictement mathématiques font l'objet de l'annexe A. De plus, pour faciliter le déroulement des calculs, nous fragmentons les intégrales à effectuer comme suit:

$$\begin{aligned} I_1 &= -\beta \rho \int_{r_3 < R} d(3) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2) \\ I_2 &= -\beta \rho^2 \int_{r_3, r_4 < R} d(3) d(4) \phi_{LF}(1,3) \mathcal{H}_{FF}^{(3,4)} \phi_{FM}(4,2) \\ I_3 &= \beta \rho^2 \int_{r_3, r_4 < R} d(3) d(4) \phi_{LF}(1,3) \Delta \mathcal{H}_{FF}(3,4) \phi_{FM}(4,2) \end{aligned}$$

Le résultat final est la somme des intégrales  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  plus le terme que nous connaissons déjà (voir tableau 4).

#### III.2.1 Calcul de l'intégrale $I_1$

Avant de substituer les formes explicites pour  $\phi_{LF}(1,3)$  et  $\phi_{FM}(3,2)$ , nous séparons  $I_1$  en deux parties:

$$(III.2) \quad I_1 = -\beta \rho \int_{\infty} d(3) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2) + \beta \rho \int_{r_3 > R} d(3) \phi_{LF}(1,3) \phi_{FM}(3,2)$$

Nous connaissons déjà le résultat en limite thermodynamique<sup>(6)</sup>, la première intégrale s'écrit:

$$(III.3) \quad -\beta \rho \int_{\infty} d(\beta) \phi_{LF}^{(1,1)} \phi_{FM}^{(1,1)} = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(1)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ -\frac{3y}{r_{12}} \right\}$$

Pour la deuxième intégrale, nous employons une méthode mise au point par Wertheim<sup>(7)</sup>. Le principe est de transformer l'intégrale:

$$\beta \rho \int d(\beta) \phi_{LF}^{(1,1)} \phi_{FM}^{(1,1)} = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(1)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ 3y \int_{r_3 < R} d(\beta) \vec{\nabla}^{(1)}(r_{13}) \cdot \vec{\nabla}^{(1)}(r_{23}) \right\}$$

en intégrale de surface (théorème de Gauss) et ensuite d'utiliser le développement en polynômes de Legendre des termes  $r_{13}^{-1}$  et  $r_{23}^{-1}$ . Comme il est montré dans l'annexe A section (A.1), le résultat est:

$$(III.4) \quad \frac{3y}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2)$$

Regroupant les équations (III.3) et (III.4), nous obtenons (éq. (A.2)):

$$(III.5) \quad I_1 = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(1)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ -\frac{3y}{r_{12}} + \frac{3y}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \right. \\ \left. \times \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

### III.2.2 Calcul de l'intégrale $I_2$

Nous avons vu à la section (I.4), que le traitement de la singularité du tenseur  $T(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  conduit à la forme suivante pour la corrélation de longue portée:

$$(III.6) \quad \rho \mathcal{R}_{FF}^{(3,4)} = \frac{3A_{(2)}}{4\pi} (\hat{s} \cdot \vec{V}^{(3)}) (\hat{t} \cdot \vec{V}^{(4)}) \{ \vec{r}_{34}^{-1} \} + \left( B_{(2)} - (1+a_2)A_{(2)} \right) \delta(\vec{r}_{34}) (\hat{s} \cdot \hat{t})$$

Il y a donc deux facteurs dans  $I_2$ : l'un en  $\delta(\vec{r}_{34})$  et l'autre en  $\vec{r}_{34}^{-1}$ . Le terme en  $\delta(\vec{r}_{34})$  se traite essentiellement comme à la section (III.2.1). Le résultat est (sec. (A.2)):

$$(III.7) \quad \frac{(L \cdot \vec{V}^{(3)})(M \cdot \vec{V}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \left\{ -\frac{y}{r_{12}} \left( B_{(2)} - (1+a_2)A_{(2)} \right) + \frac{y}{R} \left( B_{(2)} - (1+a_2)A_{(2)} \right) \right. \\ \left. \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

Le terme en  $\vec{r}_{34}^{-1}$  s'intègre directement (éq. A.5 et suivantes) et il en résulte (éq. A.11):

$$(III.8) \quad \frac{(L \cdot \vec{V}^{(3)})(M \cdot \vec{V}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \left\{ -\frac{3y}{r_{12}} A_{(2)} + \frac{3y}{R} A_{(2)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(3l+1)}{(2l+1)} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \right. \\ \left. \times \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

Des équations (III.7) et (III.8), l'intégrale  $I_2$  prend la forme:

$$(III.9) \quad I_2 = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^M)(M \cdot \vec{\nabla}^L)}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \left\{ \begin{array}{l} -\frac{y(B_{12}) + 2(1-2)A_{12}}{r_{12}} \\ + \frac{y(B_{12}) - (1+2)A_{12}}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \\ + \frac{3y A_{12}}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(3l+1)}{(2l+1)} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \end{array} \right\}$$

### III.2.3 Calcul de l'intégrale $I_3$

La dernière intégrale se fait par la technique employée à la sous-section ci-dessus. Rappelons que l'origine du terme  $\rho \Delta h_{FF}$  est la troncation de l'interaction entre les molécules par les limites de la sphère. Ce terme est fonction de la permittivité statique  $\epsilon$  du fluide contenu dans la sphère, contrairement aux expressions de  $I_1$  et  $I_2$  qui elles, sont la conséquence de la géométrie du problème. L'expression finale de  $I_3$  s'écrit (sec.A.3):

$$(III.10) \quad I_3 = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^M)(M \cdot \vec{\nabla}^L)}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \left\{ \frac{3y A_{12}}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(1-\epsilon)(l+1)}{(\epsilon l + l + 1)} \frac{l^2}{(2l+1)^2} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

Ceci complète le calcul explicite de  $\Phi_{LM}^V(1,2)$ . En effet, regroupant les équations (III.5), (III.9) et (III.10) ainsi que la forme de  $\phi_{LM}^{(1,2)}$  donnée au tableau 4, nous obtenons:

$$(III.11) \quad \Phi_{LM}^V(\mathbf{r}_{12}) = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ \frac{(1-3y-y(B_{12}+\lambda_{12}A_{12}))}{r_{12}} \right. \\ \left. + \frac{y}{R} \sum_{\ell=0}^{\infty} F_{\ell}(z) \frac{(\ell+1)}{(2\ell+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^{\ell} P_{\ell}(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

La fonction  $F_{\ell}(z)$  dénote l'expression suivante:

$$(III.12) \quad F_{\ell}(z) = \left\{ 3 + (B_{12} - (1+z_2)A_{12}) + \frac{3A_{12}(3\ell+1)}{2\ell+1} + \frac{3A_{12}(1-\varepsilon)\ell^2}{(\varepsilon\ell+\ell+1)(2\ell+1)} \right\}$$

L'équation (III.11) représente la contribution de longue portée, à l'ordre 0 en  $V^{-1}$ , de l'énergie d'interaction effective des deux multipôles-test. Remarquons que le résultat (III.11) est consistant avec celui trouvé en limite thermodynamique. En effet, il est facile de constater que, pour  $\hat{r}_1$  et  $\hat{r}_2$  fixes:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Phi_{LM}^V(\mathbf{r}_{12}) = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \frac{(1-3y-y(B_{12}+\lambda_{12}A_{12}))}{r_{12}}$$

ce résultat coïncide avec celui de la référence (6) pour  $\eta_L = \eta_M = 0$ .

Dans le cas plus général où les paramètres  $\eta_L$  et  $\eta_M$  diffèrent de 0, l'expression de  $\Phi_{LM}^V$  se complique. Nous exposons celle-ci à la section suivante. Le chapitre 4 sera consacré à la relation entre la permittivité statique du fluide et l'énergie d'interaction effective des deux multipôles-test.

### III.3 Expression générale de $\Phi_{LM}^{(1,2)}$

Les énergies d'interaction faisant intervenir un multipôle-test (comme  $\phi_{LF}$ ,  $\phi_{FM}$ ) présentent une singularité pour  $r_{ij}=0$ . Nous soulignons à la section (II.1) que l'addition d'un terme singulier pour  $r_{ij}=0$  et nul pour  $r_{ij} \neq 0$  reste consistante avec la notion de multipôle-test. Ceci nous amène à poser:

$$\phi_{LF}^{(1,3)} = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla}^{(3)})}{(2L-1)!!} \{ r_{13}^{-1} \} - \frac{4\pi L}{(2L+1)!!} \eta_L \mu \hat{s}_\alpha (L \cdot \vec{\nabla}^{(1)})_\alpha \delta(\vec{r}_{13})$$

(III.13)

$$\phi_{FM}^{(3,2)} = \frac{(M \cdot \vec{\nabla}^{(2)}) (\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla}^{(1)})}{(2M-1)!!} \{ r_{32}^{-1} \} - \frac{4\pi M}{(2M+1)!!} \eta_M \mu \hat{s}_\alpha (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)})_\alpha \delta(\vec{r}_{32})$$

Pour toute valeur des paramètres  $\eta_L$  et  $\eta_M$  dans (III.13), les énergies d'interactions  $\phi_{LF}^{(1,3)}$  et  $\phi_{FM}^{(3,2)}$  correspondent à un modèle de couplage multipôle-test-dipôles environnants.

La forme générale de l'interaction effective  $\Phi_{LM}^{(1,2)}$  s'obtient en représentant les calculs de la section (III.2) avec les équations (III.13) comme définition des multipôles-test. L'exécution des calculs ne présente pas d'autres difficultés que celles déjà rencontrées, nous nous contentons donc de présenter le résultat final:

$$(III.14) \quad \Phi_{LM}^{(1,2)} = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ \frac{c_{(L,M;2)}}{r_{12}} + \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (a_{(L,M;2)} + b_{(L,M;2)}) \right. \\ \left. \times \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_{12}}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \right\}$$

Les coefficients  $a(L, M; z)$ ,  $b_\ell(L, M; z)$  et  $c(L, M; z)$  s'écrivent sous forme de fonction de  $z$  à l'aide des expressions explicites de  $A(z)$  et  $B(z)$ :

$$c(L, M; z) = \left\{ \frac{[(3\eta_L - \lambda)L - 1]z + (2L+1)}{(2L+1)(1-z)} \right\} \left\{ \frac{1-z}{1+\lambda z} \right\} \left\{ \frac{[(3\eta_M - \lambda)M - 1]z + (2M+1)}{(2M+1)(1-z)} \right\}$$

$$a(L, M; z) = \frac{3z}{1-z} + \frac{9z^2}{(1+\lambda z)(1-z)} \left( \frac{L\eta_L}{2L+1} + \frac{M\eta_M}{2M+1} \right)$$

$$b_\ell(L, M; z) = \frac{-9z^2}{(1+\lambda z)(1-z)} \left\{ \frac{(3\ell+1)}{(2\ell+1)} + \frac{(1-\varepsilon)\ell^2}{(\varepsilon\ell+\ell+1)(2\ell+1)} \right\}$$

$$+ \frac{-9z^2(1-\varepsilon)}{(1+\lambda z)(1-z)(\varepsilon\ell+\ell+1)} \left\{ \frac{-L\ell\eta_L - M\ell\eta_M}{2L+1} + \frac{(2\ell+1)L\eta_L\eta_M}{(2L+1)(2M+1)} \right\}$$

Nous remarquons que le résultat (III.14) se réduit à celui de la section précédente. En effet, pour  $\eta_L = \eta_M = 0$ , les coefficients  $a(L, M; z)$ ,  $b_\ell(L, M; z)$  et  $c(L, M; z)$  deviennent:

$$c^{oo}(L, M; z) = \frac{1-z}{1+\lambda z}$$

$$a^{oo}(L, M; z) = \frac{3z}{1-z}$$

$$b_\ell^{oo}(L, M; z) = \frac{-9z^2}{(1+\lambda z)(1-z)} \left\{ \frac{(3\ell+1)}{(2\ell+1)} + \frac{(1-\varepsilon)\ell^2}{(\varepsilon\ell+\ell+1)(2\ell+1)} \right\}$$

En associant la somme  $a(L, M; z) + b_\ell(L, M; z)$  au terme  $yF_\ell(z)$ , la correspondance avec l'équation (III.11) est bien vérifiée.

## CHAPITRE IV

### INTERACTION EFFECTIVE ET PERMITTIVITE STATIQUE

#### IV.1 Expression de la permittivité statique $\epsilon$

La permittivité statique d'une substance est un concept macroscopique. D'autre part, le comportement microscopique des molécules composant cette substance détermine entièrement ses caractéristiques macroscopiques (entre autres,  $\epsilon$ ). Nous espérons donc de pouvoir exprimer à l'aide de l'énergie d'interaction effective  $\Phi_{LM}^V$ <sup>(4)</sup>, la permittivité statique  $\epsilon$  en fonction des paramètres microscopiques du fluide polaire<sup>(8,9)</sup>.

La relation (III.14) nous donne, à l'ordre 0 en  $V^{-1}$ , l'énergie d'interaction effective entre les multipôles-test lorsque ceux-ci sont éloignés par une grande distance  $\vec{r}_{12}$ . Il est important de rappeler que  $\Phi_{LM}^V$  se rapporte seulement à des multipôles-test<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Voir la remarque sur l'expression de  $\bar{\Phi}_{LM}^{\infty}$  donnée par l'équation (2.13) de la référence (6).

L'énergie d'interaction effective donnée par l'équation (III.14) se rapporte au cas d'un volume fini et sphérique. Les corrections apportées au cas d'un volume infini, représentées par les coefficients  $a(L, M; z)$  et  $b_L(L, M; z)$ , dépendent de la géométrie choisie. Noter toutefois que le paramètre  $\epsilon$ , dont l'origine remonte aux équations (I.17) et (I.19), est indépendant de la géométrie du problème comme il est démontré dans la réf.(3). Le paramètre  $\epsilon$  est ce qui modifie l'énergie d'interaction effective de deux charges plongées dans un diélectrique de volume infini relativement à leur énergie d'interaction dans le vide. Ceci nous permet de relier  $\epsilon$  au paramètre microscopique  $z$  de la manière suivante:

$$(IV.1) \quad \epsilon = \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \frac{\phi_{00}(1, z)}{\phi_{00}^{\infty}(1, z)} \quad ^1$$

En effet, un coup d'oeil à l'équation (III.14) montre que l'on obtient alors:

$$c(0, 0; z) = \epsilon^{-1}$$

i.e. en termes du paramètre  $z$  défini au tableau 4:

$$(IV.2) \quad \epsilon = \frac{(1 + \alpha z)}{(1 - z)}$$

La fonctionnelle  $B_1$  (éq.II.16) entrant dans l'expression de  $z$ , dépend du potentiel intermoléculaire i.e. des liens de courte et longue portées qui s'éta-

---

<sup>1</sup> Nous utilisons un système d'unités où la permittivité statique du vide est égale à l'unité.

blissent entre les dipôles du fluide<sup>(4,5)</sup>. Pour le cas particulier des charges-test, la forme (III.13) pour les interactions  $\phi_{\text{LF}}(i,i)$  et  $\phi_{\text{PM}}(i,i)$  ne possède pas de paramètres  $\eta_0$  (ceux-ci n'existent pas pour des charges-test car le facteur  $\hat{S}_i(L \cdot \vec{\nabla}^i) \delta(\vec{r})$  n'est pas défini). L'équation (IV.2) montre donc que la permittivité statique ne dépend pas de la partie du couplage faisant intervenir  $\eta_L$  et  $\eta_M$ .<sup>1</sup>

Il en va autrement pour le cas général. Le couplage des multipôles-test L et M est représenté par les paramètres  $\eta_L$  et  $\eta_M$  ( $L \neq 0$  et  $M \neq 0$ ), ceux-ci apparaissant explicitement dans l'expression de  $c(L,M;z)$ . En substituant la valeur de  $z$  obtenue de (IV.2), nous réécrivons  $c(L,M;z)$  de façon à interpréter élégamment l'influence du milieu diélectrique<sup>(6)</sup>. Nous avons:

$$(IV.3) \quad c(L,M;\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}) = \left\{ 1 + \frac{(\epsilon-1)L\eta_L}{(2L+1)} \right\} \epsilon^{-L} \left\{ 1 + \frac{(\epsilon-1)M\eta_M}{(2M+1)} \right\}$$

On voit maintenant explicitement que le couplage des multipôles L et M avec les molécules avoisinantes est représenté par les deux accolades. Les deux "agglomérats" résultants interagissent à travers le milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon$ .

La relation entre  $\epsilon$  et  $\Phi_{\text{LM}}^V(i,i)$  présente deux complications: l'attribution des valeurs à  $\eta_L$  et  $\eta_M$  et le traitement des coefficients  $a(L,M;z)$  et  $b_L(L,M;z)$ .

---

<sup>1</sup> Nous appelons couplage la façon dont réagissent les multipôles avec les dipôles avoisinants.

#### IV.2 Les termes de correction $a(L, M; z)$ et $b_\ell(L, M; z)$

Nous écrivons ci-dessous la contribution provenant du volume fini de l'échantillon une fois la substitution de  $z$  par  $\epsilon$  effectuée. Pour une sphère, nous avons:

$$(IV.4) \quad c(L, M; z) = \frac{(\epsilon-1)}{R} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\ell+1}{\epsilon\ell+\ell+1} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^\ell P_\ell(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2)$$

Comme il a été souligné au début de la section (IV.1), la correction formelle est liée à l'énoncé du problème. Une autre forme géométrique de l'échantillon changerait l'expression de  $\Phi_{LM}^V$  sans toutefois affecter la valeur de  $\epsilon$ .

La correction (IV.4) n'est certes pas à négliger. En effet, pour des positions de  $L$  et  $M$  telles que  $r_1 \approx r_2 \approx R$ , le terme de correction est de l'ordre du terme  $c(L, M; z)$  de la limite thermodynamique. La forme de  $\Phi_{LM}^V$  reste cependant analytique et nous donnons à la section (IV.4) un exemple simple de calcul.

#### IV.3 Les paramètres $n_L$ et $n_M$

Nous voulons maintenant donner un caractère physique à  $n_L$  et  $n_M$ . Considérons des multipôles macroscopiques. L'interaction à courte distance entre un multipôle et un dipôle du fluide se complique par la pénétration des nuages électroniques<sup>1</sup>. En fait, l'interaction multipôle-dipôle ne domine

---

<sup>1</sup> Les molécules sont porteuses de moments dipolaires et multipolaires.

plus à cette distance, il se substitue plutôt une interaction de courte portée complexe. Dans le cas des multipôles-test, les paramètres  $\eta_L$  et  $\eta_M$  représentent la manière dont ceux-ci pénètrent les nuages électroniques. De plus,  $\eta_L$  et  $\eta_M$  contiennent toute l'information sur ce processus nécessaire au calcul de la contribution de longue portée de l'interaction effective  $\Phi_{LM}^V(1,2)$ .

Pour mieux comprendre cette nouvelle signification de  $\eta_L$  et  $\eta_M$ , revenons à l'expression de  $c(L,M;\epsilon)$  donnée par (IV.4). Nous interprétons les termes entre accolades comme représentant le couplage moyen des multipôles-test avec les dipôles environnants. D'autre part, l'interaction à grande distance de deux multipôles macroscopiques immersés dans un milieu diélectrique infini est<sup>(9)</sup>:

$$(IV.5) \quad \Phi_{LM}^{\infty}(1,2) = \frac{(2L+1)(2M+1) \epsilon}{((L+1)\epsilon + L)((M+1)\epsilon + M)} \quad \phi_{LM}(1,2)$$

Pour reproduire ce résultat<sup>(6)</sup> à partir de (IV.3), il faut poser:

$$\eta_L = \frac{(2L+1)}{(L+1)\epsilon + L} \quad , \quad \eta_M = \frac{(2M+1)}{(M+1)\epsilon + M}$$

Il ressort donc qu'à une spécification de  $\eta_L$  et  $\eta_M$  i.e. à un comportement microscopique (le couplage) correspond un modèle macroscopique de l'interaction de particules dans un milieu diélectrique.

#### IV.4 Exemple d'un calcul comparé de $\Phi_{LM}^V(1,2)$

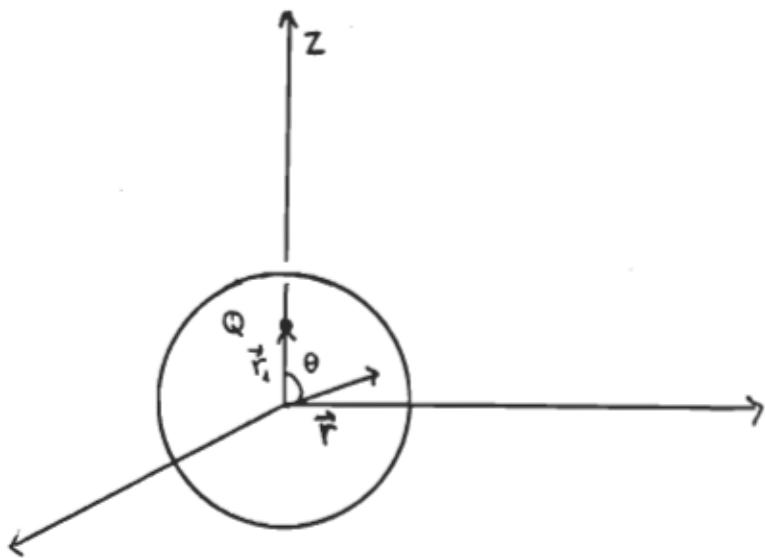
Considérons deux charges test plongées dans une sphère de molécules dipolaires. L'énergie d'interaction effective  $\Phi_{LM}^V$  s'écrit (III.11):

$$(IV.6) \quad \Phi_{LM}^V(1,2) = Q^2 \left\{ \left( 1 - 3y - y(B_{12} + 2(1-2)A_{12}) \right) r_{12}^{-1} + \frac{y}{R} \sum_{l=0}^{\infty} F_{12}(l) \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

Cette expression devient, à l'aide de (IV.2), une fonction de  $\epsilon$ :

$$(IV.7) \quad \Phi_{LM}^V(1,2) = Q^2 \left\{ (\epsilon r_{12})^{-1} + \frac{(\epsilon-1)}{\epsilon R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(\epsilon l + l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \right\}$$

Il est intéressant de voir que ce résultat coïncide avec celui d'un calcul macroscopique simple. Ce fait n'est cependant pas totalement surprenant. Dans la référence (13) de Nienhuis et Deutch, on montre que le potentiel de la force moyenne satisfait aux équations de l'électrostatique. Notre exemple est décrit à la figure 4. Il s'agit d'une charge  $Q$  placée à l'intérieur d'une sphère diélectrique à une distance  $r_1$  sur l'axe Oz. La permittivité du milieu est  $\epsilon$  et l'origine des coordonnées est située au centre de la sphère.



Le potentiel électrostatique de cette charge est:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{Q}{\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_1|} + \sum_{l=0}^{\infty} c_l \left(\frac{r}{R}\right)^l P_l(\cos\theta) \quad r < R$$

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} d_l \left(\frac{r}{R}\right)^{l-1} P_l(\cos\theta) \quad r > R$$

Des conditions de continuité sur  $E_\theta$  et  $D_r$ , nous trouvons:

$$c_l = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \frac{(l+1)}{\epsilon l + l + 1} \frac{Q}{R} \left(\frac{r_1}{R}\right)^l$$

$$d_l = \frac{(2l+1)}{\epsilon l + l + 1} \frac{Q}{R} \left(\frac{r_1}{R}\right)^l$$

---

Figure 4. Potentiel d'une charge Q placée à l'intérieur d'une sphère diélectrique ( $\epsilon$ ).

re. Nous désirons connaître le potentiel à l'intérieur de la sphère dû à cette charge. Pour une distance  $r_2 < R$ , l'électrostatique classique nous donne:

$$(IV.8) \quad \phi(r_2) = Q(\epsilon r_{12})^{-1} + Q \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon R)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(\epsilon l + l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$$

Si nous plaçons une autre charge  $Q$  à  $r_2$ , nous obtenons l'énergie d'interaction suivante:

$$\Phi(1,2) = Q \phi(r_2)$$

Comparant ce résultat avec (IV.7), on retrouve l'accord des deux calculs.

Dans l'expression (IV.7), la permittivité statique  $\epsilon$  est fonction de  $z$  (éq. IV.2) donc le modèle macroscopique développé ci-haut correspond bien à un comportement microscopique des particules.

## CONCLUSION

Nous avons établi une relation explicite entre la permittivité statique  $\epsilon$  d'un milieu et le paramètre  $z$ . Les travaux de Hoye et Stell permettent l'expression formelle exacte de  $z$  en termes d'une somme infinie de graphes. Cependant, il est pratiquement impossible de calculer analytiquement  $z$  à partir des paramètres microscopiques. Il en va de même pour la permittivité statique  $\epsilon$ . Par contre, il existe dans la littérature<sup>(10,11)</sup> des travaux portant sur l'évaluation de  $\epsilon$  par simulation numérique. A partir de l'expression de l'énergie d'interaction effective  $\Phi_{LM}^V(z)$ , il nous est possible d'élaborer un programme de simulation.

Nous écrivons d'abord la densité de probabilité réduite des deux multipôles-test comme suit:

$$\rho_{LM}(z) = \zeta \int d\omega_1 \dots d\omega_N \exp\{-\beta U(1,2,3,\dots,N)\}$$

L'énergie du système  $U(1,2,\dots,N)$  est donnée par (II.2) et la constante  $\zeta$  est une constante de normalisation. Il est donc possible de simuler la fonction  $\rho_{LM}$ . Pour ce faire, on considère les  $(N-2)$  molécules polaires contenues dans la sphère de rayon  $R$ , dans  $n$  configurations aléatoires différentes. La forme

de  $\rho_{LM}(1,2)$  en fonction de  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  s'obtient en plaçant les multipôles L et M de m façons différentes (indiquées par  $\alpha$ ) pour chaque configuration des (N-2) molécules. Nous pouvons écrire:

$$(1) \quad \rho_{LM}(\alpha) \simeq \sum_{i=1}^m \exp \{-\beta U_{id}(1,2, \dots, N)\}$$

Les nombres n et m sont choisis de façon à obtenir une simulation réaliste de  $\rho_{LM}(1,2)$ . Le résultat de cette opération est ensuite comparé avec la forme (II.3) de  $\rho_{LM}(1,2)$  i.e.:

$$(2) \quad \rho_{LM}(1,2) \sim \exp \{-\beta f_{(1)}\} \exp \{-\beta f_{(2)}\} \exp \{-\beta \Phi_{LM}^V(1,2)\}$$

Mise sous cette forme, la densité de probabilité réduite contient essentiellement trois inconnues: les fonctions  $f(1)$  et  $f(2)$ , ainsi que la permittivité statique  $\epsilon$  apparaissant dans l'expression de  $\Phi_{LM}^V(1,2)$ . Les fonctions  $f(1)$  et  $f(2)$  s'évaluent en fixant des positions privilégiées des multipôles-test. Pour  $f(1)$ , on fixe la position de M et on fait varier celle de L dans la simulation de  $\rho_{LM}(1,2)$ . La fonction  $f(2)$  se trouve évidemment en inversant le processus. Donc, la seule variable inconnue reste  $\epsilon$ . En comparant les expressions (1) et (2), la permittivité statique  $\epsilon$  se trouve reliée aux paramètres microscopiques figurant dans le potentiel intermoléculaire.

Quoique simple dans son exposé, la simulation menant à l'évaluation de  $\epsilon$  comporte beaucoup de difficultés d'ordre technique (temps d'ordinateur p. ex.). Le travail de recherche exposé ici présente les résultats de base à partir desquels une simulation numérique pourrait être élaborée.

ANNEXE A

Calcul explicite des intégrales  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ .

Pour résoudre les intégrales  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ , nous aurons besoin des relations suivantes:

i) Soit un vecteur unitaire  $\hat{s}$  donnant l'orientation d'un moment dipolaire  $\vec{\mu} = \mu \hat{s}$ , alors on a:

$$\int D(\hat{s}) s_\alpha s_\beta = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_s s_\alpha s_\beta = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

ii) Pour un vecteur  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ , il existe un développement en polynômes de Legendre du module  $r_{12} = |\vec{r}_{12}|$ , tel que (12)

$$r_{12}^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \quad r_1 < r_2$$

iii) Le développement du polynôme de Legendre d'ordre  $l$  en harmoniques sphériques est donné par (12)

$$P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_2)$$

$$\int d\Omega_1 \ Y_{\ell m}(\hat{r}_1) Y_{\ell m}^*(\hat{r}_1) = \delta_{\ell \ell} \delta_{mm}$$

iv) Pour deux vecteurs  $\vec{r}_{13}, \vec{r}_{32}$  on a l'identité suivante pour les modules  $r_{13}$  et  $r_{32}$ :

$$\nabla^2 (r_{13} r_{32})^{-1} = r_{32}^{-1} \nabla^2 (r_{13}^{-1}) + r_{13}^{-1} \nabla^2 (r_{32}^{-1}) + 2 \vec{\nabla}^{(1)}(r_{13}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{32}^{-1})$$

Dans la région où  $\vec{\nabla}(r_{13})$  et  $\vec{\nabla}(r_{32})$  sont nuls, on a:

$$\vec{\nabla}^{(1)}(r_{13}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{32}^{-1}) = \frac{1}{2} \nabla^2 (r_{13} r_{32})^{-1}$$

Signalons aussi que:

$$\nabla^2(r^{-1}) = -4\pi \delta(\vec{r}) \quad ; \quad \vec{\nabla}^{(1)} f(r_{12}) = -\vec{\nabla}^{(2)} f(r_{12})$$

De plus, il nous faut les expressions explicites pour  $\phi_{LF}(i,i), \phi_{FM}(j,j)$   
 $\rho h_{FF}^{\infty}(3,4)$  et  $\rho \Delta h_{FF}(3,4)$ :

$$v) \quad \phi_{LF}(i,i) = \frac{(\vec{L} \cdot \vec{\nabla}^{(1)})(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla}^{(1)})}{(2L-1)!!} (r_{1i}^{-1})$$

$$vi) \quad \phi_{FM}(j,j) = \frac{(\vec{M} \cdot \vec{\nabla}^{(2)})(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2M-1)!!} (r_{jj}^{-1})$$

$$vii) \quad \rho h_{FF}^{\infty}(3,4) = \frac{3A}{4\pi} (\hat{s} \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(\hat{t} \cdot \vec{\nabla}^{(4)}) (r_{34}^{-1}) + [B - A(1+2z)] \delta(\vec{r}_{34}) \hat{s} \cdot \hat{t}$$

$$viii) \quad \rho \Delta h_{FF}(3,4) = \frac{3A}{4\pi} \hat{s} \cdot R(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \hat{t}$$

avec  $R(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(1-\varepsilon)(l+1)}{(\varepsilon l + l + 1)} \vec{\nabla}^{(3)} \vec{\nabla}^{(4)} \frac{r_3^l r_4^l}{R^{2l+1}} D_l(r_3, r_4)$

### A.1 Evaluation de $I_1$

On a:

$$I_1 = -\beta \rho \int_{r_3 < R} d\vec{r}_3 D(\varepsilon) \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(\vec{\mu}_3 \cdot \vec{\nabla}^{(3)})}{(2L-1)!!} (r_{13}^{-1}) \frac{(M \cdot \vec{\nabla}^{(4)})(\vec{\mu}_4 \cdot \vec{\nabla}^{(4)})}{(2M-1)!!} (r_{32}^{-1})$$

$$= -\frac{\beta \rho \mu^2}{3} \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(M \cdot \vec{\nabla}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \int_{r_3 < R} d\vec{r}_3 \vec{\nabla}^{(3)}(r_{13}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(4)}(r_{32}^{-1})$$

Nous servant du résultat en limite thermodynamique <sup>(6)</sup>:

$$(A.1) \quad I_1 = \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(M \cdot \vec{\nabla}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \left\{ -\frac{3\mu}{r_{12}} + \frac{\beta \rho \mu^2}{3} \int_{r_3 > R} d\vec{r}_3 \vec{\nabla}^{(3)}(r_{13}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(4)}(r_{32}^{-1}) \right\}$$

L'intégrale restante s'évalue comme suit:

$$\int_{r_3 > R} d\vec{r}_3 \vec{\nabla}^{(3)}(r_{13}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(4)}(r_{32}^{-1}) = \frac{1}{2} \int_{r_3 > R} d\vec{r}_3 \nabla^2(r_{13} r_{32})^{-1}$$

$$= -\frac{1}{2} \int_{r_3=R} r_3^2 d\Omega_3 \hat{r}_3 \cdot \vec{\nabla}^{(3)}(r_{13} r_{32})^{-1}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \int_{r_3=R} r_3^2 d\Omega_3 \frac{\partial}{\partial r_3} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_3^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_3) \right. \\
&\quad \times \left. \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l'+1} \frac{r_2^{l'}}{r_3^{l'+1}} \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l'm'}(\hat{r}_3) Y_{l'm'}^*(\hat{r}_2) \right\} \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{(-l-l'-2)}{2} \int r_3^2 d\Omega_3 \quad \frac{4\pi}{2l+1} r_1^l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_3) r_3^{-(l+l'+2)} \\
&\quad \times \frac{4\pi}{2l'+1} r_2^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l'm'}(\hat{r}_3) Y_{l'm'}^*(\hat{r}_2) \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} \frac{(4\pi)^2 (l+l'+2)}{2(2l+1)(2l'+1)} Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{l'm'}^*(\hat{r}_2) \frac{r_1^l r_2^{l'}}{R^{l+l'+2}} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2 (l+1)}{R (2l+1)^2} Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_2) \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l \\
&= \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2)
\end{aligned}$$

Reportant dans (A.1), nous obtenons:

$$(A.2) \quad I_1 = \frac{(L \cdot \vec{V}^{(1)}) (M \cdot \vec{V}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ \frac{-3y}{r_{12}} + \frac{3y}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \right\}$$

### A.2 Evaluation de $I_2$

Nous mettons  $I_2$  sous la forme:

$$(A.3) \quad I_2 = -\beta\rho \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 D(3)D(4) \phi_{FM}^{(4,2)} \left\{ \frac{3A_{(2)} (\hat{s} \cdot \vec{\nabla}^{(3)}) (\hat{t} \cdot \vec{\nabla}^{(4)}) (r_{34}^{-1})}{4\pi} \right. \\ \left. + \left( B_{(2)} - (1+\alpha_2) A_{(2)} \right) \delta(\vec{r}_{34}) (\hat{s} \cdot \hat{t}) \right\} \phi_{FM}^{(4,2)}$$

Pour effectuer l'intégrale, nous appellerons le premier terme, terme en  $r_{34}^{-1}$  et le deuxième, terme en  $\delta(\vec{r}_{34})$ .

Le terme en  $\delta(\vec{r}_{34})$  se traite comme dans la section (A.1). En effet, nous avons:

$$-\beta\rho \left( B_{(2)} - (1+\alpha_2) A_{(2)} \right) \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(M \cdot \vec{\nabla}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 D(3)D(4) \vec{\mu}_3 \cdot \vec{\nabla}^{(3)}(r_{34}^{-1}) \\ \times \vec{\mu}_4 \cdot \vec{\nabla}^{(4)}(r_{34}^{-1}) \delta(\vec{r}_{34}) (\hat{s} \cdot \hat{t}) \\ = -\frac{\beta\rho \mu^2}{9} \left( B_{(2)} - (1+\alpha_2) A_{(2)} \right) \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(M \cdot \vec{\nabla}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \int_{r_3 < R} d\vec{r}_3 \vec{\nabla}^{(3)}(r_{34}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(4)}(r_{34}^{-1})$$

Alors, on voit immédiatement que le résultat est:

$$(A.4) \quad \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(3)})(M \cdot \vec{\nabla}^{(4)})}{(2L-1)!!(2M-1)!!} \left( y \left( B_{(2)} - (1+\alpha_2) A_{(2)} \right) \right) \left\{ -r_{34}^{-1} + R^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \right\}$$

Pour le terme en  $r_{34}^{-1}$ , après intégration sur les orientations des dipôles, on a:

$$(A.5) \quad \frac{-\beta \rho \mu^2}{3(4\pi)} \quad A_{12} \quad \frac{(L \cdot \vec{\nabla}^{(1)}) (M \cdot \vec{\nabla}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \quad \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \quad \vec{\nabla}^{(1)}(r_{13}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{34}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{42}^{-1})$$

Il faut résoudre l'intégrale apparaissant dans (A.5). Ceci se fait en plusieurs étapes. Commençons par une intégration par parties.

$$\begin{aligned}
 & \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \quad \nabla_1^i(r_{13}^{-1}) \nabla_3^j \nabla_4^j(r_{34}^{-1}) \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \\
 &= \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \quad \left\{ \nabla_3^i \left( \nabla_1^i(r_{13}^{-1}) \nabla_4^j(r_{34}^{-1}) \right) - \nabla_3^i \nabla_1^i(r_{13}^{-1}) \nabla_4^j(r_{34}^{-1}) \right\} \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \\
 &= \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \quad \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \int_{r_3=R} r_3^2 d\Omega_3 \left( -\hat{r}_3 \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{13}^{-1}) \right) \nabla_4^j(r_{34}^{-1}) \\
 & \quad - 4\pi \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \quad \delta(\vec{r}_{13}) \nabla_4^j(r_{34}^{-1}) \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \\
 (A.6) \quad &= - \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \quad \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \int_{r_3=R} r_3^2 d\Omega_3 \quad \frac{\partial}{\partial r_3} (r_{13}^{-1}) \quad \nabla_4^j(r_{34}^{-1}) \\
 & \quad - 4\pi \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \quad \nabla_4^j(r_{42}^{-1}) \nabla_2^j(r_{42}^{-1})
 \end{aligned}$$

Notons la première intégrale de (A.6), (α) et la deuxième (β). Nous avons:

$$\begin{aligned}
 (\alpha) &= \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \quad \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \nabla_4^j \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{(4\pi)^2 (l+1)}{(2l+1)(2k+1)} \quad \frac{r_1^l r_4^k}{R^{l+k+1}} \\
 & \quad \int d\Omega_3 \quad Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_3) Y_{km}(\hat{r}_3) Y_{km}^*(\hat{r}_4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \nabla_4^j \left\{ \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)^2} \frac{(l+1)}{R} \left(\frac{r_1 r_4}{R^2}\right)^l Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_4) \right\} \\
 (A.7) \quad &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)^2} \frac{(l+1)}{R} \left(\frac{r_1}{R^2}\right)^l Y_{lm}(\hat{r}_1) \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \nabla_4^j(r_4^l Y_{lm}^*(\hat{r}_4))
 \end{aligned}$$

L'intégrale restante de (a), se fait aussi en intégrant par parties:

$$\begin{aligned}
 (A.8) \quad & \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_2^j(r_{42}^{-1}) \nabla_4^j(r_4^l Y_{lm}^*(\hat{r}_4)) = \nabla_2^j \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 (r_{42}^{-1}) \nabla_4^j(r_4^l Y_{lm}^*(\hat{r}_4)) \\
 &= \nabla_2^j \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_4^j \left\{ \frac{r_4^l}{r_{42}} Y_{lm}^*(\hat{r}_4) \right\} \\
 &\quad - \nabla_2^j \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 r_4^l Y_{lm}^*(\hat{r}_4) \nabla_4^j(r_{42}^{-1}) \\
 &= - \int_{r_4=R} r_4^l d\Omega_4 r_4^l Y_{lm}^*(\hat{r}_4) \hat{r}_4 \cdot \vec{\nabla}^j(r_{42}^{-1}) \\
 &\quad + \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 r_4^l Y_{lm}^*(\hat{r}_4) \nabla^2(r_{42}^{-1}) \\
 &= - R^{l+2} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \frac{4\pi}{(2l'+1)} \int_{r_4=R} d\Omega_4 Y_{lm}^*(\hat{r}_4) \frac{\partial}{\partial r_4} \frac{r_3^{l'}}{r_4^{l'+1}} Y_{l'm'}(\hat{r}_4) Y_{l'm'}^*(\hat{r}_2) \\
 &\quad - 4\pi r_3^l Y_{lm}^*(\hat{r}_2) \\
 &= \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} R^{l-l'} \frac{(4\pi)(l+1)}{(2l'+1)} r_3^{l'} Y_{l'm'}^*(\hat{r}_3) \int_{r_4=R} d\Omega_4 Y_{lm}^*(\hat{r}_4) Y_{l'm'}(\hat{r}_4) \\
 &\quad - 4\pi r_3^l Y_{lm}^*(\hat{r}_2)
 \end{aligned}$$

$$= 4\pi \left\{ \frac{(l+1)}{(2l+1)} - 1 \right\} r_2^l Y_{lm}^*(\hat{r}_2)$$

$$(A.9) \quad = - \frac{4\pi l}{(2l+1)} r_2^l Y_{lm}^*(\hat{r}_2)$$

Reportant (A.9) dans (A.7):

$$(a) = - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi (4\pi)^2}{(2l+1)^3} \frac{l(l+1)}{R} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l Y_{lm}(r_1) Y_{lm}(\hat{r}_2)$$

$$(A.10) = - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)^2} \frac{l(l+1)}{R} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2)$$

Nous allons maintenant effectuer (B):

$$\begin{aligned}
 (B) &= -4\pi \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_4^i (r_{14}^{-1}) \nabla_2^i (r_{42}^{-1}) \\
 &= 4\pi \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_4^i \left( r_{14}^{-1} \nabla_4^i (r_{42}^{-1}) \right) - 4\pi \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla^2 (r_{42}^{-1}) r_{14}^{-1} \\
 &= 4\pi \int_{r_4=R} r_4^2 d\Omega_4 r_{14}^{-1} \frac{\partial}{\partial r_4} (r_{42}^{-1}) + \frac{(4\pi)^2}{r_{12}} \\
 &= -4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{m=-k}^k \frac{(4\pi)^2 (l+1)}{(2l+1)(2k+1)} R^{-l-k-1} r_1^l r_2^k \int_{r_4=R} d\Omega_4 Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{lm}^*(\hat{r}_4) Y_{km}(\hat{r}_2) Y_{km}^*(\hat{r}_4) \\
 &\quad + \frac{(4\pi)^2}{r_{12}}
 \end{aligned}$$

$$(A.11) \quad (B) = -4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(4\pi)(l+1)}{(2l+1) R} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) + \frac{(4\pi)^2}{r_{12}}$$

Substituant (A.10) et (A.11) dans (A.6) et (A.5), nous obtenons finalement pour l'intégrale en  $r_{34}^{-1}$  :

$$(A.12) \quad \frac{(L \cdot \vec{V}^{(1)}) (M \cdot \vec{V}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ -\frac{3y A_{(2)}}{r_{12}} + \frac{3y A_{(2)}}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(3l+1)}{(2l+1) (2l+1)} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \right\}$$

Donc de (A.12) et (A.4) :

$$(A.13) \quad I_2 = \frac{(L \cdot \vec{V}^{(1)}) (M \cdot \vec{V}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ \frac{-y (B_{(2)} + 2(L-2) A_{(2)})}{r_{12}} + \frac{y (B_{(2)} - (L+2) A_{(2)})}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{(2l+1)} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) + \frac{3y A_{(2)}}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(3l+1)}{(2l+1) (2l+1)} \left(\frac{r_1 r_2}{R^2}\right)^l P_l(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \right\}$$

### A.3 Evaluation de $I_3$

La dernière intégrale à évaluer est essentiellement faite à l'équation (A.8) (le résultat étant (A.9)). En effet,  $I_3$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 (A.14) \quad I_3 &= \beta \rho \int_{r_3, r_4 < R} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \phi_{iF}(1,3) \rho \Delta h_{FF}(3,4) \phi_{FM}(4,2) \\
 &= \frac{3\beta \rho \mu^2}{4\pi \cdot 9} A_{12} \frac{(L \cdot \vec{V}^{(1)}) (M \cdot \vec{V}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \vec{\nabla}^{(1)}(r_{34}^{-1}) \cdot R(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{34}^{-1})
 \end{aligned}$$

Le tenseur  $R(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$  est donné à l'équation (I.19), il s'exprime comme suit:

$$R(\vec{r}_3, \vec{r}_4) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\lambda - \varepsilon)(l+1)}{(\varepsilon l + l + 1) R} \vec{\nabla}^{(1)} \vec{\nabla}^{(2)} \left( \frac{r_3 r_4}{R^2} \right)^l P_l(\vec{r}_3 \cdot \vec{r}_4)$$

L'intégrale dans (A.14) s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 &\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\lambda - \varepsilon)(l+1)}{(\varepsilon l + l + 1)} R^{-2l-1} \int_{r_3, r_4 < R} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \vec{\nabla}^{(1)}(r_{34}^{-1}) \cdot \vec{\nabla}^{(2)} \vec{\nabla}^{(2)}(r_3 r_4) P_l(\vec{r}_3 \cdot \vec{r}_4) \cdot \vec{\nabla}^{(2)}(r_{34}^{-1}) \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(\lambda - \varepsilon)(l+1)}{(\varepsilon l + l + 1)} R^{-2l-1} \frac{(4\pi)}{(2l+1)} \int_{r_3 < R} d\vec{r}_3 \nabla_1^l(r_{34}^{-1}) \nabla_3^l(r_3^l Y_{lm}(\vec{r}_3)) \\
 &\quad \int_{r_4 < R} d\vec{r}_4 \nabla_2^l(r_{34}^{-1}) \nabla_4^l(r_4^l Y_{lm}^*(\vec{r}_4))
 \end{aligned}$$

Portant dans (A.14) et tenant compte du résultat (A.9), on a:

$$(A.15) \quad I_3 = \frac{(L \cdot \vec{V}^{(1)}) (M \cdot \vec{V}^{(2)})}{(2L-1)!! (2M-1)!!} \left\{ \frac{3 \mu A_{12}}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\lambda - \varepsilon)(l+1)}{(\varepsilon l + l + 1)} \frac{l^2}{(2l+1)^2} \left( \frac{r_1 r_2}{R^2} \right)^l P_l(\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2) \right\}$$

REFERENCES

1. L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (University of Texas Press, Austin, 1980)
2. *Ibid.* p.355
3. G. Nienhuis, J.M. Deutch, *J. Chem. Phys.* 55, 4213 (1971)
4. J.S. Hoye, G. Stell, *J. Chem. Phys.* 61, 562 (1974)
5. J.S. Hoye, G. Stell, *J. Chem. Phys.* 64, 1952 (1976)
6. L. Marchildon, *J. Chem. Phys.* 80, 1 (1984)
7. M.S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* 55, 4291 (1971)
8. D.W. Jepsen, *J. Chem. Phys.* 45, 709 (1966)
9. D.W. Jepsen, *J. Chem. Phys.* 44, 774 (1966)
10. G. Stell, G.N. Patey, and J.S. Hoye, *Adv. Chem. Phys.* 48, 183 (1981)
11. M.S. Wertheim, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 30, 471 (1979)
12. E.T. Whittaker and G.N. Watson, *A Course of Modern Analysis*, 4<sup>ème</sup> éd. (Cambridge, London, 1927); N.N. Lebedev, *Special Functions and their Applications* (Dover, New-York, 1972)
13. G. Nienhuis, J.M. Deutch, *J. Chem. Phys.* 56, 1819 (1972)