

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

ALEXANDRE GOYETTE

B.Sp. SCIENCES (PHYSIQUE)

UN MODÈLE DE CALCUL DU DEUXIÈME COEFFICIENT

VIRIEL DIÉLECTRIQUE POUR LES GAZ RARES

AVRIL 1974

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.

UN MODELE DE CALCUL DU DEUXIEME COEFFICIENT
VIRIEL DIELECTRIQUE POUR LES GAZ RARES

Résumé

Nous proposons un nouveau modèle pour le calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique. Notre modèle représente les molécules comme des sphères diélectriques. Après avoir développé le modèle mathématique à l'aide des coordonnées bisphériques et des équations aux différences finies, nous appliquons nos prédictions aux résultats expérimentaux et expliquons pourquoi ces prédictions sont meilleures que celles de Mc Quarrie et Levine.

Signé:

Alexandre Goyette

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	iii
SOMMAIRE	iv
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION.	1
CHAPITRE 2 - MODELES DES DIPOLES PONCTUELS ET MODELES QUANTIQUES.	6
A) Polarisation constante	6
B) Polarisation variable.	10
CHAPITRE 3 - LE MODELE DES DEUX SPHERES METALLIQUES	15
A) Champ perpendiculaire à l'axe des sphères. 17	
B) Champ parallèle à l'axe des sphères. . . .	20
CHAPITRE 4 - LE MODELE DES DEUX SPHERES DIELECTRIQUES: CALCUL DES POTENTIELS ELECTROSTATIQUES. . . .	21
A) Le champ électrique $\vec{E}$ parallèle à oz . . .	26
B) Champ perpendiculaire à oz	38
CHAPITRE 5 - LE MODELE DES DEUX SPHERES DIELECTRIQUES: CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DU DEUXIEME COEFFICIENT VIRIEL.	45
A) Moment dipolaire longitudinal.	46
B) Moment dipolaire transverse.	57
C) Calcul du deuxième coefficient viriel. . .	62
DISCUSSION	65
CONCLUSION	68
APPENDICE A	70
BIBLIOGRAPHIE.	75
REMERCIEMENTS.	77

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: Coordonnées bisphériques	25
FIGURE 2: Coordonnées bipolaires	71

SOMMAIRE

Cet ouvrage se divise essentiellement en deux parties. Dans la première partie nous décrivons les principaux travaux des divers auteurs proposant des modèles théoriques pour le calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique. La plupart des auteurs considèrent les molécules comme des dipôles ponctuels ayant soit une polarisabilité constante, soit une polarisabilité dépendant de la densité qui est due aux forces quantiques à courte portée. McQuarrie et Levine proposèrent un modèle de calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique où les molécules sont représentées par des sphères métalliques. Nous décrirons ce modèle en détail.

Dans la deuxième partie nous développons notre propre modèle pour le calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique. Après avoir développé le modèle mathématique nous appliquons nos prédictions aux résultats expérimentaux et expliquons pourquoi ces prédictions sont différentes de celles de McQuarrie et Levine.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'étude du comportement d'un diélectrique placé dans un condensateur et mis en présence d'un champ électrique, intéresse les chercheurs depuis fort longtemps. On sait que la quantité qui caractérise le mieux un diélectrique est la constante diélectrique ϵ . La constante diélectrique peut être définie simplement de la façon suivante: soit V_0 la différence de potentiel entre les plaques d'un condensateur lorsque ces plaques sont séparées par du vide, et soit V la différence de potentiel lorsqu'on remplit l'espace entre les plaques avec le diélectrique considéré; alors $V = \frac{V_0}{\epsilon}$. Une des premières relations à être développée fut celle dérivée en 1850 d'abord par Mosotti (1) et ensuite indépendamment par Clausius (2); elle s'écrit

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)d} = \frac{4\pi}{3} \alpha , \quad (1-1)$$

où ϵ est la constante diélectrique, d la densité et α la polarisabilité

de la molécule^{*}. Cette relation ne s'applique qu'aux diélectriques non-polaires, c'est-à-dire aux diélectriques dont les molécules n'ont pas de moment dipolaire électrique permanent. Pour tenir compte des diélectriques polaires, Debye (3), en 1912, a modifié la relation de Clausius-Mosotti, pour l'écrire

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)d} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1-2)$$

où μ représente le moment permanent d'une molécule et kT l'énergie thermique. Ces deux relations supposent un champ électrique externe faible et constant.

Plusieurs chercheurs ont développé des théories pour expliquer le comportement d'un diélectrique placé dans un champ électrique fort et constant. Debye (4) le premier, a tenté d'expliquer la constante diélectrique des liquides polaires pour un champ fort. Il a considéré des diélectriques où, à cause des dimensions réduites des ions, un champ fort est produit dans le voisinage de ceux-ci, champ qui conduit à une saturation de la constante diélectrique effective, qui devient moindre que sa valeur normale.

Booth (5) et Buckingham (6) ont aussi développé des théories pour des diélectriques soumis à des champs forts.

Dans le cas d'un champ extérieur variable, l'indice de réfraction est défini par la relation $n = c/v$, où v est la vitesse de phase de l'onde électromagnétique dans le milieu et c la vitesse dans le vide. En l'absence de mouvement de charges dans le milieu, la vitesse de phase s'écrit

* La polarisabilité est la quantité qui mesure la facilité de déformation d'une molécule sous l'action d'un champ électrique.

$v/\sqrt{\epsilon\mu}$, où ϵ et μ sont respectivement la constante diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu. μ étant égale approximativement à l'unité, l'on obtient la relation de Maxwell $n^2 = \epsilon$ et l'équation de Clausius-Mosotti (1.1) s'écrit:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)d} = \frac{4\pi}{3} \alpha \quad (1.3)$$

Cette relation valable pour les substances polaires et non-polaires s'appelle l'équation de Lorentz-Lorenz (7,8). Elle s'applique dans le cas des longueurs d'onde de l'ordre du cm. ou du m., dépendant de la substance et de la température. Pour des longueurs d'onde plus petites apparaissent les phénomènes de dispersion et la constante diélectrique ainsi que l'indice de réfraction dépendent de la fréquence. Debye (9) a obtenu dans ce cas la relation suivante:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)d} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i2\pi\nu\tau} \right) \quad (1.4)$$

où ν est la fréquence du champ et τ est le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps que met le dipole orienté par le champ à revenir à $1/\exp$ de son orientation initiale quand on coupe le champs. On a: $\tau = 4\pi\eta a^3/kT$ où η est la viscosité et a le rayon de la molécule. On note dans l'équation (1.4) que la constante diélectrique est complexe, ce qui implique une différence de phase entre la polarisation du milieu et le champ extérieur.

Frohlich (10) a développé également une théorie pour le cas des champs de petite longueur d'onde.

Le cas d'un champ faible et constant est celui qui nous intéresse dans ce travail. Plus spécifiquement, nous considérons le cas d'un champ électrique faible et constant appliqué à des diélectriques non-polaires

tels les gaz rares, pour des densités moyennes. Pour des densités faibles, la relation de Clausius-Mosotti (1.1) est assez bien vérifiée. Lorsque la densité croît, toutefois, on observe des déviations importantes par rapport à la relation (1.1). On utilise alors le développement viriel de la fonction de Clausius-Mosotti $\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)d}$:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)d} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon}d + C_{\epsilon}d^2 + \dots \quad (1.5)$$

où A_{ϵ} , B_{ϵ} , C_{ϵ} , etc.. sont appelés coefficients viriels diélectriques. Le premier coefficient viriel diélectrique, $A_{\epsilon} = \frac{4\pi}{3} \alpha$, représente l'interaction des molécules prises individuellement, avec le champ. Le deuxième coefficient viriel diélectrique, B_{ϵ} , représente la première déviation par rapport au comportement d'un gaz parfait et tient compte de l'interaction des molécules prises deux à deux. Le troisième coefficient viriel diélectrique, C_{ϵ} , décrit l'interaction entre trois molécules, etc..

Les travaux expérimentaux et théoriques les plus nombreux portent sur le deuxième coefficient viriel diélectrique B_{ϵ} (Kirkwood (11), Buckingham et Pople (12), de Boer et al (13), Heinrichs (14), Jansen-Mazur (15), McQuarrie-Levine (16)).

Le premier groupe de travaux considère les molécules du diélectrique comme des dipôles ponctuels. Kirkwood (11), élaborait une théorie pour expliquer la déviation qui apparaît à haute densité par rapport à l'équation de Clausius-Mosotti. Il étudia les fluctuations dans les moments induits dues au mouvement statistique des dipôles. Par la suite, de Boer et al (13) et Buckingham et Pople (12), firent des calculs précis avec le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones. Nous allons discuter ce groupe de travaux en détail dans le chapitre II.

Il est mentionné dans ces trois travaux qu'un autre effet important peut affecter le deuxième coefficient B_E et expliquer la valeur négative de celui-ci pour les gaz rares légers, hélium et néon. Il s'agit de la variation de la polarisabilité de deux molécules avec leur distance. Cet effet a été traité quantiquement par plusieurs auteurs (Jansen-Mazur (15), Heinrichs (14) ...). Nous allons étudier dans ce travail les modèles classiques de cet effet.

Dans le chapitre III, nous allons discuter le modèle de McQuarrie ^{et} Levine (16) où les molécules sont considérées comme des sphères métalliques et dans lequel on calcule la variation de la polarisabilité de deux sphères avec leur distance.

Dans le chapitre IV nous traitons le problème électrostatique de deux sphères diélectriques dans un champ constant, problème dont la solution semble inconnue jusqu'à présent. Dans le chapitre V nous appliquons les résultats obtenus au chapitre IV pour développer un modèle de calcul du deuxième coefficient viriel B_E , dans lequel les molécules sont considérées comme des sphères diélectriques.

CHAPITRE II

MODÈLES DES DIPOLES PONCTUELS ET MODÈLES QUANTIQUES

A) Polarisabilité constante

Nous allons décrire dans la section A de ce chapitre les principaux points des travaux de Kirkwood (11), de Boer, van der Maesen et Ten Seldam (13) et de Buckingham et Pople (12). Ces auteurs ont développé une théorie où le deuxième coefficient viriel diélectrique est calculé à partir de l'interaction des dipôles ponctuels avec une polarisabilité constante et de la moyenne statistique sur le mouvement thermique de ceux-ci.

Kirkwood (11) considère le diélectrique comme étant formé de N dipôles ponctuels, représentant les N molécules, dont la polarisabilité est constante et égale à α . Le moment électrique $\vec{p}_i$ de chacun d'eux est donné par:

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{F}_i \quad (2.1)$$

où $\vec{F}_i$ est le champ agissant au centre de la molécule i. Ce champ est formé du champ extérieur $\vec{D}$ et du champ dû aux autres (N - 1) dipôles:

$$\vec{F}_1 = \vec{D} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N T_{1k} \vec{p}_k \quad (2.2)$$

Le champ dû au dipole $\vec{p}_k$ au centre de la molécule 1 est $T_{1k} \cdot \vec{p}_k$, où T_{1k} est un tenseur caractérisant l'interaction dipole-dipole:

$$T_{1k} = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_k \left(\frac{1}{r_{1k}} \right) = \frac{1}{r_{1k}^3} \left[1 - \frac{3\vec{r}_{1k} \cdot \vec{r}_{1k}}{r_{1k}^2} \right] \quad (2.3)$$

$\vec{r}_{1k}$ étant le vecteur allant du dipole 1 au dipole k.

En remplaçant (2.2) dans (2.1), on obtient le développement

$$\vec{p}_1 = \alpha \vec{D} - \alpha^2 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N T_{1k} \vec{D} + \alpha^3 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N T_{1k} T_{kl} \vec{D} - \dots \quad (2.4)$$

en série de puissances successives de T. Kirkwood a pris ce développement et a calculé la valeur moyenne statistique $\vec{p}$ de $\vec{p}_1$ à partir des valeurs moyennes statistiques $\bar{T}_{1k}$ et $\overline{T_{1k} T_{kl}}$. Comme $\vec{p}$ est la même quelle que soit la molécule i, la polarisation totale, et donc la constante diélectrique, sont obtenues à partir de la relation

$$\vec{p} = \frac{N\vec{p}}{V} = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} \vec{E} \quad (2.5)$$

où $\vec{E} = \vec{D}/\epsilon$ est le champ de Maxwell. Les valeurs moyennes statistiques de T_{1k} et de $T_{1k} T_{kl}$ ont été calculées par Kirkwood avec le potentiel intermoléculaire des sphères dures et, aussi, avec un potentiel tenant compte de l'attraction de van der Waals en $1/r^6$. En ne retenant que le premier terme en $\bar{T}_{1k}$ du développement (2.4), Kirkwood obtient l'équation de Clausius-Mosotti quelle que soit la forme du potentiel intermoléculaire. En tenant compte du terme en $T_{1k} T_{kl}$, il obtient la relation

$$\frac{(\epsilon - 1)}{3d} = P_0 \{ 1 + (1 + \gamma)P_0 d + \frac{1}{16} P_0^2 d^2 + \dots \} \quad (2.6)$$

où $P_0 = \frac{4\pi}{3} N\alpha$, $\gamma = P_0/b$, $b = 2\pi N a^3/V$ et a est le diamètre de la molécule.

Généralement le terme de fluctuation γ cause une déviation positive par rapport à la formule de Clausius-Mosotti (1.1), les valeurs calculées étant plus petites que les valeurs expérimentales. Cela suggère la présence d'un autre effet: la variation de la polarisabilité avec la densité.

De Boer, van der Maesen et Ten Seldam (13) reprirent le calcul de Kirkwood en le reformulant de façon légèrement différente. Partant de l'équation

$$\vec{p}_1 = \alpha \vec{D} - \alpha \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N T_{1k} \cdot \vec{p}_k \quad (2.7)$$

ils prirent la moyenne statistique sous la forme:

$$\vec{p} = \alpha \vec{D} - \alpha \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N \overline{(T_{1k} \cdot \vec{p}_k - \bar{T}_{1k} \cdot \vec{p}_k)} - \alpha \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N \bar{T}_{1k} \cdot \vec{p}_k \quad (2.8)$$

et définirent le terme de fluctuation:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N (\bar{T}_{1k} \cdot \vec{p}_k - \overline{T_{1k} \cdot \vec{p}_k}) = \frac{1}{3} (\epsilon + 2) \vec{E} S \quad (2.9)$$

où $S = S(d, T)$ est une fonction de la densité et de la température. Suivant les calculs de Kirkwood, $\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 1}}^N \bar{T}_{1k} \cdot \vec{p}_k = \frac{8\pi}{3} d\vec{p}$. En utilisant les relations:

$$\vec{p}_d = \vec{p} = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{D} = \frac{8\pi}{3} \vec{p} = \frac{(\epsilon + 2)}{3} \vec{E}, \quad \text{il suit de (2.8) et (2.9)}$$

que:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)d} = \frac{4\pi\alpha}{3} [1 + S_2] \quad (2.10)$$

En ne relevant que les termes en α^2 , la fonction S se développe ainsi:

$$S_2 = B_2 d + C_2 d^2 + \dots \quad (2.11)$$

De Boer, van der Maesen et Ten Seldam ont calculé les coefficients B_2 et C_2 pour les potentiels "puits carré" et de Lennard-Jones.

Le coefficient B_2 est relié au deuxième coefficient viriel diélectrique par la relation:

$$B_2 = \frac{3}{4\pi\alpha} B \quad (2.12)$$

L'expression générale de B_2 trouvée par de Boer et al est

$$B_2 = 8\pi\alpha^2 \int_0^\infty e^{-\beta\phi} r^{-4} dr \quad (2.13)$$

où ϕ représente le potentiel entre deux molécules.

Dans le cas du potentiel de Lennard-Jones

$$\phi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

ils ont trouvé l'expression suivante:

$$B_2^*(T^*) = \alpha^{*2} \sum_{\ell=0}^{\infty} C_\ell (4/T^*)^{\frac{1}{2}\ell - \frac{1}{4}} \quad (2.15)$$

où $C_\ell = \frac{2}{3} \pi \Gamma(\frac{1}{2}\ell + \frac{1}{4})/\ell!$, $B_2^* = B_2/\sigma^3$, $T^* = kT/\epsilon$, $\alpha^* = \alpha/\sigma^3$ et

$\Gamma(n + 1)$ est la fonction gamma. L'évaluation numérique des deuxièmes coefficients viriels diélectriques d'après (2.15) montre que les valeurs théoriques prédites par la théorie de de Boer et al sont plus grandes que les valeurs expérimentales.

Buckingham et Pople (12) sont arrivés par un formalisme un peu différent à la même expression (2.13) pour le deuxième coefficient viriel. Ils l'ont exprimé toutefois à l'aide d'une fonction H , qu'ils ont tabulée dans le cas du potentiel de Lennard-Jones:

$$B_E = \frac{8\pi^2 N^2}{9r_0^3} \alpha^3 y^{-4} H_6(y) \quad (2.16)$$

$$\text{où } y = 2 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad H_n(y) = y^{\frac{27-n}{6}} \sum_{p=0}^{\infty} \Gamma \left(\frac{6p + n - 3}{12} \right) \frac{y^p}{p!}$$

Leurs prédictions théoriques sont, bien sûr, identiques à celles de de Boer, van der Maesen et Ten Seldam.

B) Polarisabilité variable

Dans cette section nous allons discuter les travaux de Jansen et Mazur (15), de Heinrichs (14) et de Buckingham (17), qui ont considéré que la polarisabilité α d'une molécule n'est pas constante mais peut dépendre de la densité. La variation de la polarisabilité en fonction de la séparation entre les molécules est due à l'influence des forces quantiques de dispersion à courte portée. Une explication simple de cet effet est la suivante. Les électrons d'un atome tournent sur leur orbite. L'application d'un champ électrique fait que les électrons se déplacent dans la direction contraire au champ. Ainsi, leurs orbites sont déformées. Le déplacement

des électrons constitue le moment dipolaire induit. D'autre part, la polarisabilité représente, pour un champ donné, l'importance de la déformation. Il est clair que la présence d'un autre atome au voisinage de l'atome considéré influencera les orbitales électroniques de celui-ci, donc leur capacité de se déformer et par le fait même la polarisabilité.

En général, pour calculer la variation de la polarisabilité, il faut considérer la fonction d'onde atomique et la perturbation de celle-ci par le champ extérieur, ainsi que par le champ des autres atomes. L'interaction due au champ extérieur est

$$V_1 = - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{E}_0 \quad (2.17)$$

et celle due aux autres atomes, c'est-à-dire l'interaction dipole-dipole, est

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k \neq i} \vec{p}_i \cdot \vec{T}_{ik} \cdot \vec{p}_k \quad (2.18)$$

Dans (2.17) et (2.18), $\vec{p}_i$ représente maintenant l'opérateur moment dipolaire d'un atome

$$\vec{p}_i = \sum e_i \vec{r}_i \quad (2.19)$$

où e_i et $\vec{r}_i$ sont respectivement la charge et le vecteur position d'un électron et la sommation porte sur tous les électrons d'un atome.

Soit ϕ_0 la fonction d'onde atomique en l'absence du champ. Il y a deux approches possibles. Jansen et Mazur considèrent que toute l'interaction $V_1 + V_2$ perturbe ou déforme la fonction d'onde ϕ_0 et à partir de là calculent la variation de la polarisabilité. D'un autre côté, Heinrichs

considère que V_1 agit de prime abord, changeant ϕ_0 en ϕ_0^1 et, qu'ensuite la variation de la polarisabilité se calcule à partir de la perturbation de ϕ_0^1 par l'interaction V_2 . Cette seconde approche est justifiée par le fait que V_1 représente l'interaction avec le champ extérieur qui, chronologiquement, est la première à agir et à induire des dipôles. Jansen et Mazur (15) commencèrent par calculer les fonctions d'onde aux différents ordres de perturbation: $\phi_0^{(0)} = \phi_0$, $\phi_0^{(1)}$, $\phi_0^{(2)}$ et $\phi_0^{(3)}$. De là, ils en déduirent les différents ordres de perturbation des valeurs moyennes des moments dipolaires $\langle \vec{p}_1 \rangle^{(1)}$, $\langle \vec{p}_1 \rangle^{(2)}$ et $\langle \vec{p}_1 \rangle^{(3)}$. De ceux-ci ils obtiennent les différents ordres de la polarisabilité $\alpha^{(0)} = \alpha_0$, $\alpha^{(1)}$ et $\alpha^{(2)}$. Enfin, α_0 étant la polarisation constante, ils trouvèrent que $\alpha^{(1)} = 0$ et que $\alpha^{(2)}$ représente la variation de la polarisabilité. Ils ont obtenu l'expression générale suivante pour la polarisabilité en fonction des distances intermoléculaires:

$$\alpha_i = \alpha_{0,i} + \alpha_i^{(2)} = \alpha_0 [U + \alpha_0^2 C_1 \sum_{k \neq i} T_{ik} \cdot T_{ki} + \alpha_0^2 C_2 \sum_{k \neq i} (T_{ik} : T_{ki}) U] \quad (2.20)$$

où $T_{ik} : T_{ki}$ représente la trace du produit $T_{ik} \cdot T_{ki}$, U est le tenseur unité et C_1 et C_2 sont des constantes spécifiques aux molécules considérées.

Dans un deuxième article (18), ils firent un traitement statistique analogue à celui de Kirkwood, de Boer et al et Buckingham et Pople, sauf que en prenant la moyenne statistique $\bar{\vec{p}}$ du moment dipolaire définie par les équations (2.1) et (2.2) ils prirent aussi la moyenne statistique $\bar{\alpha}$ de la polarisabilité donnée par l'équation (2.20):

$$\bar{\vec{p}} = \bar{\alpha}_1 \vec{D} - \alpha_1 \sum_{k \neq i} T_{ik} \cdot \vec{p}_k \quad (2.21)$$

Si la variation moyenne de la polarisabilité s'écrit:

$$\frac{\overline{\Delta\alpha}}{\alpha_0} = \frac{\overline{\alpha} - \alpha_0}{\alpha_0} = a(T)d + b(T)d^2 + \dots \quad (2.22)$$

ils obtiennent l'expression suivante du coefficient $a(T)$:

$$a(T) = 8\pi\alpha_0^2 (C_1 + 3C_2) \int_0^\infty e^{-\beta\phi} r^{-4} dr \quad (2.23)$$

Ils appliquèrent leurs résultats à l'Hélium et à l'Argon et trouvèrent que la variation de la polarisabilité $\frac{\overline{\Delta\alpha}}{\alpha_0}$ donne une contribution positive à la fonction $S(d,T)$. Cette contribution positive ajoutée aux valeurs théoriques déjà trop grandes de $S(d,T)$ irait donc dans le sens contraire de l'expérience.

Heinrichs obtint, en utilisant son approche mentionnée plus haut, une expression de $\Delta\alpha$, que nous n'allons pas donner ici [voir (14), (25)].

A l'aide de plusieurs approximations toutefois, il calcula $\frac{\overline{\Delta\alpha}}{\alpha_0}$ pour l'Hélium et l'Argon et trouva des valeurs négatives. Les résultats sont satisfaisants pour l'Argon, mais non pour l'Hélium dont la variation négative de la fonction de Clausius-Mosotti ne peut être expliquée.

Buckingham (17) considéra l'expression suivante du moment dipolaire d'une molécule

$$p = (\alpha_0 + \frac{1}{6} \gamma F^2 + \dots) F \quad (2.24)$$

où F est le champ électrique effectif agissant au centre de la molécule et γ l'hyperpolarisabilité. En introduisant le terme non linéaire $\frac{1}{6} \gamma F^2$, il peut exprimer la variation de la polarisabilité en termes de l'hyperpolarisabilité et de la moyenne statistique du champ effectif F . Il obtient,

en utilisant aussi des calculs quantiques,

$$B_E = \left(\alpha_0^3 + \frac{5\gamma\xi r_0^6}{9\alpha_0} \right) \frac{8\pi^2 N^2}{9r_0^3 y^4} H_6(y) . \quad (2.25)$$

En conclusion, nous pouvons dire que les calculs quantiques pour le deuxième coefficient viriel diélectrique sont en général très compliqués et n'ont pas donné jusqu'à présent des résultats vraiment satisfaisants.

CHAPITRE III

LE MODÈLE DES DEUX SPHÈRES MÉTALLIQUES

McQuarrie et Levine (16) proposèrent, pour améliorer le calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique B_ϵ , un modèle où les molécules sont représentées par des sphères métalliques et où l'on peut calculer la variation de la polarisabilité de deux molécules avec leur distance en résolvant le problème électrostatique de deux sphères métalliques dans un champ extérieur. La description d'une molécule par une sphère métallique est un modèle satisfaisant dans la mesure où l'on peut supposer que la distribution de charge à la surface d'une sphère simule assez bien la distribution électronique à la surface d'une molécule. Par exemple, dans les calculs quantiques sur la polarisabilité d'une molécule et sur le deuxième coefficient viriel diélectrique (Heinrich (14), Jansen-Mazur (15)) on a utilisé surtout les électrons de la dernière couche électronique, donc les plus superficiels. Ces calculs tendraient donc à justifier le modèle des sphères métalliques. Il est toutefois assez plausible de penser que tous les électrons d'une molécule joueraient un rôle dans les phénomènes de polarisation et d'interaction entre les molécules et ceci favoriserait le modèle moléculaire des sphères diélectriques que nous allons développer dans les chapitres suivants. Dans ce chapitre nous allons décrire les lignes principales du travail de McQuarrie et Levine.

Ces auteurs basent leurs calculs sur la formule suivante du deuxième coefficient viriel diélectrique

$$B_E = \frac{8\pi^2}{3} \int_0^\infty r^2 e^{-\phi(r)/kT} \alpha_{12,0}(r) dr, \quad (3.1)$$

formule dérivée en détail dans les deux références (16, 18). Dans (3.1) r représente la distance entre deux molécules, $\phi(r)$ le potentiel intermoléculaire et $\alpha_{12,0}(r)$ la moyenne sphérique de la polarisabilité de deux molécules:

$$\alpha_{12,0}(r) = \frac{1}{3} [\alpha_{12,L}(r) + 2\alpha_{12,T}(r)] \quad (3.2)$$

$\alpha_{12,L}(r)$ étant la polarisabilité lorsque le champ extérieur est parallèle à l'axe moléculaire et $\alpha_{12,T}$ la polarisabilité lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe moléculaire. La formule (3.1) devient identique à la formule (2.13) de Buckingham-Pople et de de Boer, Ten Seldam et van der Maesen dans l'approximation des dipôles ponctuels:

$$\alpha_{12,0}(r) \rightarrow \frac{4\langle\alpha_1\rangle^3}{r^6} \quad (3.3)$$

Dans le cas de deux sphères métalliques, il s'agit de calculer les deux polarisabilités $\alpha_{12,L}(r)$ et $\alpha_{12,T}(r)$.

Pour une sphère métallique de rayon R placée dans un champ constant D_0 , on sait que le moment dipolaire est $\mu = R^3 D_0$ et que la polarisabilité est $\alpha = R^3$ (27).

Pour deux sphères métalliques on résout l'équation de Laplace en coordonnées bisphériques. Nous discutons ces coordonnées en détail dans l'appendice A. Les coordonnées cartésiennes (x, y, z) s'expriment en fonction des coordonnées bisphériques (α, η, ϕ) par:

$$\begin{aligned} x &= a \sin\alpha \cos\phi / (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha) \\ y &= a \sin\alpha \sin\phi / (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha) \\ z &= a \operatorname{sh}\eta / (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha) \end{aligned} \quad (3.3a)$$

De (3.3a) il vient que:

$$x^2 + y^2 + (z - a \operatorname{coth}\eta)^2 = a^2 / \operatorname{sh}^2\eta \quad (3.3b)$$

d'où les surfaces $\eta = \text{constante}$ représentent des sphères. Nos deux sphères sont représentées par $\eta = \eta_0$ (sphère supérieure) et $\eta = -\eta_0$ (sphère inférieure). Le rayon de ces sphères est $R = a / \operatorname{sh}\eta_0$ et leur centre est situé à $R \operatorname{ch}\eta_0$ de l'origine sur l'axe des z (voir figure p. 25).

A) Champ perpendiculaire à l'axe des sphères

Si l'on prend l'axe des sphères selon oz et le champ extérieur selon oy , la forme la plus générale du potentiel en coordonnées bisphériques est*

$$\begin{aligned} V(\eta, \alpha, \phi) &= (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{m,n} \{A_{mn} \operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta + B_{mn} \operatorname{sh}(n+\frac{1}{2})\eta\} P_n^{(m)}(\cos\alpha) e^{im\phi} \\ &- D_0 a \sin\alpha \sin\phi / \epsilon_0 (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha). \end{aligned} \quad (3.4)$$

*Cette forme provient de la solution de l'équation de Laplace en coordonnées bisphériques (voir Moon et Spencer (27)).

Considérons maintenant les symétries du potentiel; ce sont

a) V doit être symétrique par rapport au plan x o y.

b) Si l'on change le sens du champ: $\vec{E} \rightarrow -\vec{E}$, les distributions de charges changent de sens et donc le potentiel est antisymétrique par rapport au plan x o z; en fait, on peut choisir le potentiel V tel qu'il soit nul dans ce plan.

De la condition (a) nous déduisons que $B_{mn} = 0$. De la condition (b) nous obtenons que $e^{im\phi}$ peut être remplacé par $\sin m\phi$. Le fait que les surfaces des sphères sont équipotentielles (on peut les choisir au potentiel zéro) entraîne que

$$\sum_{m,n} A_{m,n} \sin m\phi P_n^{(m)}(\cos\alpha) \operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 - \frac{D_0 a \sin\alpha \sin\phi}{\epsilon_0 (\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{3/2}} = 0; \quad (3.5)$$

ainsi, seulement les termes $m = \pm 1$ sont à retenir. En posant

$$B_n = A_{n,1} - A_{n,-1} \quad \text{on a donc:}$$

$$V(\eta, \alpha, \phi) = (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n B_n \operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta P_n^{(1)}(\cos\alpha) \sin\phi - \frac{D_0 a \sin\alpha \sin\phi}{\epsilon_0 (\operatorname{ch}\eta - \cos\alpha)} \quad (3.6)$$

Multiplions de chaque côté par $P_j^1(\cos\alpha) \sin\phi d\alpha$ et intégrons $V(\eta_0, \alpha, \phi) = 0$:

$$B_j \frac{2}{2j+1} \frac{(j+1)!}{(j-1)!} \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 = \frac{D_0 a}{\epsilon_0} \int_0^\pi \frac{d\alpha \sin^2\alpha P_j^1(\cos\alpha)}{(\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{3/2}} \quad (3.7)$$

Employons maintenant les deux relations de recurrence

$$\sin\alpha P_n^1(\cos\alpha) = n P_{n-1}(\cos\alpha) - n \cos\alpha P_n(\cos\alpha) \quad \text{et}$$

$$(2n+1)\cos\alpha P_n(\cos\alpha) = (n+1)P_{n+1}(\cos\alpha) + n P_{n-1}(\cos\alpha) \quad \text{et le développement (20):}$$

$$\frac{\text{sh}\eta}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{3/2}} = 2^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} (n+\frac{1}{2}) \exp[-(n+\frac{1}{2})\eta] P_n(\cos\alpha). \quad (3.8)$$

Nous obtenons

$$B_j = - \frac{2^{5/2} D_0 a \epsilon_0^{-1}}{\{\exp[(2j+1)\eta_0] + 1\}}. \quad (3.9)$$

Ceci spécifie complètement le potentiel.

La densité de charge sur les sphères est donnée par l'expression

$$d\sigma(\alpha, \phi) = \vec{D} \cdot d\vec{S} \quad (3.10)$$

où

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} = [\epsilon_0 (\text{ch}\eta - \cos\alpha)/a] (\partial V / \partial \eta) \hat{a}_\eta \quad (3.11)$$

et $\hat{a}_\eta$ est le vecteur unité dans la direction η .

Le moment dipolaire électrique des deux sphères par rapport à l'axe oz est donné par la formule générale:

$$\mu_T = 2 \int y d\sigma \quad (3.12)$$

où le facteur 2 tient compte des deux sphères. En utilisant (3.10), (3.11) et (3.9) nous obtenons:

$$\mu_T = \frac{2a^2}{4\pi} \int \frac{d\alpha \sin^2\alpha d\phi \sin\phi}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \eta} \right)_{\eta_0} \quad (3.13)$$

$$= 2R^3 D_0 \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s-1} \left(\frac{\text{sh}\eta_0}{\text{sh}(s\eta_0)} \right)^3.$$

avec $\mu_T = 2R^3 D_0 + \mu_T'$, on obtient la polarisabilité

$$\alpha_{12,T}(r) = \frac{u_T}{D_0} = 2R^3 \text{sh}^3 \eta_0 \sum_{s=2}^{\infty} (-1)^{s-1} (\text{shs}\eta_0)^{-3} \quad (3.14)$$

B) Champ parallèle à l'axe des sphères

Nous considérons maintenant le cas où le champ extérieur uniforme est dirigé suivant oz. La forme générale du potentiel (27) est alors:

$$V(\eta, \alpha) = (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \{A_n \text{sh}(n+\frac{1}{2})\eta + B_n \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta\} P_n(\cos\alpha) - \frac{D_0 a \text{sh}\eta}{\epsilon_0 (\text{ch}\eta - \cos\alpha)} \quad (3.15)$$

puisque V est symétrique autour de oz.

Employant l'expression (3.8), nous avons que:

$$\frac{V(\eta, \alpha)}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}}} = \sum_{n=0}^{\infty} \{A_n \text{sh}(n+\frac{1}{2})\eta + B_n \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta\} P_n(\cos\alpha) - 2^{\frac{3}{2}} D_0 a \epsilon_0^{-1} \sum (n+\frac{1}{2}) \exp [-(n+\frac{1}{2})\eta] P_n(\cos\alpha) \quad (3.16)$$

Utilisant aussi le fait que $V(\pm\eta_0, \alpha) = \pm V_0$ implique $B_n = 0$ et que (20):

$$(\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{-\frac{1}{2}} = 2^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp [-(n+\frac{1}{2})\eta] P_n(\cos\alpha) \quad (3.17)$$

on obtient

$$A_n = \frac{2^{\frac{1}{2}} \exp [-(n+\frac{1}{2})\eta_0] [V_0 + (2n+1)D_0 \epsilon_0^{-1} a]}{\text{sh}(n+\frac{1}{2})\eta_0} \quad (3.18)$$

En sachant que la charge sur chaque sphère est zéro on peut trouver V_0 . On a ainsi complètement spécifié le potentiel V .

La seule composante du moment dipolaire non-nulle est la composante Z . De la même manière que dans le cas transverse on trouve pour le moment dipolaire:

$$\begin{aligned}\mu_L &= 2 \int z \, d\sigma \\ &= \frac{2a^2}{4\pi} \int \frac{d\alpha \sin\alpha \, \text{sh}\eta \, d\phi}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \eta} \right)_{\eta_0}\end{aligned}\quad (3.19)$$

soit, à l'aide des équations (3.16) et (3.18):

$$\mu_L = 4D_0 R^3 \text{sh}^3 \eta_0 \{S_0(\eta_0)S_2(\eta_0) - S_1^2(\eta_0)\}/S_0(\eta_0) \quad (3.20)$$

$$\text{où } S_0(\eta_0) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} (\text{sh} j \eta_0)^{-1}; \quad S_1(\eta_0) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\text{ch} j \eta_0}{\text{sh}^2 j \eta_0} \right) \quad \text{et}$$

$$S_2(\eta_0) = S_0(\eta_0) + \sum_{j=1}^{\infty} (\text{sh} j \eta_0)^{-3}.$$

La polarisabilité longitudinale sera donc:

$$\alpha_{12,L}(r) = 4R^3 \text{sh}^3 \eta_0 \{[S_0(\eta_0)S_2(\eta_0) - [S_1(\eta_0)]^2]/S_0(\eta_0)\} - 2R^3 \quad (3.21)$$

Ainsi les polarisabilités longitudinales et transverses sont données par les équations (3.21) et (3.14).

Le deuxième coefficient viriel diélectrique pourra s'écrire, en posant $x = r/2R = \text{ch}\eta_0$ et en prenant le potentiel

intermoléculaire des sphères dures dans l'équation (3.1):

$$B_E = \frac{64}{3} \pi^2 \alpha_1 \int_1^{\infty} x^2 \alpha_{12,0}(x) dx. \quad (3.22)$$

McQuarrie et Levine ont intégré numériquement l'équation (3.22) et ont obtenu:

$$B_E = (2.01799 \dots) \frac{4\pi^2}{9} \alpha_1^2. \quad (3.23)$$

Nous avons construit ci-dessous un tableau comparatif des valeurs théoriques de B_E suivant l'équation (3.23) et des valeurs expérimentales de $B_E(19,20)$ pour les gaz He, Ne, Ar et Kr.

	$B_E (\text{m}^6 \text{mol}^{-2}) \times 10^{12}$ calculés	$B_E (\text{m}^6 \text{mol}^{-2}) \times 10^{12}$ valeurs expérimentales
He	0.1359	$- 0.06 \pm 0.04$
Ne	0.5025	$- 0.30 \pm 0.10$
Ar	8.655	0.39 ± 0.20 0.72 ± 0.12
Kr	19.814	5.6 ± 0.3

En comparant les valeurs prédites par McQuarrie et Levine avec les valeurs expérimentales, on voit que les B_E de McQuarrie

et Levine sont sensiblement trop grands; par exemple

$$B_{\epsilon}^{\text{Mc.L.}}(\text{Ar}) \sim 21B_{\epsilon}^{\text{exp}}(\text{Ar}), \quad B_{\epsilon}^{\text{Mc.L.}}(\text{Kr}) \sim 39B_{\epsilon}^{\text{exp}}(\text{Kr}) \quad (3.24)$$

En conclusion, nous pouvons dire que ce modèle qui suppose que la distribution de charge à la surface d'une sphère conductrice simule assez bien la distribution électronique à la surface d'une molécule et qui utilise surtout les électrons de la dernière couche, donc les plus superficiels, ne serait pas suffisant. Il serait nécessaire d'avoir un modèle qui tiendrait compte du fait que tous les électrons d'une molécule jouent un rôle dans les phénomènes de polarisation et d'interaction entre les molécules. C'est ce que nous tenterons de démontrer dans les chapitres suivants.

CHAPITRE IV

LE MODÈLE DES DEUX SPHÈRES DIÉLECTRIQUES: CALCUL DES POTENTIELS ÉLECTROSTATIQUES

Nous allons trouver dans ce chapitre une solution au problème des deux sphères diélectriques placées dans un champ extérieur uniforme. Plus particulièrement, nous allons déterminer les potentiels correspondant aux deux régions situées à l'intérieur et à l'extérieur des deux sphères. Nous allons calculer au chapitre suivant les moments dipolaires électriques et les polarisabilités de ces deux sphères. Par la suite, ces deux quantités nous seront utiles pour déterminer le deuxième coefficient viriel diélectrique d'un gaz dont les molécules seraient représentées par des sphères diélectriques.

Le problème des deux sphères diélectriques placées dans un champ électrique uniforme semble ne pas avoir été traité dans la littérature. Le traitement que nous faisons est donc original*. Le travail que nous avons trouvé se rapprochant le plus de ce problème est celui de Ninham et Michell (21). Ces auteurs ont traité les forces de van der Waals entre deux sphères diélectriques macroscopiques placées dans un champ électrique extérieur. Toutefois, leur problème est différent du nôtre en ce sens qu'ils ne calculent pas le potentiel mais l'énergie d'interaction (ou énergie de van der Waals) entre deux sphères, ce qui est une quantité bien différente. Leur calcul est d'autre part approximatif et ne s'applique qu'aux faibles et grandes séparations entre les deux sphères.

* Ce traitement fait actuellement l'objet d'une publication

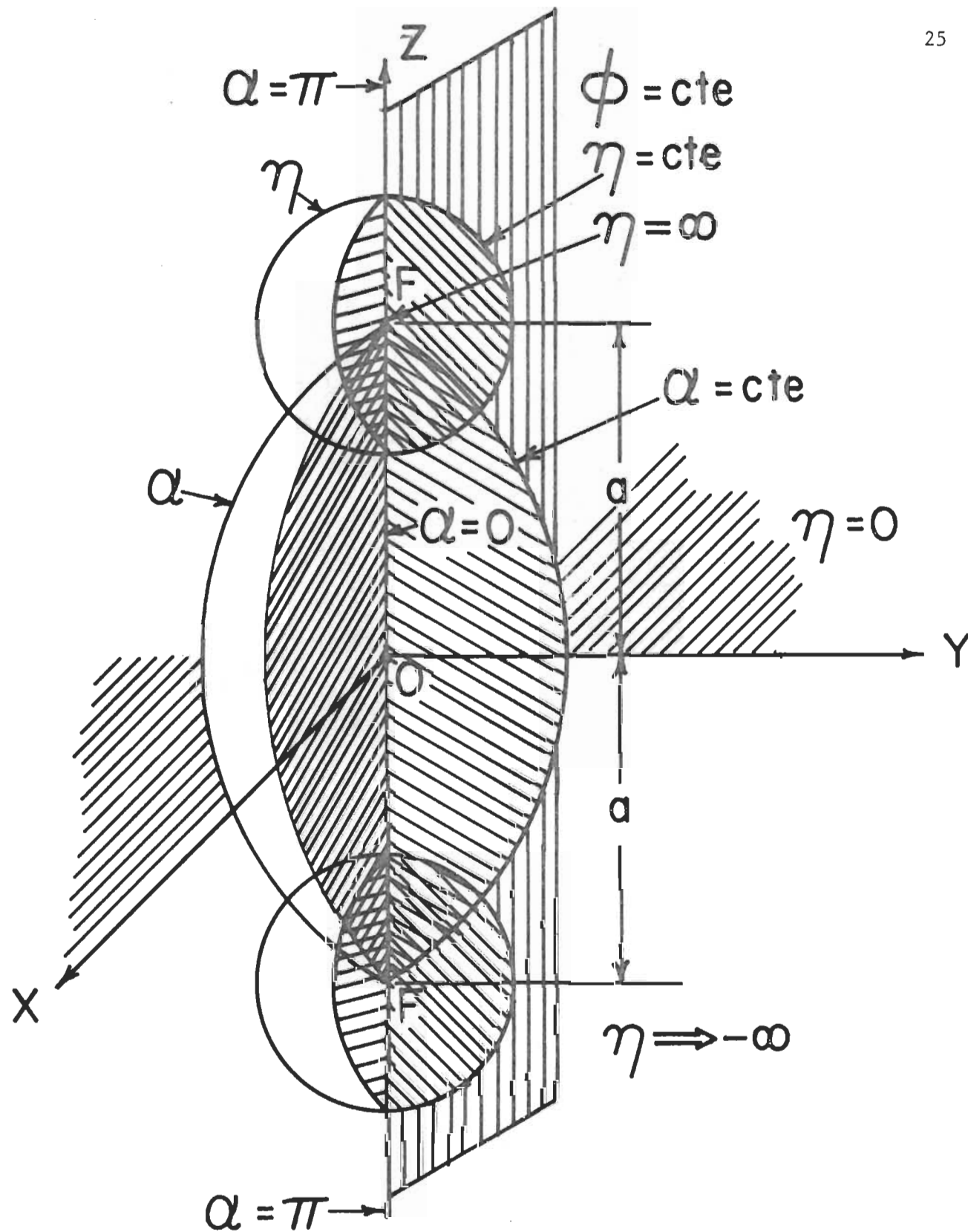


FIG. 1: Coordonnées bisphériques

Nous allons donc considérer dans ce chapitre deux sphères diélectriques égales de rayon R et de constante diélectrique ϵ_i entourées d'un diélectrique de constante diélectrique ϵ_e . Les deux sphères seront placées d'un côté et de l'autre du plan $x \text{ o } y$ avec leurs centres respectivement à $z = \pm r$ sur l'axe oz . Le champ électrique uniforme $\vec{E}$ pourra assumer l'une des deux directions suivantes: A) parallèle à l'axe passant par les centres des deux sphères, c'est-à-dire l'axe oz , B) perpendiculaire à cet axe, et dans ce cas, nous choisissons $\vec{E}$ suivant l'axe oy . Dans les sections A) et B) nous allons traiter respectivement ces deux cas.

A) Le champ électrique $\vec{E}$ parallèle à oz

Le traitement qui suit ressemble en beaucoup de points à celui de deux sphères métalliques dans la section B) du chapitre III. Le potentiel à l'extérieur des deux sphères est indépendant de l'angle ϕ et a la forme générale (voir aussi l'équation (3.15)).

$$V_e(\eta, \alpha) = (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n \{A_n \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta + B_n \text{sh}(n+\frac{1}{2})\eta\} P_n(\cos\alpha) - \frac{E a \text{sh}\eta}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)} \quad (4.1)$$

Nous noterons V_+ et V_- les potentiels à l'intérieur de la sphère supérieure et de la sphère inférieure respectivement. Les potentiels V_+ et V_- auront la même forme générale que (4.1), dans laquelle toutefois on aurait omis le potentiel $- E a \text{sh}\eta/(\text{ch}\eta - \cos\alpha)$ dû au champ extérieur. Le potentiel $- E a \text{sh}\eta/(\text{ch}\eta - \cos\alpha) = - Ez$, dû au champ extérieur, est antisymétrique par rapport aux réflexions à travers le plan $x \text{ o } y$: $z \rightarrow -z$ ou $\eta \rightarrow -\eta$. Les potentiels V_e et V_+ , V_- devront aussi posséder cette propriété de symétrie, soit

$$V_e(-\eta, \alpha) = -V_e(\eta, \alpha) \quad (4.2)$$

et

$$V_+(-\eta, \alpha) = -V_-(\eta, \alpha) \quad (4.3)$$

La propriété de symétrie (4.2) entraîne que tous les coefficients A_n sont nuls dans l'équation (4.1), ce qui donne:

$$V_e(\eta, \alpha) = (\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n B_n \operatorname{sh}(n+\frac{1}{2}) \eta P_n(\cos \alpha) - \frac{E a \operatorname{sh} \eta}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)} \quad (4.4)$$

Nous allons d'autre part utiliser les conditions aux limites suivantes:

(a) Le potentiel doit être fini à l'intérieur des sphères. On peut exiger que le potentiel soit fini aux deux points $x = y = 0$, $z = \pm a$ correspondant à $\eta = \pm \infty$. Ces deux points sont en effet à l'intérieur des deux sphères puisque d'après les équations (A-12) et (A-13), on a: $r - R \leq a \leq r + R$.

(b) Les potentiels intérieur et extérieur sont égaux à la surface des sphères:

$$V_e(\eta_0, \alpha) = V_+(\eta_0, \alpha) \quad (4.5)$$

(c) Les déplacements diélectriques intérieur et extérieur normaux sont égaux à la surface des sphères:

$$\epsilon_1 \left. \frac{\partial V_+}{\partial \eta} \right|_{\eta_0} = \epsilon_e \left. \frac{\partial V_e}{\partial \eta} \right|_{\eta_0} \quad (4.6)$$

où nous avons remplacé la composante normale du gradient de V par $\frac{\partial V}{\partial \eta}$ (voir l'équation (3.11)).

En tenant compte de la propriété de symétrie (4.3) et de

la condition aux limites (a), les potentiels intérieurs s'écrivent maintenant :

$$V_+(\eta, \alpha) = (\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n C_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta} P_n(\cos \alpha) \quad \eta \geq 0 \quad (4.7)$$

et

$$V_-(\eta, \alpha) = -(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n C_n e^{+(n+\frac{1}{2})\eta} P_n(\cos \alpha) \quad \eta \leq 0 \quad (4.8)$$

La condition aux limites (b) (équation (4.5)) et les équations (4.7) et (4.4) nous donnent d'autre part

$$\begin{aligned} & (\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n C_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n(\cos \alpha) = (\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \\ & \times \sum_n B_n \operatorname{sh}(n+\frac{1}{2})\eta_0 P_n(\cos \alpha) - \frac{E a \operatorname{sh} \eta_0}{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Divisons l'équation (4.9) par $(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}$, employons le développement (3.8) et identifions en $P_n(\cos \alpha)$; on obtient

$$C_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} = B_n \operatorname{sh}(n+\frac{1}{2})\eta_0 - 2^{\frac{3}{2}} E a (n+\frac{1}{2}) e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} \quad (4.10)$$

La condition aux limites (c) (équation (4.6)) et les équations (4.7) et (4.4) nous donnent :

$$\begin{aligned} \epsilon_i & \left\{ \frac{\operatorname{sh} \eta_0}{2(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \sum_n C_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n(\cos \alpha) - (\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \right. \\ & \times \sum_n C_n (n+\frac{1}{2}) e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n(\cos \alpha) \left. \right\} = \epsilon_e \left\{ \frac{\operatorname{sh} \eta_0}{2(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \sum_n B_n \operatorname{sh}(n+\frac{1}{2})\eta_0 \right. \\ & \times P_n(\cos \alpha) + (\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n B_n (n+\frac{1}{2}) \operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 P_n(\cos \alpha) - \frac{E a \operatorname{ch} \eta_0}{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)} \\ & \left. + \frac{E a \operatorname{sh}^2 \eta_0}{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Multiplions (4.11) par $(\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}}$ et utilisons les développements (3.8) et (3.17); on obtient ainsi

$$\begin{aligned} & \sum_n \left\{ \epsilon_1 \cdot C_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} \left[\operatorname{sh}\eta_0 - (2n+1)\operatorname{ch}\eta_0 + (2n+1)\cos\alpha \right] \right\} P_n(\cos\alpha) = \\ & \epsilon_e \left\{ \sum_n B_n \left[\operatorname{sh}(n+\frac{1}{2})\eta_0 \operatorname{sh}\eta_0 + \operatorname{ch}\eta_0 (2n+1)\operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 - (2n+1)\cos\alpha \operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 \right] \right. \\ & \times P_n(\cos\alpha) + 2^{\frac{3}{2}} E a \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} \left[(2n+1)\operatorname{sh}\eta_0 - \operatorname{ch}\eta_0 \right] P_n(\cos\alpha) \left. \right\} \quad (4.12) \end{aligned}$$

Utilisons la relation de recurrence

$$\cos\alpha P_n(\cos\alpha) = \frac{1}{(2n+1)} \left[(n+1)P_{n+1}(\cos\alpha) + nP_{n-1}(\cos\alpha) \right]; \quad (4.13)$$

multiplions ensuite l'équation (4.12) par $P_j(\cos\alpha)\sin\alpha \, d\alpha$ et intégrons; on trouve:

$$\begin{aligned} & \epsilon_1 \left\{ C_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \left[\operatorname{sh}\eta_0 - (2j+1)\operatorname{ch}\eta_0 \right] + C_{j-1} j e^{-(j-\frac{1}{2})\eta_0} + C_{j+1} \right. \\ & \times (j+1) e^{-(j+\frac{3}{2})\eta_0} \left. \right\} = \epsilon_e \left\{ B_j \left[\operatorname{sh}\eta_0 \operatorname{sh}(j+\frac{1}{2})\eta_0 + \operatorname{ch}\eta_0 (2j+1)\operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 \right] \right. \\ & - B_{j-1} j \operatorname{ch}(j-\frac{1}{2})\eta_0 - B_{j+1} (j+1)\operatorname{ch}(j+\frac{3}{2})\eta_0 + 2^{\frac{3}{2}} E a e^{-(j+\frac{3}{2})\eta_0} \\ & \times \left. \left[(2j+1)\operatorname{sh}\eta_0 - \operatorname{ch}\eta_0 \right] \right\}; \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.14) \end{aligned}$$

En remplaçant C_{j-1} , C_j , C_{j+1} dans l'équation (4.14) par leurs valeurs déduites de l'équation (4.10) nous obtenons

$$\begin{aligned} & B_{j-1} \left[\epsilon_1 \operatorname{sh}(j-\frac{1}{2})\eta_0 + \epsilon_e \operatorname{ch}(j-\frac{1}{2})\eta_0 \right] + B_j \left[\epsilon_1 \operatorname{sh}(j+\frac{1}{2})\eta_0 (\operatorname{sh}\eta_0 - (2j+1)\operatorname{ch}\eta_0) \right. \\ & - \epsilon_e (\operatorname{sh}\eta_0 \operatorname{sh}(j+\frac{1}{2})\eta_0 + (2j+1)\operatorname{ch}\eta_0 \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0) \left. \right] + B_{j+1} (j+1) \left[\epsilon_1 \operatorname{sh}(j+\frac{3}{2})\eta_0 \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \epsilon_e \operatorname{ch}(j+\tfrac{1}{2})\eta_0 \Big] = 2^{3/2} \operatorname{Ea} \left\{ \epsilon_i \left[(j+\tfrac{1}{2})e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} (\operatorname{sh}\eta_0 - (2j+1)\operatorname{ch}\eta_0) \right. \right. \\
& + j(j-\tfrac{1}{2})e^{-(j-\frac{1}{2})\eta_0} + (j+1)(j+\tfrac{3}{2})e^{-(j+\frac{3}{2})\eta_0} \Big] + \epsilon_e e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \\
& \times \left. \left[(2j+1)\operatorname{sh}\eta_0 - \operatorname{ch}\eta_0 \right] \right\}; \quad j = 0, 1, 2 \quad (4.15)
\end{aligned}$$

Le système d'équations (4.15) ne dépend effectivement que d'un seul paramètre et non des deux paramètres ϵ_i et ϵ_e . Introduisons donc le paramètre $\Delta = \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + \epsilon_e}$. Remplaçons aussi les sinus et cosinus hyperboliques par leurs expressions en termes d'exponentielles et le système d'équations (4.15) pourra s'écrire:

$$a_j B_{j-1} + b_j B_j + c_j B_{j+1} = x'_j; \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.16)$$

où $a_j = j(e^{\eta_0} - \Delta e^{-e j \eta_0});$

$$b_j = \Delta \operatorname{sh}\eta_0 + \Delta j e^{-2j\eta_0} + \Delta(j+1)e^{-(2j+2)\eta_0} - (2j+1)\operatorname{ch}\eta_0$$

$$c_j = (j+1)(e^{\eta_0} - \Delta e^{-(2j+1)\eta_0}),$$

$$x'_j = 2^{5/2} \operatorname{Ea} \Delta e^{-2j\eta_0} \left[(j+1)e^{-2\eta_0} - j \right].$$

Le système (4.16) est un système d'équations aux différences finies (ou d'équations de recurrences) du deuxième ordre et non-homogène dans les inconnus B_j . Ce genre d'équations est traité en détail dans le traité de Milne et Thompson (22). On montre dans ce traité qu'une équation aux différences finies du deuxième ordre possède une solution analytique seulement dans le cas où les coefficients de ces inconnues sont des polynômes ou

tout au plus des fractions rationnelles de l'indice j . Dans notre cas les coefficients a_j , b_j , c_j des inconnues B_{j-1} , B_j , B_{j+1} contiennent des exponentielles en j , ce qui ne correspond pas au cas mentionné. Pour obtenir des solutions analytiques, nous devons faire appel à une méthode de perturbation.

Posons tout d'abord

$$B_j = 2^{5/2} E a \Delta D_j. \quad (4.17)$$

Ce changement d'inconnue nous permet d'écrire le système (4.16) sous la forme

$$a_j D_{j-1} + b_j D_j + c_j D_{j+1} = x_j \quad (4.18)$$

où $x_j = e^{-2j\eta_0} [(j+1)e^{-2\eta_0} - j]$, a_j , b_j et c_j étant les mêmes que dans l'équation (4.16).

Développons maintenant D_j en série de perturbation en puissance de Δ :

$$D_j = D_j^{(0)} + \Delta D_j^{(1)} + \Delta^2 D_j^{(2)} + \dots \quad (4.19)$$

Substituons le développement (4.19) dans les équations (4.18); nous obtenons à l'ordre zéro en Δ :

$$j e^{-\eta_0} D_{j-1}^{(0)} - (2j+1) \operatorname{ch} \eta_0 D_j^{(0)} + (j+1) e^{\eta_0} D_{j+1}^{(0)} = e^{-2j\eta_0} [(j+1)e^{-2\eta_0} - j]; \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.20)$$

Notons que les coefficients de $D_{j-1}^{(0)}$, $D_j^{(0)}$ et $D_{j+1}^{(0)}$ dans le système (4.20) sont maintenant linéaires en j . Nous allons donc pouvoir obtenir une solution analytique.

Suivant le critère de Milne-Thomson (22), la solution générale d'une équation aux différences finies est, comme dans le cas d'une équation différentielle, la somme d'une solution particulière et de la solution de l'équation homogène associée. Cherchons d'abord une solution particulière de l'équation (4.20) sous la forme $D_j^{(0)}(\text{part.}) = e^{-2j\eta_0}(\alpha_j + \beta)$, cette forme étant suggérée par celle de x_j . En remplaçant dans l'équation (4.20) on trouve

$$D_j^{(0)}(\text{part.}) = e^{-2j\eta_0} \frac{2}{3} e^{-\eta_0} \left[j - \frac{1}{e^{2\eta_0} - 1} \right] \quad (4.21)$$

Considérons maintenant le système homogène associé à (4.20). En posant $D_j^{(0)} = e^{-2j\eta_0} C_j$, celui-ci s'écrit

$$j e^{\eta_0} C_{j-1} - (2j+1) \text{ch} \eta_0 C_j + (j+1) e^{-\eta_0} C_{j+1} = 0; \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.22)$$

Ce système homogène du deuxième ordre doit posséder deux solutions linéairement indépendantes que nous appellerons $C_j^{(1)}$ et $C_j^{(2)}$. Divisons (4.22) par j et faisons tendre $j \rightarrow \infty$; on obtient la forme asymptotique de l'équation (4.22):

$$e^{\eta_0} C_{j-1}^{\text{as.}} - 2 \text{ch} \eta_0 C_j^{\text{as.}} + e^{-\eta_0} C_{j+1}^{\text{as.}} = 0 \quad (4.23)$$

Si l'on pose $C_j^{\text{as.}} = \mu^j$ dans (4.23), on obtient les deux solutions

$$\mu_1 = 1, \quad \mu_2 = e^{2\eta_0} \quad (4.24)$$

D'après un théorème dû à Perron (23), les deux solutions linéairement indépendantes $C_j^{(1)}$ et $C_j^{(2)}$ du système (4.22) ont

le comportement asymptotique suivant:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{C_j^{(1)}}{C_j^{(1)}} = \mu_1 = 1, \quad \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{C_j^{(2)}}{C_j^{(2)}} = \mu_2 = e^{2\eta_0} \quad (4.25)$$

Nous allons chercher maintenant les deux solutions $C_j^{(1)}$ et $C_j^{(2)}$ du système homogène (4.22) en suivant un procédé développé par Boole. Ce procédé est décrit en détail dans la référence (22). Faisons d'abord le changement d'indice $j \rightarrow j-1$ dans (4.22); posons ensuite $C_j = \mu^j v(j)$ et multiplions par j ; le système (4.22) devient

$$j(j-1)e^{\eta_0} v(j-2) - j(2j-1)ch\eta_0 \mu v(j-1) + j^2 e^{-\eta_0} \mu^2 v(j) = 0;$$

$$j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.26)$$

Introduisons deux opérateurs de différences finies ρ et π par les relations

$$\rho u(j) = ju(j-1), \quad \pi u(j) = j[u(j) - u(j-1)], \quad (4.27)$$

où $u(j)$ est une fonction quelconque de la variable entière j .

Il est clair que $\rho + \pi = j$. De (4.27), il vient aussi

$$\rho^m u(j) = \frac{\Gamma(j+1)}{\Gamma(j-m+1)} u(j-m), \quad (4.28)$$

$$\pi^n \rho^m u(j) = \rho^m (\pi+m)^n u(j) \quad (4.29)$$

$$\text{et} \quad (\pi+\rho)^2 = \pi^2 + (2\pi-1)\rho + \rho^2 \quad (4.30)$$

Dans le cas où $u(j) = 1$, nous avons

$$\rho^{m \cdot 1} = \rho^m = \frac{\Gamma(j+1)}{\Gamma(j-m+1)}, \quad (4.31)$$

$$\pi^{n \cdot 1} = 0, \quad n > 0 \quad (4.32)$$

$$\text{et} \quad (a\pi+b)^n \rho^{m \cdot 1} = (am+b)^n \rho^{m \cdot 1} \quad (4.33)$$

D'après la relation (4.28), on peut remplacer les termes $j(j-1)v(j-2)$ et $jv(j-1)$ dans l'équation (4.26) par $\rho^2 v(j)$ et $\rho v(j)$ respectivement. Remplaçons aussi j par $\rho + \pi$ et j^2 par $(\pi+\rho)^2 = \pi^2 + (2\pi-1)\rho + \rho^2$; le système (4.26) se réécrit alors après avoir regroupé les termes en ρ^0 , ρ et ρ^2 :

$$\{\mu^2 \pi^2 e^{-\eta_0} + (2\pi-1)\rho(\mu e^{-\eta_0} - \mu \text{ch} \eta_0) + (e^{\eta_0} - 2\mu \text{ch} \eta_0 + \mu^2 e^{-\eta_0})\rho^2\} v(j) = 0 \quad (4.34)$$

Choisissons maintenant la constante μ de telle façon que le terme en ρ^2 dans l'équation (4.34) s'annule. On a deux solutions possibles: $\mu = 1$ et $\mu = e^{2\eta_0}$.

Prenons d'abord

$$\mu = 1 \quad (4.35)$$

le système (4.34) s'écrit dans ce cas:

$$\{\pi^2 e^{-\eta_0} - (2\pi-1)\rho \text{sh} \eta_0\} v(j) = 0 \quad (4.36)$$

Nous allons supposer que $v(j)$ peut se développer sous la forme $v(j) = a_0 \rho^k + a_1 \rho^{k-1} + \dots + a_s \rho^{k-s} + \dots$ (4.37)

ρ^m étant donnée par l'expression (4.31). (Une série de la forme (4.31)) est appelée série factorielle (22)). En remplaçant $v(j)$ dans le système (4.36) par son expression (4.37), en

utilisant la relation (4.33) et en identifiant en ρ^{k+1} dans (4.36), on obtient

$$- \operatorname{sh} \eta_0 [2(k+1) - 1] = 0, \quad (4.38)$$

d'où

$$k = -\frac{1}{2} \quad (4.39)$$

En identifiant le terme en ρ^{k-s+1} dans l'équation (4.36) et en remplaçant k par sa valeur $-\frac{1}{2}$, on trouve la relation de récurrence générale:

$$2sa_s \operatorname{sh} \eta_0 + a_{s-1} e^{-\eta_0} \left(\frac{1}{2}-s\right)^2 = 0 \quad (4.40)$$

La relation de recurrence (4.40) nous donne finalement

$$a_s = \frac{(-1)^s [(2s-1)!!]^2 a_0}{4^s (e^{2\eta_0}-1)^s s!} \quad (4.41)$$

Nous avons aussi d'après (4.31)

$$\rho^{k-s} = \rho^{-\frac{1}{2}-s} = \frac{\Gamma(j+1)}{\Gamma(j+s+\frac{3}{2})} = \frac{j! 2^{j+s+1}}{\sqrt{\pi} (2j+2s+1)!!} \quad (4.42)$$

Le terme général de la série (4.37) s'écrira donc à l'aide des équations (4.41) et (4.42):

$$t_s = a_s \rho^{k-s} = 2^{j+1} \frac{a_0 j!}{\sqrt{\pi}} \frac{[(2s-1)!!]^2 (-1)^s}{2^s (e^{2\eta_0}-1)^s s! (2j+2s+1)!!} \quad (4.43)$$

Rentrons toutes les constantes dans le terme a_0 en remarquant que ce terme peut être une fonction de η_0 : $a_0(\eta_0)$; on peut écrire alors la première solution du système homogène (4.22) correspondant à $\mu = 1$:

$$c_j^{(1)} = \mu^j v(j) = a_0 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (2j)!! [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \quad (4.44)$$

Si l'on exprime les doubles factorielles en termes de fonctions gamma on a aussi

$$c_j^{(1)} = \frac{a_0}{2\sqrt{\pi}} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(j+1) [\Gamma(s+\frac{1}{2})]^2 (-1)^s}{\Gamma(s+1) \Gamma(j+s+\frac{3}{2}) (e^{2\eta_0}-1)^s} \quad (4.45)$$

On vérifie facilement que $c_j^{(1)}$ satisfait l'équation (4.22) en remplaçant (4.44) dans (4.22), en développant $(e^{2\eta_0}-1)^{-s} = e^{-2s\eta_0} (1-e^{-2\eta_0})^{-s} = e^{-2s\eta_0} (1+se^{-2\eta_0}+\dots)$, et en identifiant successivement les termes e^{η_0} , $e^{-\eta_0}$, $e^{-2\eta_0}$, ... etc.

Pour $\mu = e^{2\eta_0}$ on trouvera la deuxième solution $c_j^{(2)}$ de façon semblable, à partir de l'équation (4.34). En effectuant tous les calculs on obtient

$$c_j^{(2)} = c_0 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(2j)!! [(2s-1)!!]^2 e^{2j\eta_0}}{(2s)!! (1-e^{-2\eta_0})^s (2j+2s+1)!!} \quad (4.46)$$

ou en termes des fonctions gamma:

$$c_j^{(2)} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi}} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{[\Gamma(s+\frac{1}{2})]^2 e^{2j\eta_0}}{(1-e^{-2\eta_0})^s \Gamma(s+1) \Gamma(j+s+\frac{3}{2})} \quad (4.47)$$

On peut se poser maintenant des questions sur la convergence des séries apparaissant dans les équations (4.44) et (4.46).

Pour étudier la convergence, posons:

$$r_s = \frac{[(2s-1)!!]^2}{2^s s! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \quad (4.48)$$

Alors les deux solutions $C_j^{(1)}$ et $C_j^{(2)}$ s'écrivent:

$$C_j^{(1)} = 2^j j! a_0 \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s r_s \quad (4.49a)$$

$$C_j^{(2)} = 2^j j! c_0 \sum_{s=0}^{\infty} e^{2(j+s)\eta_0} r_s \quad (4.49b)$$

En appliquant le test de convergence de d'Alembert à la série alternante de l'équation (4.49a) nous avons:

$$\frac{r_{s+1}}{r_s} = \frac{(2s+1)^2}{2(s+1)(e^{2\eta_0}-1)(2j+2s+3)} \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{2\eta_0}-1} \quad (4.50)$$

La série alternante $\sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s r_s$ sera absolument convergente si $1/(e^{2\eta_0}-1) < 1$. Ceci correspond à $e^{2\eta_0} > 2$, soit $\eta_0 \geq 0.35$, ou bien $\text{ch}\eta_0 \geq 1.06$. Comme $\text{ch}\eta_0 = r/R$ ou r est la demi-distance entre les centres des deux sphères et R le rayon, on voit que la solution $C_j^{(1)}$ est convergente sauf peut-être lorsque les deux sphères sont en contact ou très près l'une de l'autre.

Appliquons maintenant le test de convergence de d'Alembert à la série (4.49b); nous avons

$$\frac{e^{2(s+1)\eta_0} r_{s+1}}{e^{2s\eta_0} r_s} = \frac{(2s+1)^2 e^{2\eta_0}}{2(s+1)(e^{2\eta_0}-1)(2j+2s+3)} \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{1}{(1-e^{-2\eta_0})} \quad (4.51)$$

On voit que pour $\eta_0 > 0$, $1/(1-e^{-2\eta_0}) > 1$ et ainsi la série (4.49b) est divergente. Nous retiendrons donc seulement $C_j^{(1)}$ dans la solution générale de l'équation aux différences finies (4.20). En combinant (4.21), (4.22) et (4.44) celle-ci s'écrit:

$$D_j^{(0)} = e^{-2j\eta_0} \left[\frac{2}{3} j e^{-\eta_0} - \frac{1}{3} \frac{e^{-2\eta_0}}{\text{sh}\eta_0} \right] + a_0 e^{-2j\eta_0} \\ \times \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (2j)!! [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \quad (4.52)$$

où a_0 est une constante pouvant dépendre de η_0 .

B) Champ perpendiculaire à oz

On pourra comparer le traitement de ce cas à celui des sphères métalliques dans un champ extérieur traité dans la section A) du chapitre III. Le champ **extérieur** étant dirigé suivant oy, la forme générale du potentiel extérieur est (voir aussi l'équation (3.4)):

$$V_e(\eta, \alpha, \phi) = (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n,m} \left\{ A_{mn} \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta + B_{mn} \text{sh}(n+\frac{1}{2})\eta \right\} \\ \times P_n^{(m)}(\cos\alpha) e^{im\phi} - \frac{Ea \sin\alpha \sin\phi}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)} \quad (4.53)$$

Il est clair que le potentiel est maintenant symétrique par rapport aux réflexions dans le plan x o y: $z \rightarrow -z$ ou $\eta \rightarrow -\eta$. Ceci entraîne que les coefficients B_{mn} dans l'équation (4.53) sont nuls. D'autre part, le potentiel $-Ea \sin\alpha \sin\phi / (\text{ch}\eta - \cos\alpha) = -Ey$ dû au champ intérieur, est antisymétrique par rapport aux réflexions dans le plan x o z: $y \rightarrow -y$ ou $\phi \rightarrow -\phi$. Ceci implique que $e^{im\phi}$ doit être remplacé par $\sin m\phi$.

Nous pouvons donc écrire:

$$V_e(\eta, \alpha, \phi) = (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n,m} A_{mn} \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta P_n^{(m)}(\cos\alpha) \sin m\phi$$

$$- \frac{Ea \sin\alpha \sin\phi}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)} \quad (4.54)$$

Tenant compte de la condition aux limites (a) mentionnée dans la section A) et des propriétés de symétries spécifiées ci-dessus, les potentiels à l'intérieur des sphères s'écrivent:

$$V_+(\eta, \alpha, \phi) = (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n,m} C_{mn} e^{-(n+\frac{1}{2})\eta} P_n^{(m)}(\cos\alpha) \sin m\phi \quad \eta \geq 0 \quad (4.55)$$

$$V_-(\eta, \alpha, \phi) = (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n,m} C_{mn} e^{+(n+\frac{1}{2})\eta} P_n^{(m)}(\cos\alpha) \sin m\phi \quad \eta \leq 0 \quad (4.56)$$

L'application de la condition aux limites (b) aux équations (4.54) et (4.55) donne:

$$(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n,m} C_{mn} e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n^{(m)}(\cos\alpha) \sin m\phi = (\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}}$$

$$\times \sum_{n,m} A_{mn} \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 P_n^{(m)}(\cos\alpha) \times \sin m\phi - \frac{Ea \sin\alpha \sin\phi}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)} \quad (4.57)$$

En divisant par $(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}}$ et en employant le développement (3.8) de $(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{-\frac{3}{2}} \text{sh}\eta_0$ on a

$$\sum_{n,m} C_{mn} e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n^{(m)}(\cos\alpha) \sin m\phi = \sum_{n,m} A_{mn} \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 P_n^{(m)}(\cos\alpha) \sin m\phi$$

$$- \frac{2^{\frac{3}{2}} Ea \sin\alpha \sin\phi}{\text{sh}\eta_0} \sum_n (n+\frac{1}{2}) e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n(\cos\alpha) \quad (4.58)$$

Pour que l'équation (4.56) soit satisfaite quelle que soit la valeur de ϕ il nous faut retenir seulement les termes en

$\sin m\phi$ avec $m = \pm 1$. Si l'on pose $E_n = C_{1,n} - C_{-1,n}$ et $F_n = A_{1,n} - A_{-1,n}$ et si l'on simplifie par $\sin\phi$, l'équation (4.58) donne:

$$\sum_n E_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P'_n(\cos\alpha) = \sum_n F_n \operatorname{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 P'_n(\cos\alpha) - \frac{Ea \sin\alpha}{\operatorname{sh}\eta_0} 2^{3/2} \\ \times \sum_n (n+\frac{1}{2}) e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n(\cos\alpha). \quad (4.59)$$

Multiplions chaque côté de (4.59) par $P_n^1(\cos\alpha) \sin\alpha \, d\alpha$ et intégrons; nous avons

$$E_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \frac{2}{(2j+1)} j(j+1) = F_j \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 \frac{2}{2j+1} j(j+1) - \frac{2^{3/2} Ea}{\operatorname{sh}\eta_0} \\ \times (n+\frac{1}{2}) e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} \int_0^\pi P_n(\cos\alpha) \sin^2\alpha P_n^1(\cos\alpha) d\alpha. \quad (4.60)$$

Pour effectuer l'intégrale de l'équation (4.60) nous utilisons les deux relations de récurrence:

$$\sin\alpha P_n^1(\cos\alpha) = n P_{n-1}(\cos\alpha) - n \cos\alpha P_n(\cos\alpha) \quad \text{et}$$

$$(2n+1)\cos\alpha P_n(\cos\alpha) = (n+1)P_{n+1}(\cos\alpha) + n P_{n-1}(\cos\alpha);$$

nous obtenons ainsi la relation

$$E_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} = F_j \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 - 2^{3/2} Ea e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0}. \quad (4.61)$$

Appliquons maintenant la condition aux limites (c) aux équations (4.54) et (4.55); nous avons

$$\begin{aligned}
& \epsilon_i \left\{ \frac{\text{sh} \eta_0}{2(\text{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \sum_n E_n e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n^1(\cos \alpha) - (\text{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \right. \\
& \times \sum_n E_n (n+\frac{1}{2}) e^{-(n+\frac{1}{2})\eta_0} P_n^1(\cos \alpha) \left. \right\} = \epsilon_e \left\{ \frac{\text{sh} \eta_0}{2(\text{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \right. \\
& \times \sum_n F_n \text{ch}(n+\frac{1}{2})\eta_0 P_n^1(\cos \alpha) + (\text{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_n F_n (n+\frac{1}{2}) \text{sh}(n+\frac{1}{2})\eta_0 \\
& \times P_n^1(\cos \alpha) + \frac{Ea \sin \alpha \text{sh} \eta_0}{(\text{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^2} \left. \right\}. \quad (4.62)
\end{aligned}$$

On peut procéder à partir de maintenant de façon semblable au cas longitudinal. Commençons par faire les opérations suivantes i) multiplions (4.62) par $P_n^1(\cos \alpha) \sin \alpha d\alpha$ et intégrons, ii) remplaçons E_{j-1} , E_j , E_{j+1} par leurs expressions (4.61) en termes des F et iii) introduisons le paramètre $\Delta = (\epsilon_i - \epsilon_e)/(\epsilon_i + \epsilon_e)$. Après avoir effectué toutes ces opérations, nous obtenons le système d'équations aux différences finies:

$$m_j F_{j-1} + p_j F_j + q_j F_{j+1} = r'_j, \quad j=1, 2, 3, \dots \quad (4.63)$$

$$\begin{aligned}
m_j &= (j-1)(e^{-\eta_0} + \Delta e^{-2j\eta_0}); \\
p_j &= \Delta \text{sh} \eta_0 - (2j+1) \text{ch} \eta_0 - j \Delta e^{-2j\eta_0} - (j+1) e^{-2(j+1)\eta_0} \\
q_j &= (j+2)(e^{\eta_0} \Delta e^{-2(j+1)\eta_0}); \\
r'_j &= -2^{\frac{5}{2}} Ea \Delta e^{-2j\eta_0} (1 - e^{-2\eta_0}).
\end{aligned}$$

Posons aussi

$$F_j = 2^{\frac{5}{2}} Ea \Delta H_j \quad (4.64)$$

Le système (4.63) s'écrira alors

$$m_j H_{j-1} + p_j H_j + q_j H_{j+1} = r_j; \quad j=1,2,3 \quad (4.65)$$

$$r_j = -e^{-2j\eta_0} (1 - e^{-2\eta_0})$$

Développons H_j en série de perturbation en puissances de Δ :

$$H_j = H_j^{(0)} + \Delta H_j^{(1)} + \Delta^2 H_j^{(2)} + \dots \quad (4.66)$$

Substituons ce développement dans l'équation (4.65); on trouve alors à l'ordre Δ^0 :

$$\begin{aligned} (j-1)e^{-\eta_0} H_{j-1}^{(0)} - (2j+1)ch\eta_0 H_j^{(0)} + (j+2)e^{\eta_0} H_{j+1}^{(0)} \\ = -e^{-2j\eta_0} (1 - e^{-2\eta_0}); \quad j=1,2,3,\dots \end{aligned} \quad (4.67)$$

On trouve facilement que la solution particulière du système (4.67) est:

$$H_j^{(0)} = \frac{2}{3} e^{-2j\eta_0} e^{-\eta_0}. \quad (4.68)$$

Considérons à présent le système homogène associé à (4.67), en posant $H_j^{(0)} = e^{-2j\eta_0} G_j$; celui-ci s'écrit:

$$(j-1)e^{\eta_0} G_{j-1} - (2j+1)ch\eta_0 G_j + (j+2)e^{-\eta_0} G_{j+1} = 0 \quad (4.69)$$

Lorsque $j \rightarrow \infty$, on obtient la même forme asymptotique que dans le cas longitudinal:

$$e^{\eta_0} G_{j-1}^{as} - 2ch\eta_0 G_j^{as} + e^{-\eta_0} G_{j+1}^{as} = 0 \quad (4.70)$$

Suivant le théorème de Perron, on aura encore deux types de solutions:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{G_j^{(1)}}{G_j^{(1)}} = 1, \quad \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{G_j^{(2)}}{G_j^{(2)}} = e^{2\eta_0}. \quad (4.71)$$

On étudiera la convergence des solutions comme dans le cas longitudinal. On trouvera que la solution $G_j^{(1)}$ converge tandis que la solution $G_j^{(2)}$ diverge. La solution convergente $G_j^{(1)}$ s'écrit:

$$G_j^{(1)} = (2j-2)!! b_0 \left\{ \frac{1}{(2j-1)!!} + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1} (2s+1)!! (2s-3)!!}{2^s s! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \right\} \quad (4.72)$$

où $b_0 = b_0(\eta_0)$ est une constante pouvant dépendre de η_0 . La solution générale de l'équation aux différences finies (4.67) sera ainsi:

$$H_j^{(0)} = \frac{2}{3} e^{-(2j+1)\eta_0} + (2j-2)!! b_0 \left\{ \frac{1}{(2j+1)!!} + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1} (2s+1)!! (2s+3)!!}{2^s s! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \right\} e^{-2j\eta_0}. \quad (4.73)$$

Les équations (4.73), (4.64), (4.54) et (4.52), (4.17), (4.7), (4.4) spécifient complètement à l'ordre Δ les potentiels dans les cas longitudinal et transverse respectivement. Nous donnons ci-dessous les expressions complètes des potentiels que nous venons de trouver:

$$\begin{aligned} V_{eL}(\eta, \alpha) = & 2^{5/2} E a \Delta (\text{ch}\eta - \cos\alpha)^{1/2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \left[\frac{2}{3} j e^{-\eta_0} - \frac{1}{3} \frac{e^{-2\eta_0}}{\text{sh}\eta_0} \right] \right. \\ & + a_0 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (2j)!! [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \left. \right\} \text{sh}(j+\frac{1}{2})\eta P_j(\cos\alpha) e^{-2j\eta_0} \\ & - \frac{E a \text{sh}\eta}{(\text{ch}\eta - \cos\alpha)}. \end{aligned} \quad (4.74)$$

$$\begin{aligned}
V_{+L}(\eta, \alpha) &= 2^{5/2} E a \Delta(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{2}{3} j e^{-\eta_0} - \frac{1}{3} \frac{e^{-2\eta_0}}{\operatorname{sh} \eta_0} \right. \\
&+ a_0 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (2j)!! [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0} - 1)^s (2j+2s+1)!!} \left. \right\} e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \operatorname{sh}(j+\frac{1}{2})\eta_0 \\
&\times e^{-(j+\frac{1}{2})\eta} P_j(\cos \alpha) - \frac{E a \operatorname{sh} \eta}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)} . \quad (4.75)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{eT}(\eta, \alpha, \phi) &= 2^{5/2} E a \Delta(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{2}{3} + b_0 (2j-2)!! e^{\eta_0} \right. \\
&\times \left[\frac{1}{(2j+1)!!} + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1} (2s+1)!! (2s+3)!!}{2^s s! (e^{2\eta_0} - 1)^s (2j+2s+1)!!} \right] \left. \right\} \\
&\times e^{-(2j+1)\eta_0} \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta P_n^1(\cos \alpha) \sin \phi - \frac{E a \sin \alpha \sin \phi}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)} . \quad (4.76)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{+T}(\eta, \alpha, \phi) &= 2^{5/2} E a \Delta(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{2}{3} + b_0 (2j-2)!! e^{\eta_0} \right. \\
&\times \left[\frac{1}{(2j+1)!!} + \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{(2s+1)!! (2s+3)!!}{2^s s! (e^{2\eta_0} - 1)^s (2j+2s+1)!!} \right] \left. \right\} \\
&\times e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 e^{-(j+\frac{1}{2})\eta} P_n^1(\cos \alpha) \sin \phi - \frac{E a \sin \alpha \sin \phi}{(\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha)} . \quad (4.77)
\end{aligned}$$

Nous allons utiliser ces expressions dans le chapitre suivant pour calculer les moments dipolaires et les polarisabilités des deux sphères diélectriques. De là nous pourrions déduire le deuxième coefficient viriel diélectrique.

CHAPITRE V

LE MODELE DES DEUX SPHÈRES DIÉLECTRIQUES: CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DU DEUXIÈME COEFFICIENT VIRIEL

Dans ce chapitre nous allons appliquer les résultats du chapitre précédent pour développer un modèle de calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique. Ce modèle se distingue du modèle de McQuarrie et Levine décrit dans le chapitre 3 par le fait que nous considérons les molécules comme des sphères diélectriques et non comme des sphères métalliques. La charge est ainsi distribuée dans toute la molécule et non seulement sur la surface de celle-ci.

Dans le chapitre 4 nous avons obtenu les potentiels électrostatiques pour deux sphères diélectriques. Dans ce chapitre nous allons trouver, à l'aide des potentiels électrostatiques trouvés dans le chapitre précédent, le moment dipolaire de deux sphères diélectriques. A partir des moments dipolaires nous pouvons trouver facilement la polarisabilité des deux sphères en question. Enfin, connaissant la polarisabilité nous obtenons à l'aide des formules utilisées par McQuarrie et Levine (équations (3.1) et (3.2)) le deuxième coefficient viriel diélectrique.

A) Moment dipolaire longitudinal

Nous allons calculer premièrement le moment dipolaire des deux sphères diélectriques pour le cas où le champ extérieur est parallèle à l'axe des deux sphères, axe que nous avons choisi être oz. Les composantes x et y du moment dipolaire sont nulles par symétrie et la composante z de ce moment est donnée par l'expression

$$\mu_L = 2 \int z \sigma dS \quad (5.1)$$

où σ et S représentent respectivement la densité superficielle de charge et l'élément infinitésimal de surface sur une sphère. Le facteur 2 tient compte des deux sphères.

En coordonnées bisphériques nous avons

$$\begin{aligned} z &= a \operatorname{sh} \eta / (\operatorname{ch} \eta - \cos \alpha) \\ dS &= \frac{a^2 \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi}{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^2} \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$a = R \operatorname{sh} \eta_0$$

La densité superficielle de charge est donnée par

$$\sigma = \frac{E_{+N} - E_{eN}}{4\pi}, \quad (5.3)$$

où les champs électriques normaux à l'intérieur et à l'extérieur d'une sphère, E_{+N} et E_{eN} , s'expriment en fonction des potentiels par

$$E_{+N} = - \frac{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)}{a} \left(\frac{\partial V_+}{\partial \eta} \right)_{\eta_0}, \quad E_{eN} = - \frac{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)}{a} \left(\frac{\partial V_e}{\partial \eta} \right)_{\eta_0} \quad (5.4)$$

Les expressions (4.2) et (4.3) des potentiels V_e et V_+ trouvées au chapitre IV et les équations (5.2) - (5.4) nous permettent de réécrire l'équation (5.1) sous la forme:

$$\begin{aligned} \mu_L = \frac{2a^2}{4\pi} \int \frac{\text{sh}\eta_0 \sin\alpha d\alpha d\phi}{(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^2} & \left\{ \frac{\text{sh}\eta_0}{2(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{3}{2}}} \sum_j B_j \text{sh}(j+\frac{1}{2})\eta_0 P_j(\cos\alpha) \right. \\ & + (\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_j B_j (j+\frac{1}{2}) \text{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 P_j(\cos\alpha) - \frac{E a \text{ch}\eta_0}{(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)} \\ & + \frac{E a \text{sh}^2\eta_0}{(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^2} - \frac{\text{sh}\eta_0}{2(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{3}{2}}} \sum_j C_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} P_j(\cos\alpha) \\ & \left. + (\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_j C_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} P_j(\cos\alpha) \right\} \quad (5.5) \end{aligned}$$

Nous pouvons d'abord remplacer les coefficients C_j par leurs expressions (4.10) en fonction des coefficients B_j . L'intégration sur $d\alpha$ dans l'équation (5.5) se fait de façon simple si nous utilisons les développements:

$$\frac{\text{sh}\eta_0}{(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{3/2}} = 2^{3/2} \sum_k (k+\frac{1}{2}) e^{-(k+\frac{1}{2})\eta_0} P_k(\cos\alpha) \quad (5.6a)$$

$$\frac{\text{sh}^2\eta_0}{(\text{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{5/2}} = \frac{2^{5/2}}{3} \sum_k (k+\frac{1}{2})(k+\frac{1}{2} + \coth\eta_0) e^{-(k+\frac{1}{2})\eta_0} P_k(\cos\alpha) \quad (5.6b)$$

et les relations d'orthonormalité des polynômes de Legendre

$$\int P_k P_j \sin\alpha d\alpha = \delta_{kj}.$$

Nous obtenons après avoir remplacé C_j et intégré:

$$\begin{aligned} \mu_L = & \frac{8}{3} Ea^3 \sum_j (j+\frac{1}{2}) e^{-(2j+1)\eta_0} [\coth\eta_0 + (j+\frac{1}{2})] + 2^{3/2} a^2 \sum_j (j+\frac{1}{2}) B_j \\ & - 8 Ea^3 \sum_j (j+\frac{1}{2})^2 e^{-(2j+1)\eta_0} + \frac{2}{3} Ea^2 \frac{(3\text{ch}^2\eta_0+1)}{\text{sh}^3\eta_0} - 2 Ea^3 \frac{\text{ch}^2\eta_0}{\text{sh}^3\eta_0}. \quad (5.7) \end{aligned}$$

Considérons la formule de sommation d'une progression géométrique:

$$\begin{aligned} S = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-(2j+1)\eta_0} &= e^{-\eta_0} \sum_{j=0}^{\infty} (e^{-2\eta_0})^j \\ &= \frac{e^{-\eta_0}}{1-e^{-2\eta_0}} = \frac{1}{2\text{sh}\eta_0}, \quad (5.8) \end{aligned}$$

ainsi que les relations obtenues en dérivant une fois et deux fois (5.8), soit

$$\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-(2j+1)\eta_0} = \frac{\text{ch}\eta_0}{2\text{sh}^2\eta_0} \quad (5.9)$$

$$\text{et} \quad \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-(2j+1)\eta_0} = \frac{\text{ch}^2\eta_0}{\text{sh}^3\eta_0} - \frac{1}{2\text{sh}\eta_0} \quad (5.10)$$

En introduisant les expressions (5.9) et (5.10) dans l'équation (5.7) nous obtenons pour le moment dipolaire longitudinal la forme simple:

$$\mu_L = 2^{3/2} a^2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+\frac{1}{2}) B_j = 2^{3/2} a^2 \sum_{j=1}^{\infty} j B_j. \quad (5.11)$$

Dans (5.11) nous avons tenu compte du fait que $\sum_{j=0}^{\infty} B_j = 0$. Ceci est dû au fait que la densité de charge totale sur une sphère, $\int \sigma dS$, est nulle. En effet, des équations (5.2), (5.3)

et (5.4), nous avons que:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi d\alpha \int_0^\pi \frac{a \, d\alpha \, \sin\alpha \, d\phi}{(\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^2} & \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{sh}\eta_0 (\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_j \left[B_j \operatorname{sh}(j+\frac{1}{2})\eta_0 \right. \right. \\ & \left. \left. - C_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \right] P_j(\cos\alpha) + (\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)^{\frac{3}{2}} \sum_j (j+\frac{1}{2}) \right. \\ & \times \left[B_j \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2})\eta_0 + C_j e^{-(j+\frac{1}{2})\eta_0} \right] P_j(\cos\alpha) - Ea \operatorname{ch}\eta_0 \\ & \left. + \frac{Ea \operatorname{sh}^2\eta_0}{(\operatorname{ch}\eta_0 - \cos\alpha)} \right\} = 0 . \end{aligned} \quad (5.12)$$

En utilisant les formules (3.17), (4.10) et (5.6a) et en employant les relations d'orthonormalité des polynômes de Legendre, $\int P_j P_k \sin\alpha \, d\alpha = \delta_{jk}$ nous obtenons de (5.12) que

$$\sum_j B_j = 0 . \quad (5.13)$$

Utilisons à présent la forme explicite des coefficients B_j que nous avons trouvés au chapitre IV. Ces coefficients sont la somme d'une solution particulière et de la solution homogène de l'équation aux différences finies (4.16). En prenant la partie correspondant à la solution particulière,

$$B_j(\text{part.}) = \frac{2^{7/2}}{3} Ea \Delta e^{-(2j+1)\eta_0} \left[j - \frac{1}{e^{2\eta_0}-1} \right] \quad (\text{voir équations (4.17) et (4.21)}) ,$$

nous trouvons pour le moment correspondant:

$$\mu_L(\text{part.}) = \frac{16}{3} Ea^3 \Delta \sum_j (2j+1) e^{-(2j+1)\eta_0} \left[j - \frac{1}{e^{2\eta_0}-1} \right] . \quad (5.14)$$

En exprimant les sommes sur j dans l'équation (5.14) à l'aide des formules (5.8), (5.9) et (5.10), nous avons

$$\mu_L(\text{part.}) = \frac{4}{3} E a^3 \Delta \frac{1}{\text{sh}^3 \eta_0} = \frac{4}{3} E R^3 \Delta . \quad (5.15)$$

Considérons maintenant la partie homogène. On a (voir équations (4.17) et (4.52)):

$$B_j(\text{hom.}) = 2^{5/2} E a \Delta a_0 e^{-2j\eta_0} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (2j)!! [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0}-1)^s (2s+2j+1)!!} \quad (5.16)$$

et

$$\begin{aligned} \mu_L(\text{hom.}) &= 16 E a^3 \Delta a_0 \sum_{j=1}^{\infty} j (2j)!! e^{-2j\eta_0} \\ &\times \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} . \quad (5.17) \end{aligned}$$

L'expression (5.17) est visiblement plus difficile à évaluer de façon analytique que l'expression (5.14). Nous allons tout d'abord obtenir une valeur approximative de la somme de série alternante:

$$S = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s [(2s-1)!!]^2}{(2s)!! (e^{2\eta_0}-1)^s (2j+2s+1)!!} \approx \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n s_n \quad (5.18)$$

La valeur d'une somme de série alternante est comprise entre deux sommes partielles successives (28). Ainsi nous avons

$$s_0 - s_1 \approx S^{\text{inf}} \leq S \leq s_0 \approx S^{\text{sup} \cdot 1} , \quad (5.19)$$

où à un meilleur ordre d'approximation

$$s_0 - s_1 \approx S^{\text{inf}} \leq S \leq s_0 - s_1 + s_2 \approx S^{\text{sup} \cdot 2} , \quad (5.20)$$

où

$$s^{\text{sup.1}} = \frac{1}{(2j+1)!!}, \quad s^{\text{inf.}} = \frac{1}{(2j+1)!!} - \frac{1}{2(e^{2\eta_0}-1)(2j+3)!!},$$

$$s^{\text{sup.2}} = \frac{1}{(2j+1)!!} - \frac{1}{2(e^{2\eta_0}-1)(2j+3)!!} + \frac{9}{8(e^{2\eta_0}-1)^2(2j+5)!!} \quad (5.21)$$

Nous obtiendrons une première limite supérieure de $\mu_L(\text{hom.})$ en remplaçant S par $S^{\text{sup.1}}$ dans l'équation (5.17), soit

$$\mu_L^{\text{sup.1}}(\text{hom.}) = 16 E a^3 \Delta a_0 \sum_{j=1}^{\infty} j \frac{(2j)!! e^{-2j\eta_0}}{(2j+1)!!} \quad (5.22)$$

Posons

$$G_1 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2j)!!}{(2j+1)!!} x^{2j} \quad (5.23)$$

où $x = e^{-\eta_0}$. La somme (5.23) peut s'exprimer en termes de la fonction bêta (24):

$$G_1 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j! x^{2j}}{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) \dots (\frac{1}{2}+j)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \beta(j+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) x^{2j} \quad (5.24)$$

où la fonction $\beta(j+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est définie par

$$\beta(j+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \int_0^1 t^{-\frac{1}{2}} (1-t)^j dt. \quad (5.25)$$

G_1 peut donc s'écrire:

$$G_1 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^1 t^{-\frac{1}{2}} (1-t)^j x^{2j} dt. \quad (5.26)$$

Nous pouvons interchanger la sommation et l'intégration dans l'équation (5.26). En utilisant la somme d'une progression géométrique:

$$\sum_{j=1}^{\infty} (1-t)^j x^{2j} = \sum_{j=0}^{\infty} [(1-t)x^2]^j - 1 = \frac{1}{1-x^2(1-t)} - 1 = \frac{x^2(1-t)}{1-x^2(1-t)}, \quad (5.27)$$

Nous avons alors

$$G_1 = \frac{x^2}{2} \int_0^1 \frac{t^{-\frac{1}{2}}(1-t)}{1-x^2(1-t)} dt. \quad (5.28)$$

L'intégration (5.28) est élémentaire et donne

$$G_1 = -1 + \frac{\arcsin x}{x\sqrt{1-x^2}}. \quad (5.29)$$

En dérivant les équations (5.23) et (5.29) par rapport à x , nous obtenons

$$\frac{dG_1}{dx} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2j)(2j)!! x^{2j-1}}{(2j+1)!!} = \frac{1}{x(1-x^2)} + \frac{(2x^2-1)}{x^2(1-x^2)^{3/2}} \arcsin x. \quad (5.30)$$

En comparant (5.30) et (5.22) nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} \mu_L^{\text{sup.1(hom.)}} &= 8 Ea^3 \Delta a_0 x \frac{dG_1}{dx} = \frac{8 Ea^3 \Delta a_0}{(1-e^{-2\eta_0})} \\ &\times \left\{ 1 + \frac{2e^{-\eta_0}-e^{+\eta_0}}{\sqrt{1-e^{-2\eta_0}}} \arcsin e^{-\eta_0} \right\}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Il sera avantageux par la suite de développer en série de puissance de $e^{-\eta_0}$ l'expression (5.31). Nous avons, en employant la définition $a = Rsh\eta_0$ et en développant en série $(1-e^{-\eta_0})^{-1}$, $(1-e^{-\eta_0})^{-\frac{1}{2}}$ et $\arcsin e^{-\eta_0}$,

$$\mu_L^{\text{sup.1(hom.)}} = ER^3 \Delta a_0 e^{\eta_0} \left[\frac{4}{3} - \frac{28}{15}e^{-2\eta_0} + \frac{12}{25}e^{-4\eta_0} + \frac{4}{45}e^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right]. \quad (5.32)$$

$o(e^{-6\eta_0})$ = terme négligeable par rapport à $e^{-6\eta_0}$.

Considérons à présent la limite inférieure du moment dipolaire $\mu_L(\text{hom.})$. Si l'on remplace la limite inférieure de la somme de série alternante, $S^{\text{inf.}}$, définie par (5.21) dans l'équation (5.17), nous avons

$$\begin{aligned}\mu_L^{\text{inf}}(\text{hom}) &= 16 E a^3 \Delta a_0 \sum_{j=1}^{\infty} j (2j)!! e^{-2j\eta_0} \left[\frac{1}{(2j+1)!!} - \frac{1}{2(e^{2\eta_0}-1)(2j+3)!!} \right] \\ &= \mu_L^{\text{sup.1}}(\text{hom.}) - \frac{8 E a^3 \Delta a_0}{e^{2\eta_0}-1} \sum_{j=1}^{\infty} j \frac{(2j)!! e^{-2j\eta_0}}{(2j+3)!!}, \quad (5.33)\end{aligned}$$

où $\mu_L^{\text{sup.1}}(\text{hom.})$ est donné par (5.31) ou (5.32).

Posons

$$G_2 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2j)!! x^{2j}}{(2j+3)!!} \quad (5.34)$$

et changeons l'indice de sommation, $j \rightarrow j-1$,

$$G_2 = \frac{1}{x^2} \sum_{j=2}^{\infty} \frac{(2j-2)!! x^{2j}}{(2j+1)!!} = \frac{1}{4x^2} \sum_{j=2}^{\infty} \frac{(j-1)! x^{2j}}{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) \dots (\frac{1}{2}+j)}. \quad (5.35)$$

Arrivés à ce point, on peut introduire la fonction bêta et suivre les mêmes étapes que dans le cas de G_1 ; on obtient ainsi:

$$G_2 = \frac{1}{x^2} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{1-x^2}}{x} \arcsin x \right\} - \frac{1}{3}. \quad (5.36)$$

En dérivant les équations (5.34) et (5.36) par rapport à x , nous avons:

$$\frac{dG_2}{dx} = \sum_{j=1}^{\infty} (2j) \frac{(2j)!! x^{2j-1}}{(2j+3)!!} = -\frac{3}{x^3} + \frac{(3-2x^2)}{x^4 \sqrt{1-x^2}} \arcsin x. \quad (5.37)$$

En comparant les équations (5.37) et (5.33), on peut écrire:

$$\begin{aligned} \mu_L^{\text{inf}}(\text{hom}) &= \mu_L^{\text{sup.1}}(\text{hom}) - \frac{4 E a^3 \Delta a_0}{e^{2\eta_0} - 1} x \frac{dG_2}{dx} \\ &= 2 E R^3 \Delta a_0 \text{sh}^2 \eta_0 e^{\eta_0} \left\{ 5 + \frac{6e^{-\eta_0} - 5e^{\eta_0}}{\sqrt{1-e^{-2\eta_0}}} \arcsin e^{-\eta_0} \right\}, \quad (5.38) \end{aligned}$$

où l'on a remplacé $\mu_L^{\text{sup.1}}(\text{hom.})$ par sa valeur (5.31) et a par $R \text{sh} \eta_0$. Si l'on développe l'expression (5.38) en série de puissances de $e^{-\eta_0}$, nous obtenons

$$\mu_L^{\text{inf}}(\text{hom}) = E R^3 \Delta a_0 e^{-\eta_0} \left\{ \frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + \frac{16}{35} e^{-4\eta_0} + \frac{34}{315} e^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right\} \quad (5.39)$$

Nous avons obtenu dans les équations (5.31) et (5.32) une première limite supérieure du moment dipolaire, $\mu_L(\text{hom})$, en prenant la limite $S^{\text{sup.1}}$ de la somme de série alternante (5.18).

Pour obtenir une meilleure limite supérieure du moment dipolaire longitudinal, utilisons la limite supérieure $S^{\text{sup.2}}$ de la somme de série alternante, définie par (5.21), dans l'expression générale (5.17) de $\mu_L(\text{hom.})$; on obtient ainsi

$$\mu_L^{\text{sup.2}}(\text{hom}) = \mu_L^{\text{inf}}(\text{hom.}) + \frac{18 E a^3 \Delta a_0}{(e^{2\eta_0} - 1)^2} \sum_{j=1}^{\infty} j \frac{(2j)!!}{(2j+5)!!} e^{-2j\eta_0}, \quad (5.40)$$

où $\mu_L^{\text{inf.}}(\text{hom.})$ est donné par (5.38) ou (5.39).

Posons

$$G_3 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2j)!!}{(2j+5)!!} x^{2j} \quad (5.41)$$

et évaluons cette somme de façon semblable aux sommes G_1 et G_2 définies précédemment. On trouve

$$G_3 = \frac{1}{3} \left\{ \frac{4}{3x^2} - \frac{1}{x^4} + \frac{(1-x^2)^{3/2}}{x^5} \arcsin x - \frac{1}{5} \right\}. \quad (5.42)$$

Dérivons les équations (5.41) et (5.42) par rapport à x ;

on a

$$\frac{dG_3}{dx} = \sum_{j=1}^{\infty} 2j \frac{(2j)!!}{(2j+5)!!} x^{2j-1} = \frac{1}{3x^3} \left\{ -\frac{11}{3} + \frac{5}{x^2} + \frac{(2x^2-5)\sqrt{1-x^2}}{x^3} \arcsin x \right\}. \quad (5.43)$$

En introduisant l'expression (5.43) dans l'équation (5.40) nous obtenons

$$\begin{aligned} \mu_L^{\text{sup.2(hom)}} &= \mu_L^{\text{inf. (hom)}} + \frac{9 E a^3 \Delta a_0}{(e^{2\eta_0}-1)^2} x \frac{dG_3}{dx} \\ &= \frac{1}{4} E R^3 \Delta a_0 \operatorname{sh} \eta_0 \left\{ -31 + 35e^{2\eta_0} + (30 - 35e^{2\eta_0}) \right. \\ &\quad \left. \times e^{\eta_0} \sqrt{1-e^{-2\eta_0}} \arcsin e^{-\eta_0} \right\} \end{aligned} \quad (5.44)$$

où $\mu_L^{\text{inf. (hom.)}}$ a été remplacé par sa valeur (5.38). On trouve pour le développement de $\mu_L^{\text{sup.2(hom.)}}$ en série de puissances de $e^{-\eta_0}$:

$$\mu_L^{\text{sup.2(hom)}} = E R^3 \Delta a_0 e^{\eta_0} \left\{ \frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + \frac{1}{2} e^{-4\eta_0} + \frac{13}{126} e^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right\}. \quad (5.45)$$

Examinons maintenant les expressions (5.32), (5.39) et (5.45) de $\mu_L^{\text{sup} \cdot 1}(\text{hom.})$, $\mu_L^{\text{inf} \cdot 1}(\text{hom.})$ et $\mu_L^{\text{sup} \cdot 2}(\text{hom.})$ respectivement. Nous déduisons à partir des inégalités

$$\mu_L^{\text{inf}}(\text{hom.}) \leq \mu_L(\text{hom.}) \leq \mu_L^{\text{sup} \cdot 2}(\text{hom.}) \leq \mu_L^{\text{sup} \cdot 1}(\text{hom.}) \quad (5.46)$$

que $\mu_L(\text{hom.})$ doit nécessairement avoir la forme

$$\mu_L(\text{hom.}) = ER^3 \Delta a_0 e^{\eta_0} \left\{ \frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + ge^{-4\eta_0} + he^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right\} \quad (5.47)$$

où

$$0.457 \leq g \leq 0.500, \quad h \simeq 0.105. \quad (5.48)$$

Notons que les termes en $e^{-4\eta_0}$ et $e^{-6\eta_0}$ décroissent rapidement avec la distance entre les deux sphères. Si $2r$ représente la distance entre les centres de deux sphères et $2R$ le diamètre d'une sphère, on a

$$\text{ch}\eta_0 = \frac{2r}{2R} \quad (5.49)$$

et pour $\text{ch}\eta_0 = 2$, (pour cette valeur les deux sphères sont assez proches l'une de l'autre), on a: $\eta_0 = 1.32$, $e^{-2\eta_0} \simeq 0.071$, $e^{-4\eta_0} \simeq 0.005$, $e^{-6\eta_0} \simeq 0.0003$.

Le moment dipolaire longitudinal total est égal à la somme des moments dipolaires correspondant à la solution particulière et à la solution homogène:

$$\mu_L = \frac{4}{3} ER^3 \Delta + ER^3 \Delta a_0 e^{\eta_0} \left\{ \frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + ge^{-4\eta_0} + he^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right\}. \quad (5.50)$$

La polarisabilité de deux sphères diélectriques dans le champ longitudinal est obtenue en divisant le moment dipolaire par le

champ, soit

$$\alpha_{12,L} = R^3 \Delta \left\{ \frac{4}{3} + a_0 \left[\frac{4}{3} e^{\eta_0} - 2e^{-\eta_0} + g e^{-3\eta_0} + h e^{-5\eta_0} + o(e^{-5\eta_0}) \right] \right\} . \quad (5.51)$$

B) Moment dipolaire transverse

Calculons maintenant le moment dipolaire des deux sphères diélectriques pour le cas où le champ extérieur est perpendiculaire à l'axe des deux sphères. Nous choisissons l'axe suivant lequel est dirigé le champ comme l'axe oy. A cause des symétries du problème, la seule composante non-nulle du moment dipolaire est la composante y, soit:

$$\mu_T = 2 \int y \sigma dS \quad (5.52)$$

où

$$y = \frac{a \sin\alpha \sin\phi}{(ch\eta_0 - \cos\alpha)} \quad \text{et} \quad dS = \frac{a^2 \sin\alpha d\alpha d\phi}{(ch\eta_0 - \cos\alpha)^2} .$$

La densité de charge σ s'exprime en termes de champs électriques normaux à la surface d'une sphère (voir équation 5.3), champs, qui, à leur tour, s'expriment (voir équation 5.4) en fonction des potentiels électrostatiques V_e et V_+ définis par les équations (4.54) et (4.55) du chapitre IV. Dans ces équations on ne doit retenir que les termes en $m = \pm 1$ et on doit poser $E_n = C_{1,n} - C_{-1,n}$ et $F_n = A_{1,n} - A_{-1,n}$. Après avoir substitué y , dS et σ dans l'équation (5.52), celle-ci devient

$$\begin{aligned}
\mu_T = \frac{2a^2}{4\pi} \int \frac{\sin^2 \alpha \sin \phi}{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^2} & \left\{ \frac{\operatorname{sh} \eta_0}{2(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \sum_j F_j \operatorname{ch}(j+\frac{1}{2}) \eta_0 P_j^1(\cos \alpha) \sin \phi \right. \\
& + (\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_j F_j (j+\frac{1}{2}) \operatorname{sh}(j+\frac{1}{2}) \eta_0 P_j^1(\cos \alpha) \sin \phi \\
& + \frac{Ea \sin \alpha \sin \phi \operatorname{sh} \eta_0}{(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^2} - \frac{\operatorname{sh} \eta_0}{2(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \sum_j E_j e^{-(j+\frac{1}{2}) \eta_0} P_j^1(\cos \alpha) \sin \phi \\
& \left. + (\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_j E_j (j+\frac{1}{2}) e^{-(j+\frac{1}{2}) \eta_0} P_j^1(\cos \alpha) \sin \phi \right\} d\alpha d\phi. \quad (5.53)
\end{aligned}$$

Les coefficients E_j peuvent être remplacés par leurs expressions (4.60) en termes des coefficients F_j . L'intégration dans l'équation (5.53) se fait facilement après avoir utilisé les relations de récurrence $\sin \alpha P_j^1(\cos \alpha) = j[P_{j-1}(\cos \alpha) - \cos \alpha P_j(\cos \alpha)]$ et $(2j+1)\cos \alpha P_j = jP_{j-1}(\cos \alpha) + (j+1)P_{j+1}(\cos \alpha)$, ainsi que les développements (5.6a) et (5.6b) de $(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{-3/2}$ et de $(\operatorname{ch} \eta_0 - \cos \alpha)^{-5/2}$ et les relations d'orthonormalité des polynômes de Legendre. Nous obtenons ainsi:

$$\mu_T = -\frac{8}{3} Ea^3 \sum_j j(j+1) e^{-(2j+1)\eta_0} + \frac{2}{3} \frac{Ea^3}{\operatorname{sh}^3 \eta_0} + 2^{\frac{1}{2}} a^2 \sum_j j(j+1) F_j. \quad (5.54)$$

En utilisant les formules de sommation (5.8) et (5.9), les deux premiers termes de (5.54) s'annulent pour donner

$$\mu_T = 2^{\frac{1}{2}} a^2 \sum_j j(j+1) F_j. \quad (5.55)$$

Pour évaluer μ_T nous considérons d'abord la partie des coefficients F_j correspondant à la solution particulière de l'équation aux différences finies (4.62). En se référant aux équations (4.63) et (4.67), celle-ci s'écrit $F_j(\text{part.}) = 2^{\frac{1}{2}} Ea \Delta e^{-(2j+1)\eta_0}$.

Le moment correspondant est :

$$\mu_T(\text{part.}) = \frac{16}{3} E a^3 \Delta \sum j(j+1) e^{-(2j+1)\eta_0} . \quad (5.56)$$

En employant les formules de sommation (5.9) et (5.10) l'expression (5.56) se réduit à :

$$\mu_T(\text{part.}) = \frac{4}{3} E R^3 \Delta . \quad (5.57)$$

La partie du moment dipolaire correspondant à la solution homogène s'écrit si l'on retient seulement les deux premiers termes de la série alternante (voir équation (4.71)) :

$$\begin{aligned} \mu_T(\text{hom.}) &= 8 E a^3 \Delta b_0 \sum j(j+1)(2j-2)!! e^{-2j\eta_0} \\ &\times \left\{ \frac{1}{(2j+1)!!} + \frac{3}{2} \frac{1}{(2j+3)!!} \frac{1}{(e^{2\eta_0}-1)} \right. \\ &\left. - \frac{15}{8} \frac{1}{(2j+5)!!} \frac{1}{(e^{2\eta_0}-1)^2} + \dots \right\} . \end{aligned} \quad (5.58)$$

Posons

$$T_1 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2j+2)(2j)!!}{(2j+1)!!} e^{-2j\eta_0} . \quad (5.59)$$

On voit d'après les équations (5.23) et (5.30) que

$$T_1 = 2G_1 + x \frac{dG_1}{dx} , \quad (5.60)$$

où $x = e^{-\eta_0}$.

Nous en déduisons, en nous servant des équations (5.27) et (5.30) que

$$T_1 = \frac{1}{(1-x^2)} \left\{ 2x^2 - 1 + \frac{\arcsin x}{x \sqrt{1-x^2}} \right\} . \quad (5.61)$$

Posons

$$T_2 = \sum \frac{(2j+2)!!}{(2j+3)!!} e^{-2j\eta_0} . \quad (5.62)$$

Nous voyons d'après les équations (5.34) et (5.37) que

$$T_2 = 2 G_2 + x \frac{dG_2}{dx} . \quad (5.63)$$

D'où, en nous servant des équations (5.36) et (5.37),

$$T_2 = \frac{\arcsin x}{x^3 \sqrt{1-x^2}} - \frac{1}{x^2} - \frac{2}{3} . \quad (5.64)$$

La valeur supérieure de la partie homogène du moment dipolaire transverse s'obtient si l'on retient les deux premiers termes dans l'accolade de l'équation (5.58):

$$\begin{aligned} \mu_T^{\text{sup.}}(\text{hom.}) &= 2 E a^3 \Delta b_0 \sum 2j(2j+2)(2j-2)!! e^{-2j\eta_0} \\ &\times \left\{ \frac{1}{(2j+1)!!} + \frac{3}{2} \frac{1}{(2j+3)!! (e^{2\eta_0} - 1)} \right\} . \end{aligned}$$

A l'aide des équations (5.59) et (5.62) on peut écrire

$$\mu_T^{\text{sup.}}(\text{hom.}) = 2 E a^3 \Delta b_0 \left\{ T_1 + \frac{3e^{-\eta_0}}{4\text{sh}\eta_0} T_2 \right\} . \quad (5.65)$$

En remplaçant T_1 et T_2 par leurs valeurs (5.60) et (5.61) et en développant en série de puissances de $e^{-\eta_0}$, nous obtenons

$$\mu_T^{\text{sup.}}(\text{hom.}) = \frac{1}{2} E R^3 \Delta b_0 e^{\eta_0} \left[\frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + \frac{4}{7} e^{-4\eta_0} + \frac{2}{63} e^{-6\eta_0} + 0(e^{-6\eta_0}) \right] . \quad (5.66)$$

La valeur inférieure de la partie homogène du moment dipolaire transverse est donnée en prenant tous les termes dans l'équation (5.58), par

$$\mu_T^{\text{inf.}(\text{hom})} = \mu_T^{\text{sup.}(\text{hom})} - \frac{15}{16} ER^3 \Delta b_0 \text{sh} \eta_0 e^{-2\eta_0} \sum \frac{(2j+2)!! e^{-2j\eta_0}}{(2j+5)!!} . \quad (5.67)$$

Posons

$$T_3 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2j+2)!!}{(2j+5)!!} e^{-2j\eta_0} . \quad (5.68)$$

Nous avons (voir 5.41 et 5.42):

$$T_3 = 2G_3 + x \frac{dG_3}{dx} . \quad (5.69)$$

Des équations (5.42) et (5.43) nous obtenons:

$$T_3 = \frac{1}{x^2} \left\{ \frac{1}{x^2} - \frac{1}{3} - \frac{\sqrt{1-x^2}}{x^3} \arcsin x \right\} - \frac{2}{15} . \quad (5.70)$$

En remplaçant la valeur de T_3 dans (5.67) et en développant en série de puissance $e^{-\eta_0}$ nous obtenons

$$\mu_T^{\text{inf.}(\text{hom})} = \frac{1}{2} ER^3 \Delta b_0 e^{\eta_0} \left\{ \frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + \frac{1}{2}e^{-4\eta_0} + \frac{1}{18}e^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right\} . \quad (5.71)$$

Si nous examinons les équations (5.66) et (5.71), nous déduisons de l'inégalité

$$\mu_T^{\text{inf.}(\text{hom.})} \leq \mu_T(\text{hom.}) \leq \mu_T^{\text{sup.}(\text{hom.})} \quad (5.72)$$

que:

$$\mu_T(\text{hom}) = \frac{1}{2} ER^3 \Delta b_0 e^{\eta_0} \left\{ \frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + g'e^{-4\eta_0} + h'e^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right\} \quad (5.73)$$

où

$$0.5 \leq g' \leq 0.571; \quad h' \simeq 0.05.$$

Si nous ajoutons le moment correspondant à la solution particulière, on obtient pour le moment dipolaire transverse au premier ordre en Δ :

$$\mu_T = \frac{4}{3}ER^3 \Delta + \frac{1}{2}ER^3 \Delta b_0 e^{\eta_0} \left[\frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0} + g'e^{-4\eta_0} + h'e^{-6\eta_0} + o(e^{-6\eta_0}) \right]. \quad (5.74)$$

La polarisabilité transverse est donc

$$\alpha_{12,T}(r) = \frac{\mu_T}{E} = R^3 \Delta \left\{ \frac{4}{3} + \frac{b_0}{2} \left[\frac{4}{3} e^{\eta_0} - 2e^{-\eta_0} + g'e^{-3\eta_0} + h'e^{-5\eta_0} + o(e^{-5\eta_0}) \right] \right\}. \quad (5.75)$$

C) Calcul du deuxième coefficient viriel

Ayant déterminé la polarisabilité des deux sphères diélectriques, qui, dans notre modèle, représentent deux molécules, nous pouvons déterminer le deuxième coefficient viriel diélectrique à l'aide de la formule générale proposée par McQuarrie et Levine. Cette formule, que nous avons donnée au début du chapitre III, s'écrit:

$$B_E = \frac{8\pi^2}{3} \int_0^\infty r^2 \exp\left[-\frac{\phi(r)}{kT}\right] \alpha_{12,0}(r) dr, \quad (5.76)$$

où $\phi(r)$ représente le potentiel entre deux molécules et $\alpha_{12,0}(r)$ est la moyenne sphérique de la polarisabilité:

$$\alpha_{12,0}(r) = \frac{1}{3} \left[\alpha_{12,L}(r) + 2\alpha_{12,T}(r) \right]. \quad (5.77)$$

Nous allons utiliser, à cause de sa simplicité, le potentiel intermoléculaire des sphères dures: $\phi(r) = \infty$ pour $r \leq 2R$, ou R est le rayon des sphères diélectriques, et $\phi(r) = 0$ pour $r > 2R$. Avec ce potentiel, l'équation devient:

$$B_E = \frac{8\pi^2}{3} \int_{2R}^{\infty} r^2 \alpha_{12,0}(r) dr. \quad (5.78)$$

Il est clair que pour que l'intégrale (5.78) converge à l'infini, il faut que $\alpha_{12,0}(r)$ varie au moins comme $1/r^4$. (Ici on suppose que $\alpha_{12,0}(r)$ est développable en série de puissances de $1/r$, de la même manière que nous avons développé $\alpha_{12,L}(r)$ et $\alpha_{12,T}(r)$ en série de puissances de $e^{-\eta_0}$ et que l'on a:

$$e^{-\eta_0} = \frac{R}{r} + \frac{R^3}{r^3} + \frac{2R^5}{r^5} + \dots \quad (5.79)$$

McQuarrie et Levine ont obtenu, pour deux sphères métalliques,

$$\alpha_{12,0}(r) \sim \frac{1}{r^6}. \quad (5.80)$$

Nous allons donc imposer sur les deux polarisabilités $\alpha_{12,L}(r)$ et $\alpha_{12,T}(r)$ les mêmes conditions

$$\alpha_{12,L}(r) \sim \frac{1}{r^6}, \quad \alpha_{12,T}(r) \sim \frac{1}{r^6}. \quad (5.81)$$

Ces deux conditions correspondent, à cause de l'équation (5.79), à

$$\alpha_{12,L}(r) \sim e^{-6\eta_0}, \quad \alpha_{12,T}(r) \sim e^{-6\eta_0}. \quad (5.82)$$

Nous avons trouvé respectivement pour les polarisabilités longitudinale et transverse:

$$\alpha_{12,L}(r) = R^3 \Delta \left\{ \frac{4}{3} + a_0 e^{\eta_0} \left[\frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0+g} e^{-4\eta_0+h} e^{-6\eta_0+o} (e^{-6\eta_0}) \right] \right\} \quad (5.51)$$

$$\alpha_{12,T}(r) = R^3 \Delta \left\{ \frac{4}{3} + \frac{1}{2} b_0 e^{\eta_0} \left[\frac{4}{3} - 2e^{-2\eta_0+g'} e^{-4\eta_0+h'} e^{-6\eta_0+o} (e^{-6\eta_0}) \right] \right\} \quad (5.75)$$

où a_0 et b_0 sont deux constantes pouvant dépendre de η_0 .

Posons

$$a_0 = e^{-\eta_0} (a_0^{(0)} + a_0^{(1)} e^{-2\eta_0} + a_0^{(2)} e^{-4\eta_0} + a_0^{(3)} e^{-6\eta_0}) \quad (5.83)$$

$$b_0 = e^{-\eta_0} (b_0^{(0)} + b_0^{(1)} e^{-2\eta_0} + b_0^{(2)} e^{-4\eta_0} + b_0^{(3)} e^{-6\eta_0}) \quad (5.84)$$

En substituant la valeur (5.83) de a_0 dans l'équation (5.51) nous devons avoir pour que les termes en $e^{0\eta_0}$, $e^{-2\eta_0}$, $e^{-4\eta_0}$ s'annulent et que $\alpha_{12,L}(r) \sim e^{-6\eta_0}$:

$$a_0^{(0)} = -1, \quad a_0^{(1)} = -\frac{3}{2}, \quad a_0^{(2)} = -\frac{3}{4} (3-g) \quad (5.85)$$

où on a posé $a_0^{(3)} = 0$. Ceci nous permet d'écrire la polarisabilité longitudinale

$$\alpha_{12,L}(r) = R^3 \Delta \left(\frac{9}{2} - h - 3g \right) e^{-6\eta_0}. \quad (5.86)$$

En substituant la valeur (5.84) de b_0 dans l'équation (5.75) nous devons avoir pour que les termes en $e^{0\eta_0}$, $e^{-2\eta_0}$, $e^{-4\eta_0}$ s'annulent et $\alpha_{12,T}(r) \sim e^{-6\eta_0}$:

$$b_0^{(0)} = -2, \quad b_0^{(1)} = -3, \quad b_0^{(2)} = -\frac{3}{2} (3-g') \quad (5.87)$$

où on a posé $b_0^{(3)} = 0$. Ceci nous permet d'écrire pour la polarisabilité transverse:

$$\alpha_{12,T}(r) = R^3 \Delta \left(\frac{9}{2} - 3g' - h' \right) e^{-6\eta_0}. \quad (5.88)$$

En combinant (5.77), (5.86), (5.88) nous obtenons pour la moyenne sphérique de la polarisabilité;

$$\alpha_{12,0}(r) = \frac{R^3 \Delta}{3} \left(\frac{27}{2} - 3g - 6g' - h - 2h' \right) e^{-6\eta_0} . \quad (5.89)$$

Du développement (5.79) nous voyons que $e^{-6\eta_0} \sim R^6/r^6$. En remplaçant maintenant la polarisabilité $\alpha_{12,0}(r)$ dans l'équation (5.78), nous trouvons pour le deuxième coefficient viriel

$$B_E = \frac{8\pi^2}{9} R^9 \Delta K \int_{2R}^{\infty} r^{-4} dr \quad (5.90)$$

où $K = 27/2 - 3g - 6g' - h - 2h' \approx 9.15$.

En intégrant nous obtenons pour le deuxième coefficient viriel diélectrique l'expression simple:

$$B_E = \frac{\pi^2}{27} R^6 \Delta K \approx 3.34 \Delta R^6 . \quad (5.91)$$

Nous venons ainsi de trouver une expression simple du deuxième coefficient viriel diélectrique comparable à celle obtenue par McQuarrie et Levine (16):

$$B_E = (2.017991 \dots) \frac{4\pi^2}{9} \alpha_1^2 \approx 8.85 \alpha_1^2 . \quad (5.92)$$

DISCUSSION

Nous avons calculé le deuxième coefficient viriel à l'aide du modèle qui représente les molécules par des sphères diélectriques. Nous n'avons pas obtenu d'expression exacte du deuxième coefficient viriel puisque nous avons dû prendre un développement en série des perturbations en Δ .

Ce facteur est égal à $\frac{\epsilon_1 - \epsilon_e}{\epsilon_1 + \epsilon_e}$, où ϵ_1 est la constante diélectrique des sphères et ϵ_e la constante diélectrique du milieu qui les entoure. Ici nous avons considéré seulement la première perturbation; cela nous donne quand même une très bonne valeur pour le deuxième coefficient viriel diélectrique, si nous considérons les perturbations d'ordre supérieur négligeables. Ceci est plausible car la constante diélectrique intrinsèque ϵ_1 d'une molécule ne peut être très différente de 1 et ainsi Δ est petit.

Nous constatons que le deuxième coefficient viriel diélectrique que nous avons trouvé dépend non seulement du rayon de la molécule considérée mais aussi du paramètre Δ qui joue le rôle d'un facteur d'ajustement. Comparons notre valeur du deuxième coefficient viriel B_ϵ , (eq.(5.91)) avec celui de McQuarrie et Levine, $B_\epsilon^{M.L.}$ (eq.(5.92)). Nous avons

$$B_\epsilon \approx \Delta(0.3778)B_\epsilon^{M.L.}$$

Le paramètre Δ est compris entre -1 et 1. Le cas $\Delta = 1$ correspond à $\epsilon_1 = \infty$ (c'est-à-dire deux sphères diélectriques entourées de métal). Si nous employons la valeur trouvée par McQuarrie et Levine lorsqu'ils prennent seulement les termes d'ordre inférieur pour calculer B_ϵ , on trouve en posant $\Delta = 1$, donc pour des sphères métalliques, que notre B_ϵ est $B_\epsilon \approx 0.8 B_\epsilon^{M.L.}$. La différence peut s'expliquer par le fait que nous ne prenons que la première perturbation dans notre calcul.

Demandons-nous maintenant qu'elle peut être la signification physique du facteur d'ajustement Δ . Pour cela nous avons besoin de connaître ϵ_1 , nous pouvons imaginer qu'il serait possible de le

déterminer à partir de la structure spécifique de la molécule, par exemple à l'aide de sa fonction d'onde. Nous croyons toutefois que les sphères diélectriques constituent une bonne description globale du rôle que jouent tous les électrons d'une molécule dans les phénomènes de polarisation et d'interaction entre les molécules. Pour que le facteur d'ajustement ne soit pas variable avec la densité, car la constante diélectrique macroscopique ϵ_e dépend de la densité, nous pensons qu'il doit exister une corrélation directe entre ϵ_e et ϵ_i . Les raisons qui nous portent à penser cela sont que la constante diélectrique macroscopique ϵ_e est en fait une moyenne de tout ce qui se passe entre les molécules ou atomes; dû à toutes leurs structures internes qui interagissent entre elles. Et cela serait comme une moyenne de la valeur ϵ_i qu'aurait la structure de la molécule. Nous disons que ϵ_e macroscopique est une conséquence directe du microscopique représenté par ϵ_i .

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail nous avons passé en revue les différentes méthodes de calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique pour les substances non-polaires. Ces méthodes se divisent grosso modo en deux parties, suivant qu'elles considèrent la polarisabilité d'une molécule comme constante ou comme dépendant de la densité. Nous avons noté les similitudes entre les différents travaux qui emploient pour la plupart les techniques de la mécanique statistique classique pour effectuer leurs calculs. Nous avons aussi discuté brièvement les travaux qui utilisent la mécanique quantique pour déterminer la dépendance de la polarisabilité sur la densité. Cependant, ces travaux sont compliqués et n'ont pas donné jusqu'à présent des résultats vraiment satisfaisants.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons développé notre propre modèle pour le calcul du deuxième coefficient viriel diélectrique. Ce modèle utilise une sphère diélectrique pour représenter une molécule. Nous avons résolu le problème des deux sphères diélectriques dans un champ électrique extérieur uniforme. Pour ce faire nous avons utilisé les deux outils mathématiques qu^e sont les coordonnées bisphériques et la théorie des équations aux différences finies. Nous avons ainsi obtenu le moment de ces deux sphères et de là, notre polarisabilité variable avec la densité et le deuxième coefficient viriel diélectrique. L'expression de notre deuxième coefficient viriel diélectrique dépend d'un facteur d'ajustement Δ compris entre

-1 et +1. Malgré ce facteur d'ajustement, les valeurs de nos deuxièmes coefficients viriels diélectriques pour les gaz rares se comparent mieux aux valeurs expérimentales que les valeurs prédites par la théorie de McQuarrie et Levine qui utilisent des sphères métalliques pour représenter les molécules. Ceci nous porte à croire que notre modèle est valable.

Il reste, bien entendu, que plusieurs raffinements pourraient être apportés à notre modèle. Nous pourrions pousser les calculs de perturbation en série de Δ à un ordre supérieur au premier. Nous pourrions aussi dans la formule du deuxième coefficient viriel diélectrique utiliser un potentiel intermoléculaire plus compliqué que celui des sphères dures, tel que le potentiel de Lennard-Jones. Enfin, nous pourrions essayer de relier plus spécifiquement le paramètre Δ aux propriétés d'une molécule; ceci impliquerait certainement des calculs élaborés. Nous croyons toutefois que les sphères diélectriques constituent une bonne description globale du rôle que jouent tous les électrons d'une molécule dans les phénomènes de polarisation et d'interaction entre les molécules.

APPENDICE A

Nous allons discuter en détail dans cet appendice les systèmes de coordonnées bisphériques. Nous allons suivre d'assez près le traitement fait dans le livre de Mac Robert (26).

A) Coordonnées dipolaires en deux dimensions

Nous allons commencer par discuter les coordonnées dipolaires qui sont en quelque sorte des coordonnées bisphériques à deux dimensions. Ceci illustrera beaucoup de propriétés des coordonnées bisphériques qui s'obtiennent des coordonnées dipolaires par une rotation du plan des dipolaires. Considérons les deux systèmes orthogonaux de cercles coaxiaux.

$$x^2 + z^2 + a^2 = 2za \coth \eta, \quad (A-1)$$

$$x^2 + z^2 - a^2 = 2xa \cot \alpha, \quad (A-2)$$

où a est constant et η et α sont des paramètres variables pour les deux systèmes.

L'équation (A-1) se réécrit:

$$(z - a \coth \eta)^2 + x^2 = a^2 \operatorname{cosech}^2 \eta = \frac{4a^2}{(e^\eta - e^{-\eta})^2} \quad (A-1')$$

Elle représente des cercles de rayons $R(\eta) = 2a/(e^\eta - e^{-\eta})$ et dont les centres sont situés à $(a \coth \eta, 0)$. Quand $\eta > 0$, $e^\eta > e^{-\eta}$ et $a \coth \eta > 0$, donc les centres des cercles (A-1) sont à droite de l'origine. On a aussi:

$$a \coth \eta = a \frac{e^{\eta} + e^{-\eta}}{e^{\eta} - e^{-\eta}} > \frac{2a}{e^{\eta} - e^{-\eta}} .$$

Ceci se voit facilement en considérant le développement en série de Taylor: $e^{\eta} + e^{-\eta} = 2 + \eta^2 + \frac{\eta^4}{12} + \dots$. On peut donc dire que les cercles avec $\eta > 0$ sont situés à droite de l'axe ox et ceux avec $\eta < 0$, à gauche de ox .

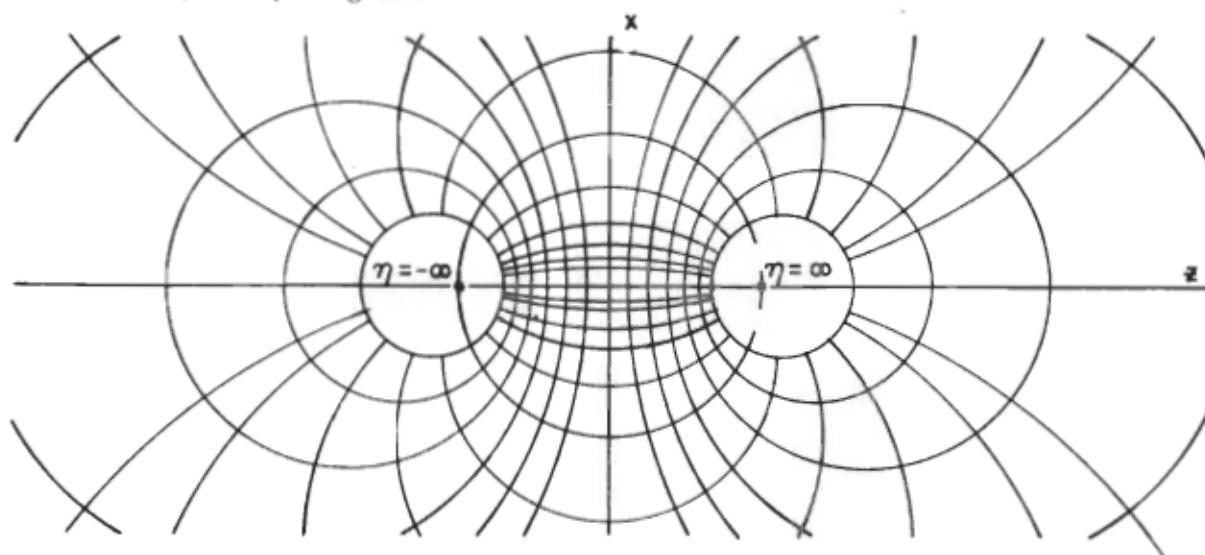


FIG. 2: Coordonnées bipolaires

Si η varie de $+\infty$ à 0 , le centre se déplace sur l'axe z du point $z = a$ au point $z = \infty$, et le rayon varie de 0 à ∞ . Les cercles à gauche de l'axe ox suivent un comportement identique quand η varie de $-\infty$ à 0 .

L'équation (A-2) se réécrit

$$z^2 + (x - a \cot \alpha)^2 = a^2 \operatorname{cosec}^2 \alpha \equiv \frac{a^2}{\sin^2 \alpha} . \quad (\text{A-2}')$$

Les centres des cercles (A-2) sont sur l'axe ox à $(0, a \cot \alpha)$ et les rayons sont $R'(\alpha) = \left| \frac{a}{\sin \alpha} \right|$. Le carré de la distance entre le centre d'un cercle (A-1) au centre d'un cercle (A-2) est:

$$(a \cot \alpha)^2 + (a \coth \eta)^2 .$$

Maïs,

$$\begin{aligned} (a \cot \alpha)^2 + (a \coth \eta)^2 &= a^2 \frac{\cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha} + \frac{a^2 \cosh^2 \eta}{\sinh^2 \eta} \\ &= a^2 \frac{1 - \sin^2 \alpha}{\sin^2 \alpha} + a^2 \frac{1 + \sinh^2 \eta}{\sinh^2 \eta} = \frac{a^2}{\sin^2 \alpha} + \frac{a^2}{\sinh^2 \eta}. \end{aligned}$$

Donc, le carré de la distance entre les centres d'un cercle (A-1) et d'un cercle (A-2) est égal à la somme des carrés de leurs rayons et ainsi les deux cercles sont orthogonaux.

Si $\alpha = \pi/2$, le cercle (A-2) a son centre à l'origine et son rayon est a . Si $\alpha = 0$, le rayon est infini et le centre est situé à $+\infty$ sur l'axe ox ; si $\alpha = \pi$, le rayon est infini et le centre est situé à $-\infty$ sur l'axe ox .

Nous allons exprimer maintenant les coordonnées cartésiennes (x, z) d'un point en termes des coordonnées dipolaires (η, α) qui sont les paramètres des cercles (A-1) et (A-2) passant par ce point. Pour ce faire, multiplions d'abord les équations (A-1) et (A-2) par $\tanh \eta$ et $\tan \alpha$ respectivement. Elevons ensuite au carré et ajoutons les équations ainsi obtenues:

$$\{(x^2 + z^2)^2 + a^4\}(\tanh^2 \eta + \tan^2 \alpha) + 2a^2(x^2 + z^2)(\tanh^2 \eta - \tan^2 \alpha) = 4a^2(x^2 + z^2)$$

où

$$\tanh^2 \eta + \tan^2 \alpha \equiv \frac{\sinh^2 \eta}{\cosh^2 \eta} + \frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha} \equiv 1 - \frac{1}{\cosh^2 \eta} + \frac{1}{\cos^2 \alpha} - 1 = \frac{1}{\cos^2 \alpha} - \frac{1}{\cosh^2 \eta}$$

et

$$\tanh^2 \eta - \tan^2 \alpha = 2 - \frac{1}{\cos^2 \alpha} - \frac{1}{\cosh^2 \eta}.$$

D'où on a :

$$\{(x^2+z^2) + a^4\} \left(\frac{1}{\cos^2 \alpha} - \frac{1}{\cosh^2 \eta} \right) - 2a^2 (x^2+z^2) \left(\frac{1}{\cos^2 \alpha} + \frac{1}{\cosh^2 \eta} \right) = 0 \quad (A-3)$$

En résolvant l'équation du deuxième degré (A-3) en $x^2 + z^2$ nous obtenons les deux solutions :

$$\begin{aligned} x^2 + z^2 &= a^2 \frac{\cosh^2 \eta + \cos^2 \alpha}{\cosh^2 \eta - \cos^2 \alpha} \pm a^2 \sqrt{\frac{(\cosh^2 \eta + \cos^2 \alpha)^2}{(\cosh^2 \eta - \cos^2 \alpha)^2} - 1} \\ &= a^2 \frac{(\cosh \eta \pm \cos \alpha)^2}{(\cosh^2 \eta - \cos^2 \alpha)} \end{aligned} \quad (A-4)$$

Une première solution correspondant au signe + est :

$$x^2 + z^2 = a^2 \frac{(\cosh \eta + \cos \alpha)}{(\cosh \eta - \cos \alpha)} \quad (A-5)$$

En substituant (A-4) dans (A-1) et (A-2) nous obtenons

$$z = \frac{a \sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \alpha} \quad (A-6)$$

et

$$x = \frac{a \sin \alpha}{\cosh \eta - \cos \alpha} \quad (A-7)$$

L'autre solution nous donnera :

$$z = \frac{a \sinh \eta}{\cosh \eta + \cos \alpha} \quad x = - \frac{a \sin \alpha}{\cosh \eta + \cos \alpha} \quad (A-8)$$

B) Coordonnées dipolaires en trois dimensions ou coordonnées bisphériques

Tourmons les systèmes de cercles (A-1) et (A-2) autour de l'axe oz. Les cercles (A-1) forment des sphères autour de oz :

$$x^2 + y^2 + z^2 + a^2 = 2za \coth \eta . \quad (A-9)$$

Les cercles (A-2) forment des surfaces de révolution de degré quatre. Un troisième système de surfaces orthogonales aux deux précédentes est constitué par les plans passant par l'axe oz. Si ϕ est l'angle de rotation du plan x o z, alors, en nous référant aux équations (A-6) et (A-7), nous avons

$$x = \frac{a \sin \alpha \cos \phi}{\cosh \eta - \cos \alpha}, \quad y = \frac{a \sin \alpha \sin \phi}{\cosh \eta - \cos \alpha}, \quad z = \frac{a \sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \alpha} \quad (A-10)$$

où η , α , ϕ sont les trois coordonnées bisphériques. Nous avons :

$$-\infty < \eta < \infty, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi \quad \text{et} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi. \quad (A-11)$$

Les surfaces $\eta = \text{constante}$ représentent des sphères obtenues des cercles (A-1). Le rayon de ces sphères est le même que celui des cercles, soit :

$$R = a |\sinh \eta_0| \quad (A-12)$$

et le centre de ces sphères est situé à $z = r$ où

$$r = R \cosh \eta_0 = a \coth \eta_0 . \quad (A-13)$$

Nous avons utilisé les formules (A-9) - (A-13) dans les chapitres 3, 4 et 5.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) O.F. Mosotti (1850). Mem. Math. Fis. Modena 24, II (1850) 49.
- 2) R. Clausius (1879). Die Mechanische Warmentheorie II, Braunschweig: 62.
- 3) P. Debye (1912). Physik. Z, 13: 97.
- 4) P. Debye (1925). Handbuch der Radiologie, 6: 777.
- 5) F. Booth (1951). J. Chem. Phys., 19: 391, 19: 1327.
- 6) A.D. Buckingham (1956). J. Chem. Phys., 25(3): 428.
- 7) H.A. Lorentz (1880). Wied. Ann. Phys., 9: 641.
- 8) L.V. Lorenz (1880). Wied. Ann. Phys., 11: 70.
- 9) P. Debye (1929). Polar Molecule Chemical Catalogue, New York, chap. VI.
- 10) H. Frohlich (1949). Theory of Dielectric. Oxford, London, sec. 10.
- 11) J.G. Kirkwood (1936). J. Chem. Phys., 4: 592.
- 12) A.D. Buckingham et J.A. Pople (1955). Trans. Faraday Soc., 51: 1029.
- 13) J. De Boer, F. Van der Maesen, C.A. Ten Seldam (1953). Physica, 19: 265.
- 14) J. Heinrichs (1967). Chem. Phys. Letters, 1: 469.
- 15) J. Jansen et P. Mazur (1955). Physica, 21: 193.
- 16) H.B. Levine et D.A. McQuarrie (1968). J. Chem. Phys., 49, (9): 4186.
- 17) A.D. Buckingham (1956). J. Chem. Phys., 25, (3): 428.
- 18) P. Mazur et L. Jansen (1955). Physica, 21: 208.

- 19) R.H. Orcutt et R.H. Cole (1967). J. Chem. Phys., 46: 697.
- 20) N.N. Lebedev, I.P. Skalskaya et Y.S. Ulfand (1965).
Problems of Mathematical Physics. Prentice-Hall Inc.,
Englewood Cliffs: 244.
- 21) D.S. Mitchell et B.W. Ninham (1972). J. Chem. Phys.,
50: 1117.
- 22) L.M. Milne-Thomson (1951). The Calculus of Finite Differences, MacMillan, London: 527.
- 23) H. Poincaré (1885). Amer. Journal of Math., 7: 213.
- 24) V. Mangulus (1965). Handbook of Series for Scientists and Engineers, New York, Academic Press: 60.
- 25) T.K. Bose et R.H. Cole (1970). J. Chem. Phys., 52: 140.
- 26) T.M. MacRobert (1967). Spherical Harmonics, Pergamon,
Oxford: 201.
- 27) P. Moon and D.E. Spencer (1961). Field Theory for Engineers. D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J.

REMERCIEMENTS

Je désire témoigner ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Docteur André Navon, pour l'aide et les nombreux conseils judicieux apportés dans la conception et la rédaction de ce travail.

Je voudrais également remercier tous les professeurs du module pour les connaissances théoriques reçues lors des séances de cours.

Ma reconnaissance s'adresse également à Madame Hélène Vachon pour la patience et la rapidité dont elle a fait preuve en dactylographiant ce travail.