Permittivité des diélectriques amorphes formés de molécules polaires anisotropes

C. Grosse, J.-L. Greffe

▶ **To cite this version:**

C. Grosse, J.-L. Greffe. Permittivité des diélectriques amorphes formés de molécules polaires anisotropes. Journal de Physique, 1976, 37 (2), pp.115-121. 10.1051/jphys:01976003702011500 . jpa-00208393

HAL Id: jpa-00208393
https://hal.science/jpa-00208393

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
Physics Abstracts
8.720

PERMITTIVITÉ DES DIÉLECTRIQUES AMORPHES FORMÉS DE MOLÉCULES POLAIRES ANISOTROPES

C. GROSSE (*) et J.-L. GREFFE

Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex (**), France

(*Reçu le 20 juin 1975, révisé le 8 septembre 1975, accepté le 30 septembre 1975*)

Résumé. — L'analyse du champ local à l'intérieur d'une cavité ellipsoïdale ménagée au sein d'un diélectrique amorphe est reprise et augmentée. Les résultats obtenus sont appliqués au calcul de la permittivité des diélectriques formés de molécules polaires anisotropes par leur forme ou par leur polarisabilité ou par la superposition des deux. La direction du dipôle permanent dans la molécule est, de plus, quelconque ce qui confère à l'extension proposée des formules de Onsager, de Scholte ou de Thiébaut, Rivail et Barriol un plus haut degré de généralité.

Abstract. — An analysis of the local field inside an ellipsoïdal cavity embedded in an amorphous dielectric is given on a new basis. The results obtained are used to evaluate the permittivity of dielectrics composed of anisotropic polar molecules. The anisotropies of shape and of polarisability are considered as being independent while the permanent dipole moment is taken with arbitrary orientation. Consequently this extension of the formulae of Onsager, Scholte or Thiebaut, Rivail and Barriol has a highly general character.

1. **Introduction.** — L'étude des diélectriques amorphes s'effectue couramment à l'aide de modèles à cavité. Ces modèles consistent à isoler formellement une ou plusieurs entités du milieu dans une cavité fictive et à examiner leur interaction avec le reste du milieu traité comme un continu et soumis au champ de Maxwell **E**. Les traitements déjà anciens [1, 2, 3] qui employaient des cavités sphériques ont montré des limitations importantes lorsqu'on quittait l'étude du corps pur dans un champ faible et celle de molécules faiblement polaires. Dans la plupart des cas rencontrés pratiquement, l'emploi d'une cavité ellipsoïdale permet d'améliorer les interprétations. Plusieurs formules ont déjà été proposées [4, 5]. Il s'agit ici d'analyser les traitements des anisotropies moléculaires de forme et de polarisabilité dans le cadre classique des modèles à cavité monomoléculaire ellipsoïdale. Il s'agit de montrer le lien entre ces anisotropies et le rôle déterminant qu'elles jouent dans une meilleure détermination des moments dipolaires en phase condensée.

2. **Champ local dans une cavité ellipsoïdale.** — 2.1 RAPPEL DU CAS SPHÉRIQUE. — L'étude du champ local **F** à l'intérieur d'une cavité sphérique de rayon a, vide, pratiquée dans un diélectrique de permittivité ε soumis au champ **E**, et centrée sur un dipôle ponctuel **m**, se développe simplement [1], car dans ce cas l'équation de Laplace est intégrable exactement. Le principe de superposition permet d'écrire le champ à l'intérieur de la cavité sous la forme :

$$\mathbf{F} = \mathbf{C} + \mathbf{R}\,. \tag{1}$$

Dans cette décomposition, **C** est le champ de *cavité* et il correspondrait au champ total à l'intérieur au cas où le dipôle **m** ne serait pas présent. Comme le montre l'équation de Laplace, ce champ est uniforme, sa direction est celle du champ **E**, et il a pour valeur :

$$\mathbf{C} = \frac{3\,\varepsilon}{2\,\varepsilon + 1}\,\mathbf{E}\,. \tag{2}$$

R est pour sa part le champ de *réaction* et il correspondrait au champ total dans lequel le dipôle **m** serait plongé en l'absence de champ extérieur. Toujours par application de la formule de Laplace il est aisé de montrer que ce champ est uniforme, que sa direction est celle du dipôle **m**, et que son expression est :

$$\mathbf{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)\,\mathbf{m}}{(2\,\varepsilon + 1)\,4\,\pi\varepsilon_0\,a^3}\,. \tag{3}$$

(*) *Adresse habituelle* : Instituto de Fisica, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologia, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, República Argentina.

(**) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. nº 22 (Interactions Moléculaires).

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01976003702011500

2.2 CHAMP DE CAVITÉ ELLIPSOIDALE. — L'extension de ce formalisme au cas où la cavité est ellipsoïdale n'est pas immédiate, car dans ce cas l'équation de Laplace n'est plus intégrable rigoureusement. Il existe néanmoins une expression analytique pour le champ **E'** à l'intérieur d'une cavité ellipsoïdale de demi-axes a_1, a_2 et a_3 pratiquée dans un diélectrique de permittivité ε soumis au champ **E**, et remplie elle-même d'un diélectrique de permittivité ε'. Ce champ est uniforme, sa direction est en général différente de celle du champ **E**, et la valeur de ses composantes selon les directions s ($s \in \{1, 2, 3\}$) des axes de la cavité ellipsoïdale est [6] :

$$E'_s = \frac{\varepsilon E_s}{\varepsilon - (\varepsilon - \varepsilon') A_s} \tag{4}$$

avec :

$$A_s = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \times \times \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}u}{(u+a_s^2)(u+a_1^2)^{1/2}(u+a_2^2)^{1/2}(u+a_3^2)^{1/2}}. \tag{5}$$

Cette expression permet de généraliser immédiatement la notion de champ de cavité au cas où celle-ci est ellipsoïdale car le champ **C** est égal au champ intérieur écrit pour $\varepsilon' = 1$. Par conséquent, les composantes selon les axes a_s du champ de cavité sont :

$$C_s = \frac{\varepsilon E_s}{\varepsilon - (\varepsilon - 1) A_s}. \tag{6}$$

2.3 CHAMP DE RÉACTION ELLIPSOÏDALE. — La notion du champ de *réaction* à un dipôle **m** placé au centre de la cavité n'est, par contre, pas généralisable au cas où celle-ci est ellipsoïdale, car ce champ n'est plus simplement analytique. Il est cependant possible d'obtenir un équivalent du champ de réaction par le moyen détourné suivant.

Les composantes du champ **E'** peuvent être exprimées en fonction des distributions de polarisation qui l'engendrent :

$$E'_s = E_s + E_{\sigma_s} + E_{\sigma'_s} \tag{7}$$

où σ_s et σ'_s désignent respectivement les densités superficielles des charges de polarisation sur les faces externe et interne de la paroi de la cavité. Dans cette somme la contribution de $E_{\sigma'_s}$ est celle de l'ellipsoïde de constante diélectrique ε' uniformément polarisé. Si maintenant cet ellipsoïde est substitué par une série de multipôles placée en son centre et choisie de telle sorte que le champ qu'elle produit à l'extérieur de la cavité soit le même que celui produit par l'ellipsoïde lui-même, il devient possible de définir le champ de réaction de la série multipolaire par la relation :

$$F_s = E_s + E_{\sigma_s} = C_s + R_s. \tag{8}$$

Comme C_s est connu (éq. (6)), les composantes du champ de réaction peuvent être obtenues par différence. Le champ **R** correspond donc au champ total dans lequel la série de multipôles serait plongée en l'absence de champ extérieur.

Bien que le calcul de cette série ne soit pas nécessaire pour obtenir l'expression finale de R_s, ses termes successifs peuvent néanmoins être calculés à partir de la relation générale [7] :

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r} \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\rho_i}{r}\right)^n q_i L_n(\cos\gamma_i) \tag{9}$$

qui exprime le potentiel en **r** dû à une distribution de charges q_i, placées en $\boldsymbol{\rho}_i$, $L_n(\cos\gamma_i)$ étant le polynôme de Legendre d'ordre n et γ_i l'angle entre $\boldsymbol{\rho}_i$ et **r**.

Considérons, par exemple, un ellipsoïde de révolution autour de l'axe s et uniformément polarisé selon cet axe avec la polarisation P_s. Le potentiel qu'il crée en un point extérieur, pris sur l'axe s, et à une distance r de son centre, est donné par application de l'éq. (9) :

$$U_s(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r^n} \int_S \rho^n L_n(\cos\gamma_s)\, \mathbf{P}_s.\mathbf{n}\, \mathrm{d}S \tag{10}$$

où S désigne la surface de l'ellipsoïde, $\mathrm{d}S$ son élément d'aire, ρ la distance de l'origine au point courant de cette surface, γ_s l'angle qui repère la direction de cette distance par rapport à la direction de l'axe s, et **n** le vecteur unitaire porté par la normale sortante. D'autre part, l'expression générale de ce même potentiel au point défini par le rayon vecteur **r** à l'extérieur de l'ellipsoïde peut toujours s'écrire sous la forme du développement en moments :

$$U_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r} \sum_{n=0}^{\infty} (M_n)_s \frac{L_n(\cos v_s)}{r^n} \tag{11}$$

puisqu'il est l'expression générale de la solution de l'équation de Laplace dans le cas d'une symétrie de révolution. Dans cette expression $(M_n)_s$ désigne le moment multipolaire d'ordre n, et v_s l'angle formé par le vecteur **r** et l'axe s. Un rapprochement entre les coefficients des développements (10) et (11) ([1]), ajouté à la condition : $L_n(1) = 1$ quel que soit n, permet de déterminer les moments successifs de la série multipolaire dont l'effet est équivalent à l'extérieur de l'ellipsoïde considéré. (La considération d'un angle azimutal, qui permettrait de résoudre la question dans toute sa généralité, compliquerait les notations, sans rien ajouter au raisonnement ni aux conclusions.)

Les composantes de M_n sont :

$$(M_n)_s = \int_S \rho^n L_n(\cos\gamma_s)\, \mathbf{P}_s.\mathbf{n}\, \mathrm{d}S. \tag{12}$$

([1]) Cette dernière équation étant écrite pour r sur l'axe s.

Tous les termes $(M_n)_s$ avec n pair sont nuls. Par ailleurs, le terme dipolaire ($n = 1$) est tel que :

$$(M_1)_s = m_s = (4\pi/3)\, a_1\, a_2\, a_3\, P_s \qquad (13)$$

tandis que le terme octupolaire ($n = 3$) est tel que :

$$(M_3)_s = \mathcal{O}_s = (4\pi/5)\, a_s\, a_r^2 (a_s^2 - a_r^2)\, P_s \qquad (14)$$

où a_r est un demi-axe perpendiculaire à l'axe de révolution.

En toute rigueur, le champ dû à cette série multipolaire n'est convergent qu'à l'extérieur d'une sphère de rayon égal à la demi-longueur du plus grand axe principal de l'ellipsoïde. Ceci écarte du traitement les cas des trop fortes excentricités. Mais pour ces dernières qui présentent alors des distributions de charges étendues le concept même de cavité monomoléculaire et d'effet global sur la molécule perd son intérêt.

La valeur du champ de réaction R_s dû à la série multipolaire centrée à l'origine peut être obtenue en combinant les éq. (6), (7) et (8) ; d'où :

$$R_s = E'_s - E_{\sigma'_s} - \frac{\varepsilon E_s}{\varepsilon - (\varepsilon - 1)\, A_s}. \qquad (15)$$

Comme $E_{\sigma'_s}$ est le champ intérieur à un ellipsoïde uniformément polarisé, sa valeur peut être déduite en considérant que cet ellipsoïde est placé dans le vide avec un champ extérieur **E*** de valeur telle que la polarisation résultante soit la même que celle qu'il a lorsqu'il est entouré du diélectrique de permittivité ε où règne le champ **E**. L'éq. (4) permet d'écrire ceci sous la forme :

$$E_{\sigma'_s} = (E'_s)_{\varepsilon = 1, E_s^*} - E_s^* \qquad (16)$$

où E_s^* est déterminé par la condition :

$$(E'_s)_{\varepsilon = 1, E_s^*} = (E'_s)_{\varepsilon, E_s} \qquad (17)$$

d'où finalement :

$$E_{\sigma'_s} = -\frac{\varepsilon(\varepsilon' - 1)\, A_s\, E_s}{\varepsilon + (\varepsilon' - 1)\, A_s}. \qquad (18)$$

Le champ de réaction s'obtient alors en combinant les éq. (15) et (18). La permittivité ε' qui apparaît dans les expressions de E'_s et de $E_{\sigma'_s}$ peut être éliminée entre la relation (13) et l'équation de définition de la polarisation P_s :

$$P_s = \varepsilon_0(\varepsilon' - 1)\, E'_s. \qquad (19)$$

Ceci permet d'exprimer chacune des composantes du champ de réaction **R** en fonction de la composante correspondante du moment dipolaire **m** placé au centre de la cavité, selon :

$$R_s = \frac{3(\varepsilon - 1)(1 - A_s)\, A_s\, m_s}{[\varepsilon - (\varepsilon - 1)\, A_s]\, 4\pi\varepsilon_0\, a_1\, a_2\, a_3}. \qquad (20)$$

Les éq. (6) et (20) montrent qu'il est possible de définir à l'intérieur d'une cavité ellipsoïdale, tout comme dans une cavité sphérique, un champ local **F** superposition d'un champ de cavité **C**, proportionnel au champ appliqué, et d'un champ de réaction **R**, proportionnel au moment dipolaire placé au centre de la cavité. Ces deux cas se différencient pourtant par le fait que dans la cavité sphérique le champ **R** correspond au dipôle ponctuel au centre tandis que dans la cavité ellipsoïdale il correspond à une série multipolaire infinie placée à l'origine. Il est cependant remarquable de noter que sa valeur ne dépend explicitement et rigoureusement que du premier terme de cette série : le terme dipolaire.

3. **Application aux molécules polaires anisotropes.** — 3.1 MODÈLE MOLÉCULAIRE. — Les expressions qui définissent le champ local dans une cavité ellipsoïdale, éq. (6) et (20), permettent de généraliser l'expression de la constante diélectrique d'un liquide polaire, obtenue par différents auteurs [1], [4, 5] au cas où les molécules sont douées d'anisotropies de forme et de polarisabilité *a priori* indépendantes entre elles. Pour cela, le champ électrique de la molécule doit être identifié au champ d'une série infinie et alternée de multipôles ponctuels en son centre au lieu simplement du premier terme de cette série, comme c'est le cas lorsque l'anisotropie de forme n'est pas prise en compte.

Cette représentation de la molécule est plutôt moins artificielle et plus complète que celle du dipôle ponctuel car elle équivaut à conférer une certaine réalité au moment moléculaire. A titre d'exemple, le développement en série multipolaire d'un système de deux charges q et $-q$ séparées par une distance $2\,l$ a aussi tous ses termes pairs nuls et les termes dipolaire et octupolaire ont respectivement les valeurs :

$$\begin{aligned} m &= 2\,ql \\ \mathcal{O} &= 2\,ql^3 = ml^2. \end{aligned} \qquad (21)$$

Un rapprochement avec l'éq. (14) dans laquelle on a effectué la substitution $a_s = a(1 + \delta_s)$, où a est le rayon d'une cavité sphérique de même volume, et où l'on a éliminé P_s à l'aide de l'éq. (13), conduit à :

$$l^2 = (9/5)\, a^2\, \delta_s. \qquad (22)$$

Si $\delta_s = 0{,}1$ ce résultat montre que les deux premiers termes du développement multipolaire en série infinie correspondent à un dipôle réel formé par deux charges séparées par une distance $2\,l \approx 0{,}8\,a$.

Les propriétés électriques des molécules du diélectrique vont être représentées par un moment permanent $\boldsymbol{\mu}_0$ et par deux tenseurs d'anisotropie : celui de forme et celui de polarisabilité, de mêmes directions principales mais orientés arbitrairement par rapport à la direction du moment $\boldsymbol{\mu}_0$. Ces deux tenseurs sont caractérisés respectivement par les

trois constantes A_s qui déterminent les paramètres de forme de la cavité ellipsoïdale, et par les trois polarisabilités principales α_s.

Le moment moléculaire total $\mathbf{m}$ peut s'écrire alors :

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_s \boldsymbol{\mu}_{is} \tag{23}$$

où l'indice inférieur i désigne les moments induits dont les valeurs sont [8] :

$$\begin{aligned} \mu_{i1} &= \alpha_1 \frac{(c_1 E \cos\theta + f_1 \mu_{01})}{1 - f_1 \alpha_1} \\ \mu_{i2} &= \alpha_2 \frac{(c_2 E \sin\theta \sin\psi + f_2 \mu_{02})}{1 - f_2 \alpha_2} \\ \mu_{i3} &= \alpha_3 \frac{(c_3 E \sin\theta \cos\psi + f_3 \mu_{03})}{1 - f_3 \alpha_3} \end{aligned} \tag{24}$$

où μ_{01}, μ_{02} et μ_{03} sont les composantes du moment permanent $\boldsymbol{\mu}_0$; φ, ψ et θ sont les trois angles d'Euler repérant la position du trièdre lié à la molécule par rapport à un trièdre fixe dont l'une des directions est celle du champ (par raison de symétrie, l'angle φ n'intervient pas). c_s et f_s sont respectivement les coefficients des champs de cavité et de réaction, définis par les éq. (6), (20) et par :

$$C_s = c_s E_s , \qquad R_s = f_s m_s . \tag{25}$$

3.2 COUPLE, ÉNERGIE. — En vue de déterminer le moment moyen de la molécule il est nécessaire de calculer son énergie électrostatique quand un champ macroscopique est appliqué à l'ensemble du milieu. Cette énergie ne peut pas être calculée simplement à partir du couple $\boldsymbol{\Gamma} = \mathbf{F} \wedge \mathbf{m}$ exercé par le champ local $\mathbf{F} = \mathbf{C} + \mathbf{R}$ sur le dipôle $\mathbf{m}$, comme dans le cas d'une cavité sphérique. Ceci est dû au fait que la différentielle de l'énergie $\mathrm{d}W = \Gamma \,\mathrm{d}\beta$, où β est l'angle entre $\mathbf{m}$ et $\mathbf{E}$, correspond à une rotation infinitésimale du dipôle $\mathbf{m}$ à l'intérieur de la cavité immobile et pas à une rotation simultanée du dipôle et de la cavité rendues solidaires par le modèle moléculaire employé ici.

L'énergie cherchée peut être obtenue considérant, suivant Onsager [1], le couple exercé par le champ extérieur à la molécule sur les sources du champ appliqué $\mathbf{E}$. Si on considère, par exemple, que ce champ est dû à une charge ponctuelle de valeur $q = -E\, 4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2$, placée à une distance r infiniment grande pour que $\mathbf{E}$ soit uniforme, le module du couple exercé par cette charge est, pour l'axe s :

$$\Gamma(s) = \lim_{r\to\infty} \left\{ -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \beta_s} \sum_n \times \right. \left. \times \frac{(M_n)_s^e \, L_n(\cos\beta_s)}{4\pi\varepsilon_0 r^{n+1}} \right\} qr \tag{26}$$

où β_s est l'angle formé par l'axe s et la direction de la charge q ($\cos\beta_1 = \cos\theta$, $\cos\beta_2 = \sin\theta\sin\psi$, $\cos\beta_3 = \sin\theta\cos\psi$), et l'indice supérieur e désigne les moments multipolaires extérieurs à la cavité. L'éq. (26) conduit à :

$$\Gamma(s) = \lim_{r\to\infty} \left\{ \sum_n \frac{(M_n)_s^e}{4\pi\varepsilon_0 r^{n+2}} \frac{\partial L_n(\cos\beta_s)}{\partial \beta_s} \right\} \times \times (E\, 4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3) \tag{27}$$

et, comme le moment d'ordre zéro est nul alors que : $L_1(\cos\beta_s) = \cos\beta_s$, on obtient :

$$\Gamma(s) = -(M_1)_s^e \sin\beta_s . \varepsilon E = -m_s^e \sin\beta_s . \varepsilon E \tag{28}$$

où $\mathbf{m}^e$ représente le moment dipolaire apparent de la molécule.

L'expression de l'énergie, comptée par rapport à l'état où l'axe 1 de la molécule coïncide avec la direction du champ, peut être obtenue comme suit. L'axe 1 est d'abord amené à sa position finale par une rotation d'amplitude θ autour de l'axe 2 et, ensuite, les axes 2 et 3 sont amenés à leurs positions finales par une rotation d'amplitude ψ autour de l'axe 1. Ceci conduit à écrire l'énergie sous la forme :

$$\begin{aligned} W = \left\{ \int_0^{\theta} m_1^e \sin\beta_1 \,\mathrm{d}\beta_1 - \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}-\theta} m_3^e \sin\beta_3 (-\mathrm{d}\beta_3) - \right. \\ - \int_{\frac{\pi}{2}}^{\arccos(\sin\theta\sin\psi)} m_2^e \sin\beta_2 (-\mathrm{d}\beta_2) \\ \left. + \int_{\frac{\pi}{2}-\theta}^{\arccos(\sin\theta\cos\psi)} m_3^e \sin\beta_3 \,\mathrm{d}\beta_3 \right\} \varepsilon E \end{aligned} \tag{29}$$

où les deux premiers termes correspondent à la rotation autour de l'axe 2, et les deux derniers à la rotation autour de l'axe 1. L'expression de l'énergie devient, après intégration :

$$\begin{aligned} W = \{ m_1^e (1 - \cos\theta) - m_2^e \sin\theta \sin\psi - \\ - m_3^e \sin\theta \cos\psi \} \varepsilon E = \\ = (m_1^e - m^e \cos\beta) \varepsilon E . \end{aligned} \tag{30}$$

La valeur de m^e peut être calculée en considérant que la molécule est dans le diélectrique, mais sans champ appliqué, car les moments induits par le champ contribuent à l'énergie par des termes en E^2. Les composantes du moment externe $\mathbf{m}^e$ peuvent être décomposées en somme du moment intérieur m_s, éq. (23) et (24), et du moment dipolaire de la distribution de charge de polarisation sur la surface de la cavité m_{σ_s} :

$$m_s^e = \frac{\mu_{0s}}{1 - f_s \alpha_s} + m_{\sigma_s} . \tag{31}$$

La valeur de m_{σ_s} peut être déterminée à partir du fait que la distribution σ_s crée, en même temps que le champ de m_{σ_s}, le champ de réaction R_s et, par

conséquent, R_s et m_{σ_s} doivent être proportionnels entre eux, d'où :

$$R_s = \frac{3(\varepsilon - 1)(1 - A_s) A_s \mu_{0s}}{[\varepsilon - (\varepsilon - 1) A_s] 4 \pi\varepsilon_0 a_1 a_2 a_3 (1 - f_s \alpha_s)} = K_s m_{\sigma_s} . \quad (32)$$

La constante de proportionnalité K_s dépend uniquement de la géométrie de l'ellipsoïde ce qui permet de la déterminer à partir de la configuration employée lors de l'écriture de l'éq. (4), c'est-à-dire pour une cavité remplie du diélectrique ε' pratiquée dans le diélectrique ε. La valeur de K_s s'obtient à partir du quotient entre le champ $E_{\sigma_s'}$, éq. (18), et le moment dipolaire de l'ellipsoïde de permittivité ε' uniformément polarisé par le champ E_s', éq. (4). On obtient ainsi :

$$K_s = - \frac{3 A_s}{4 \pi\varepsilon_0 a_1 a_2 a_3} \quad (33)$$

Combinant les éq. (30) à (33), l'énergie électrostatique résultante est :

$$W = - \left\{ \frac{\mu_{01} \cos\theta}{(1 - f_1 \alpha_1)[\varepsilon - (\varepsilon - 1) A_1]} + \frac{\mu_{02} \sin\theta \sin\psi}{(1 - f_2 \alpha_2)[\varepsilon - (\varepsilon - 1) A_2]} + \frac{\mu_{03} \sin\theta \cos\psi}{(1 - f_3 \alpha_3)[\varepsilon - (\varepsilon - 1) A_3]} \right\} \varepsilon E . \quad (34)$$

Dans le cas particulier où les anisotropies de forme et de polarisabilité sont rendues solidaires par le modèle de la cavité ellipsoïdale remplie d'un diélectrique de permittivité ε_∞, où ε_∞ est la permittivité à haute fréquence, c'est-à-dire si :

$$\alpha_s = \frac{4\pi}{3} a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)}{E_s} (E_s')_{\varepsilon=1} = \frac{4\pi}{3} a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)}{1 + (\varepsilon_\infty - 1) A_s} \quad (35)$$

et si, en plus, $\boldsymbol{\mu}_0$ est orienté selon l'axe 1, l'éq. (27) se réduit au résultat obtenu par Buckingham [9].

3.3 PERMITTIVITÉ DIÉLECTRIQUE. — L'éq. (30) permet de calculer, à l'aide de la statistique de Maxwell-Boltzmann, le moment moyen $\langle m \rangle$ de la molécule et, par conséquent, l'expression de la constante diélectrique à partir de la relation :

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1) E = N \langle m \rangle ,$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume. Ceci conduit, en négligeant les termes d'ordre supérieur au premier en E, au résultat suivant :

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = = N \sum_s \frac{c_s}{(1 - f_s \alpha_s)} \left\{ \frac{\mu_{0s}^2/3\, kT}{(1 - f_s \alpha_s)} + \frac{\alpha_s}{3} \right\} . \quad (36)$$

Cette expression est très proche de celle de Onsager :

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \frac{Nc}{(1 - f\alpha)} \left\{ \frac{\mu_0^2/3\, kT}{(1 - f\alpha)} + \alpha \right\} \quad (37)$$

où :

$$c = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} , \qquad f = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1) 4\pi\varepsilon_0 a^3} \quad (38)$$

à laquelle elle se réduit dans le cas où les anisotropies de forme et de polarisabilité ne sont plus prises en compte, c'est-à-dire dans le cas où $A_s = \frac{1}{3}$, $\alpha_s = \alpha$, $a_s = a$. D'autre part, si les anisotropies sont reliées par l'éq. (35), et si $\mu_0 = \mu_{01}$, elle se réduit au résultat déduit par Thiebaut, Rivail et Barriol [5].

L'éq. (36) peut être simplifiée considérablement en introduisant les coefficients d'anisotropie de forme ξ_s, et de polarisabilité η_s définis respectivement par :

$$\xi_s = A_s - \tfrac{1}{3} , \qquad \eta_s = 1 - \alpha_s/\alpha \quad (39)$$

où $\alpha = \sum_s \alpha_s/3$ est la polarisabilité moyenne. La relation de définition des A_s, éq. (5), ainsi que celle de α imposent les conditions suivantes :

$$\sum_s \xi_s = 0 , \qquad \sum_s \eta_s = 0 . \quad (40)$$

Un développement au premier ordre en ξ_s et η_s conduit à :

$$\sum_s \frac{c_s \alpha_s/3}{1 - f_s \alpha_s} = \frac{c\alpha}{1 - f\alpha} . \quad (41)$$

Ce résultat montre qu'au premier ordre l'expression obtenue se réduit aux hautes fréquences, ou pour des molécules apolaires, à l'équation de Clausius-Mossotti [10] :

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} . \quad (42)$$

Ceci permet d'écrire l'expression finale de ε au premier ordre en ξ_s et η_s sous la forme définitive :

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{N\mu_0^2}{3\varepsilon_0 3\, kT} \times \times \left\{ 1 + \sum_s \left(\frac{\mu_{0s}}{\mu_0} \right)^2 \Delta_s \right\} \quad (43)$$

où :

$$\Delta_s = \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)} \left\{ \xi_s \left[\frac{(8\varepsilon + 1)\varepsilon_\infty - 2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \right] - \eta_s \frac{4(\varepsilon_\infty - 1)}{3} \right\} . \quad (44)$$

4. **Discussion.** — L'expression (43) généralise le résultat de Onsager au cas des molécules douées d'anisotropies de forme et de polarisabilité *a priori* indépendantes entre elles.

Dans le cas où seule l'anisotropie de polarisabilité est présente, et si $\mu_0 = \mu_{01}$, l'éq. (43) se réduit au résultat obtenu à l'aide d'une cavité sphérique [8].

Si les deux anisotropies sont reliées à travers le modèle de l'ellipsoïde de permittivité ε_∞, l'éq. (41) devient une relation exacte à condition que la polarisabilité soit définie par [5] :

$$\frac{1}{\alpha} = \sum_s \frac{1}{3\,\alpha_s} . \tag{45}$$

Ceci n'est pas en contradiction avec les résultats obtenus ici car au premier ordre en η, les moyennes arithmétique et harmonique sont les mêmes.

Si la molécule présente une symétrie de révolution autour de l'axe 1, deux cas sont alors possibles :

$$a_1 > a_2 = a_3 \text{ (forme prolate)} \qquad \xi_1 < 0$$

$$a_1 < a_2 = a_3 \text{ (forme oblate)} \qquad \xi_1 > 0 .$$

Ces conditions sur ξ_1 ne permettent pas de déduire le sens de la correction à l'équation de Onsager car ξ et η sont supposés *a priori* indépendants. S'ils sont reliés à travers le modèle de l'ellipsoïde de permittivité ε_∞, l'éq. (35) conduit à :

$$\eta_s \approx 3\,\xi_s \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \tag{46}$$

d'où η_s a le même signe que ξ_s ce qui fait que dans ce modèle l'effet des deux anisotropies tend à se compenser.

L'expression de Δ_s devient dans ce cas :

$$\Delta_s = \xi_s \frac{3(\varepsilon - 1)\,[(10\,\varepsilon - \varepsilon_\infty)\,\varepsilon_\infty - (\varepsilon - \varepsilon_\infty)\,4]}{(2\,\varepsilon + \varepsilon_\infty)\,(\varepsilon_\infty + 2)\,(2\,\varepsilon + 1)} \tag{47}$$

donc de même signe que ξ_s dans tous les cas d'intérêt pratique. Ce résultat n'est pas encore suffisant pour déterminer le terme correctif car celui-ci dépend en plus de l'orientation du moment permanent par rapport aux axes. Ainsi dans le cas extrême où : $\mu_{01} = \mu_{02} = \mu_{03}$, la correction d'anisotropie est nulle à cause des relations (39). Par contre, la plus forte correction apparaît dans l'autre cas extrême pour lequel $\mu_{01} = \mu_0$. Seulement dans ce dernier cas, et considérant les deux anisotropies liées par l'éq. (46), on arrive à la conclusion habituelle [11], que l'équation originale d'Onsager conduit à un moment permanent μ_0 trop faible pour les molécules de forme prolate et trop grand pour celles de forme oblate. Une orientation de μ_0 perpendiculaire à l'axe de symétrie conduit à une correction de sens opposé.

La correction d'anisotropie, introduite dans l'éq. (43), est loin d'être négligeable. Ainsi pour un corps moyennement polaire, $\varepsilon = 20$, $\varepsilon_\infty = 2$ la valeur de Δ_s est :

$$\Delta_s = 3{,}134\,\xi_s - 0{,}603\,\eta_s$$

ou, si les deux anisotropies sont liées par le modèle de l'ellipsoïde de permittivité ε_∞ :

$$\Delta_s = 2{,}648\,\xi_s .$$

Finalement, ce dernier modèle très particulier tend à exagérer le rôle joué par l'anisotropie de forme minimisant celui de l'anisotropie de polarisabilité, ce qui conduit, lors de l'interprétation des données expérimentales, à surestimer souvent les paramètres de forme de la molécule par rapport à ceux de polarisabilité.

5. **Conclusion.** — La nouvelle théorie présentée dans ce mémoire ainsi que toutes les théories qui l'ont précédée portant sur la permittivité des liquides à molécules anisotropes, est limitée dans sa validité au cas où les anisotropies sont faibles. Ceci tient au fait, comme on l'a déjà noté, que les développements multipolaires ne sont valables qu'à l'extérieur d'une sphère dont le rayon est égal au demi-grand axe principal de l'ellipsoïde. Par conséquent, l'expression approchée (43) que nous proposons peut être considérée comme le résultat définitif de ce modèle car pour tous les cas où elle différerait notablement du résultat exact (36), la théorie même ne serait plus valable. Un traitement rigoureux des anisotropies élevées devrait tenir compte de la distribution spatiale des charges intramoléculaires et calculer le champ local en chaque point et pas simplement au centre de la cavité, comme il est fait habituellement.

Finalement, dans la théorie proposée ici, on considère les anisotropies de forme et de polarisabilité comme indépendantes entre elles et, de plus, que le dipôle permanent peut prendre une orientation arbitraire. Ceci rend possible, en principe, l'interprétation des mesures de permittivité sur des corps où l'application classique du modèle de l'ellipsoïde de permittivité ε_∞ conduit à des paramètres de forme exagérés. Les interprétations restent cependant très délicates et assez subjectives à cause de l'information généralement insuffisante sur les tenseurs de polarisabilité et sur les valeurs des corrélations moléculaires. Or ces facteurs interviennent dans la recherche de grandeurs moléculaires spécifiques en phase condensée et ils ont vraisemblablement un effet compensatoire [11, 12] qui explique les succès de modèles comme celui de Onsager qui n'en tiennent pas compte. Il est néanmoins utile comme nous l'avons fait ici d'expliciter *a priori* le rôle indubitablement important joué par les anisotropies de forme et de polarisabilité sans faire l'hypothèse qu'elles sont obligatoirement liées.

Bibliographie

[1] ONSAGER, L., *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1486.
[2] BÖTTCHER, C. J. F., *Rech. Trav. Chim.* **68** (1943) 119.
[3] KIRKWOOD, J. G., *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 911.
[4] SCHOLTE, T. H. G., *Physica* **15** (1949) 437.
[5] THIEBAUT, J.-M., RIVAIL, J.-L., BARRIOL, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **68** (1972) 1253.
[6] STRATTON, J. A., *Electromagnetic Theory* (McGraw Hill) 1941.
[7] DURAND, E., *Electrostatique*, Tome I (Masson, Paris) 1966.
[8] GROSSE, C., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. C* **280** (1975) 543.
[9] BUCKINGHAM, A. D., *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) 881.
[10] BÖTTCHER, C. J. F., *Theory of Electric Polarization* (Elsevier, Amsterdam) 1952.
[11] GREFFE, J.-L., BARRIOL, J., *J. Chim. Phys.* **69** (1972) 1579.
[12] WEISBECKER, A., ROUQUIE, A. M., *J. Chim. Phys.* **70** (1973) 1059.