SO 376 UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE 1974 50376

N<sup>o</sup> d'ordre 491 180

3 .

50376 1974 180

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE

par

物

Mare BEE

# CONTRIBUTION A L'INTERPRETATION

DE LA DISPERSION DES ONDES ACOUSTIQUES

# DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES



Soutenue le 27 septembre 74 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

ır
eur
nvité

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

Sit mihi fas audita loqui

(Virgile - Eneïde - Livre VI)

A mes parents. A ma femme.

### INTRODUCTION

Les cristaux plastiques sont des cristaux moléculaires dans lesquels les molécules effectuent d'importants mouvements de réorientation entre différentes positions d'équilibre. Il en résulte un certain nombre de propriétés physiques remarquables :

- une faible entropie de fusion ( $\Delta S_f < 5$  cal. deg<sup>-1</sup>. mole<sup>-1</sup>).

- un point de fusion élevé par rapport aux corps homologues non plastiques.

- une valeur élevée de l'entropie de transition entre les phases solide et plastique.

- une tension de vapeur importante ; ces cristaux se subliment facilement.

- une faible résistance à la déformation.

Les molécules sont le plus souvent de forme globulaire. Dans certains cas, elles engendrent une sphère soit par rotation autour d'un axe, soit encore par la rotation de certains de leurs radicaux. Le système cristallin est en général cubique.

Parmi ces cristaux, le succinonitrile,  $N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$ , constitue depuis plusieurs années l'un des sujets d'étude du laboratoire |1-6|. Sa phase plastique s'étend sur un large domaine de température (233 °K - 331 °K), de part et d'autre de la température ambiante, ce qui simplifie la préparation et la conservation des monocristaux, ainsi que leur étude en fonction de la température.

1 -



La phase plastique cristallise dans le système cubique centré (classe m3m). La molécule présente deux configurations gauches et une configuration trans (figure 1) qui se déduisent les unes des autres par rotation de 120° d'un groupement C - C  $\equiv$  N autour de l'axe C - C central |7|. La molécule s'oriente de façon que cet axe C - C soit dirigé selon un des axes d'ordre trois de la maille cubique centrée, chaque atome d'azote étant situé sur un axe d'ordre quatre. On a deux types possibles de mouvement. Le premier correspond à la réaction d'isomérisation gauche  $\ddagger$  trans. Il est produit par la rotation d'un des groupements - C - C  $\equiv$  N autour de la liaison centrale C - C. Le second est une rotation d'ensemble de la molécule sous sa forme trans autour de l'axe quaternaire. Les taux d'isomères sont de l'ordre de 20 % pour la configuration trans et de 40 % pour chacune des configurations gauches à la température ambiante.

- 3 -

CHAPITRE - I -

RESULTATS PRECEDEMMENT ACQUIS SUR LE SUCCINONITRILE

<u>k</u>

Nous exposerons dans ce chapitre les résultats des études expérimentales effectuées sur le succinonitrile, dans les domaines de la relaxation diélectrique, de la diffusion Rayleigh, de la propagation des ondes acoustiques et de la diffusion Brillouin. Nous rappellerons l'interprétation phénoménologique qui en a été donnée.

## I - RELAXATION DIELECTRIQUE :

Les molécules gauches possèdent un moment dipolaire permanent, perpendiculaire à la liaison centrale C - C, coıncidant avec l'axe d'ordre deux de la molécule. La molécule trans n'a pas de moment dipolaire. Aussi, en phase plastique, le succinonitrile peut être considéré comme un diélectrique constitué de dipôles permanents orientables.

T (°K)	:	f <sub>c</sub> (GHz)	:	$\tau_{\rm D} (10^{-12} \text{ s})$	:	$\tau (10^{-12} s)$
235,5	•	0,32	:	497,3	:	346,3
253	:	0,64	:	248,7	:	173,7
273	:	1,29	:	123,4	:	86,5

#### TABLEAU I

Une étude de la relaxation diélectrique a été effectuée 8, 2,

sur des échantillons monocristallins, dans la gamme de fréquence de O à 36 GHz. Elle met en évidence un important domaine de relaxation diélectrique non distribué. Les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine de température 235,5 °K - 273 °K (fréquences critiques, temps de relaxation de Debye, temps de relaxation moléculaire de Cole) sont rassemblés dans le tableau I.

## II - DIFFUSION RAYLEIGH :

Des échantillons monocristallins fabriqués au laboratoire ont été étudiés au service de physique du solide et résonance magnétique du C. E. N. Saclay et au laboratoire de physique de l'état cristallin de Montpellier [9]. Les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec ceux obtemus en relaxation diélectrique. En particulier les temps de relaxation  $\tau = \frac{1}{2\Pi\Gamma}$  déduits de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie Rayleigh sont égaux aux temps de relaxation de Debye. Ces résultats sont comparés sur la figure 2.

# III - CONSTANTES ELASTIQUES ET VITESSES DE PROPAGATION DES ONDES ACOUSTIQUES ULTRASONORES :

Les vitesses de propagation des ondes ultrasonores longitudinales et transversales dans des échantillons monocristallins de succinonitrile ont été mesurées en 1967 [5] pour tout le domaine de température de la phase plastique.

Quatre échantillons ont été utilisés, découpés dans deux monocristaux différents. Issus du même cristal, les échantillons A et B ont leurs faces terminales parallèles respectivement aux plans (100) et (110), tandis que celles de C et D (tous deux taillés dans un autre cristal) sont parallèles respectivement aux plans (100) et (111). Il a ainsi été possible de mesurer,

- 5 -



- FIGURE - 2 -

6 -

à partir de A et C les vitesses de propagation des ondes ultrasonores longitudinales  $V_L$  [100] et transversales  $V_T$  [100] suivant la direction de propagation [100]. L'échantillon B a permis d'obtenir  $V_L$  [110] et D a conduit à la détermination de  $V_T$  [111].

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau II et les figures 3, 4.

Température (°C)	V <sub>L</sub> [100] (m/s)	V <sub>L</sub> [110] (m/s)	V <sub>T</sub> [100] <sup>(m/s)</sup>	V <sub>T [111]</sub> (m/s)
- 40	2 406	2 350	784	893
- 30	2 380	2 324	786	887
- 20	2 351	2 298	788	880
- 10	2 320	2 272	790	873
0	2 287	2 246	792	865
10	2 253	2 220	7 <del>9</del> 5	856
20	2 218	2 194	797	846
30	2 190	2 168	800	835
40	2 148	2 140	799	824
50	2 107	2 108	798	811

### TABLEAU II

Les trois constantes élastiques indépendantes c<sub>11</sub>, c<sub>44</sub>, c<sub>12</sub> s'expriment à partir des vitesses de propagation des ondes ultrasonores et de la masse volumique du succinonitrile. La constante c<sub>12</sub> peut être déterminée de deux manières différentes :

- 7 -



$$c_{11} = \rho V_{L}^{2} [100]$$
 (I - 1)

$$c_{44} = \rho V_T^2$$
 [100] (I - 2)

$$c_{12} = 2 \rho V_{L}^{2} [100]^{-} c_{11} - 2 c_{44}$$
 (I - 3)

$$c_{12} = c_{11} + c_{44} - 3 \rho V_{T}^{2} [111] \qquad (I - 4)$$

Les valeurs des constantes élastiques sont reportées dans le tableau III. On s'aperçoit qu'elles sont nettement plus faibles que celles des solides usuels, cette propriété étant caractéristique de la phase plastique. Les figures 5, 6 et 7 montrent que si  $c_{12}$  et  $c_{11}$  varient fortement avec la température, par contre les variations de  $c_{44}$  sont nettement plus faibles.

Température (°C)	- 40	- 30	- 20	0	20	40	50
c <sub>11</sub> (10 <sup>10</sup> dynes/cm2)	5,97	5,84	5,69	5,38	5,07	4,75	4,58
c <sub>44</sub> (10 <sup>10</sup> dynes/cm2)	0,63(1)	0,63(7)	0,63(8)	0,64(6)	0,65(6)	0,66(0)	0,65(7)
c <sub>12</sub> (10 <sup>10</sup> dynes/cm2)	4,14	4,03	3,94	3,72	3,54	3,34	3,24

#### TABLEAU III

## IV - VITESSES DE PROPAGATION ET ATTENUATION DES ONDES ACOUSTIQUES HYPERSONORES :

L'étude de la diffusion Brillouin sur un cristal de succinonitrile dans sa phase plastique a été réalisée au laboratoire de Physique de l'état

- 9 -



-FIGURE - 5 -



- FIGURE - 6 -



885 UUE

- 11 -

cristallin de Montpellier |10|, pour des écarts en fréquence allant de 1 à 14 GHz. Les composantes de Brillouin transversales, d'intensité très faible dans la plupart des cristaux du système cubique, n'ont pas pu être observées.

On a reporté sur la figure 8 les valeurs des vitesses de propagation issues d'une première étude à la fréquence fixe de 10 GHz, en fonction de la température. La direction de propagation est fixe mais quelconque. On constate que ces valeurs ne sont pas comprises entre les valeurs extrêmales des vitesses des ondes ultrasoniques (6 MHz) obtenues pour les directions [100] et [111]. Si à 20 °C la différence est encore négligeable, par contre, à la température de transition de - 40 °C, l'écart relatif atteint 10 % soit environ trois fois plus que la dispersion des vitesses extrêmales à 6 MHz.

L'étude des largeurs des raies Brillouin a permis de mesurer l'atténuation des ondes hypersoniques en fonction de la température (figure 9). Les valeurs expérimentales de l'atténuation sont environ vingt fois plus grandes que les valeurs calculées à partir de la relation de Bömmel et Dransfeld |11| qui suppose que l'atténuation est liée par un processus d'Akhieser à la relaxation entre deux types de phonons.

L'évolution du temps de relaxation avec la température est déduite de l'analyse des courbes de dispersion en fonction de la fréquence. Les valeurs de  $\tau$  obtenues sont comparées (figure 10) aux valeurs du temps de relaxation de Debye  $\tau_D$  issues des études de diffusion Rayleigh et de relaxation diélectrique. Le rapport  $\frac{\tau}{\tau_D}$  est de l'ordre de 6 à la température ordinaire. Cette valeur ne doit pas nous surprendre pour un cristal plastique puisque Montrose et Litowitz |12| ont montré que le rapport de ces temps de relaxation, pour un même mouvement de réorientation pouvait être de cet ordre de grandeur dans les liquides.

L'étude de la diffusion inélastique des neutrons par le

- 12 -



- FIGURE .8.



- 14 -



FIGURE - 10 -

- 15 -

succinonitrile réalisée récemment par Leadbetter (13) fournit un temps de relaxation qui concorde avec celui déduit de la dispersion des ondes acoustiques.

Dans les liquides, la dispersion et l'absorption des ondes acoustiques proviennent du transfert d'une partie de l'énergie de translation des molécules aux autres degrés de liberté (rotation ou degrés de liberté internes). Les cristaux plastiques étant caractérisés par des mouvements de réorientation moléculaire d'amplitude importante, on peut chercher une interprétation analogue de leur comportement en présence d'une onde acoustique. FONTAINE H, FOURET R, BOYER L et VACHER R |14|, en admettant l'existence d'un mécanisme de réaction d'isomérisation, ont pu, à l'aide des équations de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, définir les constantes élastiques du cristal en fonction de la fréquence. Nous rappellerons ici succintement les points principaux de leur étude.

# - INTERPRETATION PHENOMENOLOGIQUE DE LA DISPERSION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS LE SUCCINONITRILE :

Il a été montré |7| que l'on pouvait supposer que, si G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, T désignent respectivement les 2 isomères gauches et l'isomère trans du succinonitrile, la réaction d'isomérisation

 $G_1 \stackrel{2}{\neq} T \stackrel{2}{\neq} G_2$ 

joue le rôle essentiel parmi les mouvements de réorientation qui se produisent. Cette réaction est composée de 2 réactions élémentaires :

 $G_{1} \stackrel{2}{\leftarrow} T \qquad (I-5)$   $G_{2} \stackrel{2}{\leftarrow} T \qquad (I-6)$ 

- 16 -

que l'on peut réunir en une équation globale entre les deux formes gauches et la forme trans :

$$G \ddagger T$$
  $(I - 7)$ 

On peut caractériser cette réaction par un paramètre d'avancement  $\xi$  défini ainsi : si v désigne la vitesse de la réaction  $G \rightarrow T$  et v' celle de la réaction inverse, la différence v - v' est égale à  $\frac{d\xi}{dt}$ . Dans ces conditions, la conservation de la masse en un point du cristal s'écrit :

$$\rho \frac{dc_{G}}{dt} = \operatorname{div} \vec{J} - M \dot{\xi} \qquad (I - 8)$$

$$\rho \frac{dc_{T}}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J} + M \dot{\xi} \qquad (I - 9)$$

M : masse molaire du succinonitrile

ρ : masse volumique

Ĵ

de

 $c_{G}$ ,  $c_{T}$  : concentrations des formes gauche et trans

: vecteur flux de diffusion défini par rapport au mouvement du centre de masse.

Introduisons le tenseur des contraintes de composantes  $\sigma_{\alpha\beta}$  et le tenseur des déformations, de composantes  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ . La conservation de l'énergie s'exprime en fonction de l'énergie spécifique u et du vecteur flux de chaleur  $\overrightarrow{J_{\alpha}}$ :

$$\rho \frac{du}{dt} = - \operatorname{div} \overrightarrow{J}_{q} + \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \qquad (I - 10)$$

En utilisant la relation de Gibbs - Duhem, nous pouvons écrire pour l'entropie spécifique s :

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} - \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha \beta} \sigma_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} - \mu_G \frac{dc_G}{dt} - \mu_T \frac{dc_T}{dt} (I - II)$$

- 17 -

 ${}^{\mu}{}_{\!G}, \; {}^{\mu}{}_{\!T}$  sont respectivement les potentiels thermodynamiques des formes gauches et trans.

Désignons par A l'affinité de la réaction d'isomérisation

$$A = M(\mu_{T} - \mu_{G}) \qquad (I - 12)$$

En posant

$$\overrightarrow{J}_{q}^{\dagger} = \overrightarrow{J}_{q} - \frac{A}{M} \overrightarrow{J} \qquad (I - 13)$$

l'équation (I - 11) peut aussi s'écrire :

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\overrightarrow{q}}{T} - \frac{\overrightarrow{q}}{T^2} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - \frac{\overrightarrow{J}}{T} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(\frac{A}{M}\right) - \frac{A}{T} \dot{\xi} (I - 14)$$

On en tire la relation donnant la production d'entropie  $\sigma$  :

$$\sigma = -\frac{J'}{\frac{q}{T^2}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{J}{T} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{A}{M}\right) - \frac{A}{T} \dot{\xi} \qquad (I - 15)$$

On en déduit les "forces" liées respectivement au flux de chaleur  $\overrightarrow{J_q}^{\dagger}$ , au flux de diffusion  $\overrightarrow{J}$  et à la vitesse de la réaction d'isomérisation équilibrée G  $\ddagger$  T. Nous pouvons ainsi écrire les relations d'Onsager suivantes (en tenant compte du principe de Curie) :

$$\vec{J}_{q} = -L_{qq} \quad \frac{\vec{grad} T}{T^{2}} - \frac{L_{qi}}{T} \quad \vec{grad} \quad (I - 16)$$

$$\vec{J} = -L_{iq} \quad \frac{\vec{grad} T}{T^{2}} - \frac{L_{ii}}{T} \quad \vec{grad} \quad (\frac{A}{M}) \quad (I - 17)$$

 $\dot{\xi} = -a \frac{A}{T}$ 

Les relations (I - 11) et (I - 12) montrent que  $\frac{{}^{\circ}\alpha\beta}{\rho}$  et  $\frac{A}{\rho}$  sont des fonctions des variables indépendantes s,  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  et  $\xi$  que l'on a le droit de développer au premier ordre en fonction des écarts de ces variables de leur valeur à l'équilibre s<sub>o</sub>,  $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\circ} = 0$ ,  $\xi_{o}$ .

- 19 -

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\rho} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial s}\right)_{0} (s - s_{0}) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \xi}\right)_{0} (\xi - \xi_{0}) + \frac{\sum}{\gamma} \frac{\sum}{\delta} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}}\right)_{0} \varepsilon_{\gamma\delta} (I-19)$$

$$\frac{A}{\rho} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial s}\right)_0 \quad (s - s_0) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right)_0 \quad (\xi - \xi_0) + \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \varepsilon_{\gamma\delta}}\right) \varepsilon_{\gamma\delta} \quad (I-20)$$

La production d'entropie est un infiniment petit du second ordre comme le montre la relation (I - 15). On admet que le processus est isentropique. Avec cette hypothèse, l'équation (I - 18) devient :

$$\dot{\xi} + \frac{1}{\tau} (\xi - \xi_0) = -\frac{1}{\tau} \sum_{\gamma \ \delta} \frac{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \varepsilon_{\gamma \delta}}\right)_0}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right)_0} \quad \varepsilon_{\gamma \delta}$$
(I-21)

Le temps de relaxation  $\tau$  défini par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{a\rho}{T} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_0$$
(I-22)

est bien positif puisque d'après la stabilité de l'équilibre

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right)_{\mathbf{0}} > 0$$

A l'équilibre  $\dot{\xi}$  = 0. En tenant compte des deux équations précédentes (I - 21) et (I - 19), on obtient la relation définissant les constantes élastiques c<sup>o</sup><sub> $\alpha\beta\gamma\delta$ </sub> du cristal à l'équilibre.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sum}{\gamma} \sum_{\delta} \left[ \rho \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right)_{o} - \rho - \frac{\left( \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_{o} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right)_{o}}{\left( \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_{o}} \right] \varepsilon_{\gamma\delta} \quad (I-23)$$

 $= \sum_{\gamma} \sum_{\delta} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{o} \epsilon_{\gamma\delta}$ 

(I-24)

- 20 -

Lorsque l'excitation est sinusoïdale, de fréquence w :

$$\dot{\xi} = i\omega(\xi - \xi_0) \qquad (I - 25)$$

On a alors, en posant

$$\mathbf{e}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\infty} = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}^2 \varepsilon_{\gamma\delta}}\right)_{0} \qquad (\mathbf{I} - \mathbf{26})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} \sum_{\beta} \left[ c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\infty} - (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\infty} - c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{0}) \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right] \epsilon_{\gamma\delta} = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} c_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} (I-27)$$

Il suffit dès lors d'appliquer la relation fondamentale de la dynamique pour déterminer la dispersion des vitesses des ondes acoustiques et leur absorption. Si le vecteur  $\vec{u}$  désigne le déplacement au point  $\vec{r}$ , cette équation s'écrit :

$$\rho \quad \frac{\partial^2 u_{\alpha}}{\partial t^2} = \sum_{\beta} \quad \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} \tag{I-28}$$

On obtient par exemple dans le cas de la propagation d'une onde longitudinale suivant la direction [100]

$$V_{L}[100] = V = V_{0} + \frac{\omega_{\tau}^{2}}{1 + \omega_{\tau}^{2}} (V_{\infty} - V_{0})$$
 (I - 29)

et pour le coefficient d'absorption  $\alpha$ 

$$\frac{\alpha}{\omega} = \frac{2 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{V_{\infty} - V_{o}}{V_{o}^2}$$
(I - 30)

Les variations de V et  $\frac{\alpha}{\omega}$  en fonction de  $\omega\tau$  sont représentées sur les figures 11 et 12.

On peut remarquer que la constante élastique  $c_{44}$  ne dépend dans une telle étude que du terme en  $\frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}}$ , comme pour un cristal ordinaire.



TIGOND 11

Au contraire les constantes élastiques  $c_{11}$  et  $c_{12}$  dépendent en plus des termes  $\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$  et  $\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}$  ce qui correspond parfaitement aux variations représentées sur les figures 5, 6 et 7.

Comme toute théorie phénoménologique, celle-ci présente certains caractères arbitraires ; en particulier les coefficients d'Onsager introduits réclament une interprétation microscopique.

D'autre part, elle donne une importance primordiale à la réaction d'isomérisation G  $\neq$  T, ce qui revient à séparer les molécules en deux "espèces chimiques" différentes. Il n'est pas tenu compte des orientations des molécules et des éventuels mouvements de réorientation entre les diverses positions d'équilibre. Cette hypothèse qui consiste à considérer le cristal comme composé de deux sortes de molécules conduit à leur attribuer à chacune un potentiel chimique ( $\mu_{\rm G}$  ou  $\mu_{\rm T}$ ). En fait, la réaction d'isomérisation est liée à un paramètre mécanique interne (l'angle entre les deux groupements - C - C  $\equiv$  N). La forme gauche et la forme trans sont composées des mêmes atomes. Seule change la géométrie de la molécule et par là son énergie d'interaction avec ses voisines. Cette notion d'énergie d'interaction différente selon la forme gauche ou trans n'apparaît pas nettement dans une étude phénoménologique.

Notre but a été de reprendre cette étude en nous attachant à l'aspect mécanique du problème. Nous avons pour cela utilisé la mécanique statistique. L'existence des réorientations moléculaires nous a conduit à choisir l'ensemble grand - canonique comme ensemble statistique susceptible de représenter convenablement le système. Les raisons de ce choix seront exposées au chapitre suivant.

Nous définirons ensuite toute une série de variables, que nous appellerons variables dynamiques locales, qui représenteront différentes

- 22 -

grandeurs macroscopiques telles que la masse volumique, la quantité de mouvement de l'unité de volume. En suivant l'étude faite par Kirkwood [15] dans le cas des liquides, nous obtiendrons les équations hydrodynamiques locales pour un système présentant des réorientations moléculaires. Nos équations nous conduiront à introduire des "potentiels thermodynamiques" associés aux diverses orientations et nous montrerons que l'expression qui en est donnée au moyen de variables microscopiques permet de retrouver les lois de conservation.

Une analyse détaillée de la fonction de distribution hors d'équilibre nous conduira à envisager la perturbation apportée au système par l'onde acoustique. Nous utiliserons l'expression obtenue de la fonction de distribution au développement du tenseur des contraintes. La dernière partie sera consacrée à l'équation d'évolution des potentiels thermodynamiques.

#### - 23 -

## CHAPITRE - II -

LES VARIABLES DYNAMIQUES LOCALES ET LES EQUATIONS HYDRODYNAMIQUES DU MOUVEMENT

# II - LES VARIABLES DYNAMIQUES LOCALES ET LES EQUATIONS HYDRODYNAMIQUES DU MOUVEMENT

Nous allons établir la loi générale d'évolution d'une grandeur locale. Nous l'appliquerons alors aux diverses variables dynamiques locales que nous aurons précédemment définies, obtenant ainsi les équations hydrodynamiques du mouvement.

# II - CHOIX D'UN ENSEMBLE STATISTIQUE SUSCEPTIBLE DE REPRESENTER

### LE SYSTEME :

ſ

Une première façon de représenter un cristal plastique est de le considérer comme un ensemble de N molécules, dont les centres de gravité sont répartis de façon triplement périodique dans l'espace. Dans l'hypothèse des molécules rigides, chacune jouit de six degrés de liberté : trois de ces degrés correspondent à son mouvement de translation et les trois autres à son mouvement de rotation. En désignant par  $\overrightarrow{q_i}$  les coordonnées généralisées de la molécule i et par  $\overrightarrow{\varsigma_i}$  leurs moments conjugués, le mouvement de cette molécule pourra être convenablement décrit dans un espace de phase  $\gamma_i$  à douze dimensions, produit de l'espace des coordonnées généralisées par l'espace des moments.

$$Y_{i} = Y_{\overrightarrow{q}_{i}} \otimes Y_{\overrightarrow{\zeta_{i}}}$$
(II - 1)

En associant à chaque molécule un repère trirectangle, nous pouvons

repérer une molécule i par les coordonnées  $\overrightarrow{r_i}$  de son centre de gravité  $G_i$ et par les trois angles d'Euler  $\xi_{i1}$ ,  $\xi_{i2}$ ,  $\xi_{i3}$  précisant l'orientation du repère qui lui est lié par rapport à un repère fixe défini dans le cristal. En posant

$$\vec{\xi_i} = (\xi_{i1}, \xi_{i2}, \xi_{i3})$$

nous pouvons écrire

$$\vec{q}_{i} = \vec{r}_{i} \oplus \vec{\xi}_{i}$$

$$(II - \vec{\gamma}_{\vec{q}_{i}} = \vec{\gamma}_{\vec{r}_{i}} \otimes \vec{\gamma}_{\vec{\xi}_{i}}$$

Les moments conjugués de ces coordonnées seront la quantité de mouvement  $\overrightarrow{p_i}$  et le moment cinétique  $\overrightarrow{n_i}$ 

$$\vec{\zeta_{i}} = \vec{p_{i}} \oplus \vec{\eta_{i}}$$

$$\gamma_{\vec{\zeta_{i}}} = \gamma_{\vec{p_{i}}} \otimes \gamma_{\vec{\eta_{i}}}$$
(II - 3)

D'après Gibbs, l'état instantané du système formé par les N molécules pourra être représenté par un point dans un espace de phase global à 12 N dimensions

 $\Gamma = \gamma_{1} \otimes \gamma_{2} \otimes \cdots \otimes \gamma_{N}$  (II - 4)  $\Gamma = \Gamma_{q} \times \Gamma_{\zeta}$ 

où  $\Gamma_{\overrightarrow{q}} = \Upsilon_{\overrightarrow{q_1}} \bigotimes \Upsilon_{\overrightarrow{q_2}} \boxtimes \cdots \otimes \Upsilon_{\overrightarrow{q_N}}$  et  $\Gamma_{\overrightarrow{\zeta}} = \Upsilon_{\overrightarrow{\zeta_1}} \bigotimes \Upsilon_{\overrightarrow{\zeta_2}} \boxtimes \cdots \otimes \Upsilon_{\overrightarrow{\zeta_N}}$ Soit  $f(\overrightarrow{q_1}, \dots, \overrightarrow{q_N}, \overrightarrow{\zeta_1}, \dots, \overrightarrow{\zeta_N}, t)$  la fonction de distribution

dans l'espace de phase F. C'est une fonction des coordonnées généralisées et de leurs moments conjugués, qui dépend explicitement du temps dans le

2)

cas où le système est hors d'équilibre. Elle satisfait à la condition de normalisation :

$$\iint_{\substack{12 \text{ N}}} f(\overrightarrow{q_1}, \dots, \overrightarrow{\zeta_N}, t) \overrightarrow{dq_1} \dots \overrightarrow{d\zeta_N} = 1 \qquad (II - 5)$$

L'évolution temporelle d'une fonction de distribution de nonéquilibre est gouvernée par l'équation de Liouville :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{6} \left( \frac{\partial f}{\partial q_{i\alpha}} - \frac{\partial f}{\partial \zeta_{i\alpha}} - \frac{\partial f}{\partial \zeta_{i\alpha}} - \frac{\partial f}{\partial q_{i\alpha}} \right) = 0 \quad (II - 6)$$

où  $H = H(\overrightarrow{q_1}, \ldots, \overrightarrow{\zeta_N}, t)$  est l'hamiltonien du système.

Cette façon de décrire un cristal plastique conviendrait particulièrement si les molécules avaient un mouvement de rotation libre, ce qui n'est pas le cas. En fait, elles effectuent des oscillations autour de différentes orientations d'équilibre dans le potentiel créé par leurs voisines et peuvent passer de l'une à l'autre lorsque leur énergie est suffisante pour franchir la barrière de potentiel correspondante. Cette propriété caractéristique nous amène à modifier légèrement le modèle précédent et à considérer le mouvement d'une façon plus schématique et plus habituelle dans les études sur les cristaux plastiques.

Caractérisons les diverses orientations d'équilibre possibles  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  ( $\lambda$  : 1  $\rightarrow$  v) par leurs angles d'Euler respectifs  $\Omega_{1}^{\lambda}$ ,  $\Omega_{2}^{\lambda}$ ,  $\Omega_{3}^{\lambda}$  par rapport à un repère fixe lié au cristal. Au lieu de repérer l'orientation instantanée d'une molécule i par les trois angles d'Euler  $\xi_{i1}$ ,  $\xi_{i2}$ ,  $\xi_{i3}$ , on peut le faire en indiquant autour de quelle position d'équilibre elle oscille, ainsi que la rotation effectuée à partir de cette orientation (figure 13)

 $\vec{\xi_i} = \vec{\Omega_i} + R(\vec{\Omega_i} \rightarrow \vec{\xi_i})$ (11 - 7)



La rotation  $\mathcal{R}(\overrightarrow{\Omega_i} \rightarrow \overrightarrow{\xi_i})$  peut être représentée par les trois angles d'Euler  $\alpha_{i1}$ ,  $\alpha_{i2}$ ,  $\alpha_{i3}$  qui précisent l'orientation du repère  $\overrightarrow{G_i z_1 z_2 z_3}$  lié à la molécule par rapport au repère  $\overrightarrow{G_i y_1 y_2 y_3}$  lié à la position d'équilibre. On peut également la représenter par un vecteur dirigé suivant l'axe de rotation et égal en valeur algébrique à l'angle de rotation. Soient  $\theta_{i1}$ ,  $\theta_{i2}$ ,  $\theta_{i3}$  les composantes de ce vecteur  $\overrightarrow{\theta_i}$  sur le repère fixe  $\overrightarrow{Ox_1 x_2 x_3}$  lié au cristal :

 $\overrightarrow{\xi_{i}} = \overrightarrow{\Omega_{i}} + \overrightarrow{\theta_{i}}$ (II - 8)

Nous appellerons configuration un ensemble particulier de valeurs  $\vec{n_1}, \ldots, \vec{n_N}$ , prises parmi les diverses valeurs  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  possibles (on suppose que l'indice  $\lambda$  varie de l à  $\nu$ ). Si nous choisissons les coordonnées  $\theta_{i1}$ ,  $\theta_{i2}$ ,  $\theta_{i3}$  comme coordonnées de rotation, à chacune des configurations c va correspondre un espace de phase  $\Gamma_c$ . Chaque point de l'espace de phase donné  $\Gamma_c$ correspondra à une valeur particulière de la phase du système (valeurs particulières des coordonnées généralisées et des moments conjugués) pour la configuration donnée c. De ce fait, le système ne sera plus représenté par un seul ensemble de points répartis dans un espace de phase unique selon une certaine fonction de distribution, mais plutôt par une collection d'ensembles de points, chaque ensemble correspondant à une configuration donnée et réparti suivant une fonction de distribution  $f(\Gamma_c, t)$ .

La condition de normalisation doit faire intervenir la sommation sur toutes les configurations possibles

$$\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \mathbf{f}(\Gamma_{c}, t) d\Gamma_{c} = 1 \qquad (II - 9)$$

Chacune des fonctions de distribution  $f(\Gamma_c, t)$  évolue dans le temps suivant l'équation de Liouville :

- 28 -

- 29 -

$$\frac{d}{dt} f(\Gamma_{c}, t) = 0 = \frac{\partial f(\Gamma_{c}, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{6} \left( \frac{\partial f(\Gamma_{c}, t)}{\partial q_{i\alpha}} \frac{\partial H(\Gamma_{c}, t)}{\partial \zeta_{i\alpha}} - \frac{\partial f(\Gamma_{c}, t)}{\partial \zeta_{i\alpha}} \frac{\partial H(\Gamma_{c}, t)}{\partial q_{i\alpha}} \right)$$
(II - 10)

 $\begin{array}{l} \mathcal{H}(\Gamma_{c}, t) \text{ est l'hamiltonien du système dans la configuration c.} \\ \overrightarrow{q_{i}} = \overrightarrow{r_{i}} \oplus \overrightarrow{\theta_{i}} \quad \text{et } \overrightarrow{\zeta_{i}} = \overrightarrow{p_{i}} \oplus \overrightarrow{\mu_{i}} \\ \overrightarrow{\mu_{i}}, \text{ moment conjugué de } \theta_{i} \text{ est le moment cinétique de la molécule i, exprimé sur le repère } \overrightarrow{Ox_{1}x_{2}x_{3}} \text{ lié au cristal.} \end{array}$ 

La valeur statistique à l'instant t de toute variable dynamique  $\alpha(\Gamma_c, t)$  (dépendant de la phase, de la configuration, et éventuellement du temps) est donnée par

$$\langle \alpha(t) \rangle = \sum_{c} \int_{c} \alpha(\Gamma_{c}, t) f(\Gamma_{c}, t) d\Gamma_{c}$$
 (II - 11)

## II - GRANDEURS LOCALES ; VARIABLES DYNAMIQUES LOCALES :

Dans les équations de l'hydrodynamique interviennent diverses grandeurs locales ; masse volumique, énergie par unité de volume, etc,... La mécanique statistique les exprime comme les valeurs moyennes de certaines variables dynamiques locales. Nous allons définir ces variables dynamiques.

La probabilité par unité de volume pour que la molécule i soit au point  $\overrightarrow{r_i}$  à l'instant t, quelque soit son orientation est donnée par :

 $\sum_{c} f_{\Gamma_{c}} f(\Gamma_{c}, t) \overrightarrow{dr}_{1} - \overrightarrow{dr}_{i-1} \overrightarrow{dr}_{i+1} - \overrightarrow{dr}_{N} - \overrightarrow{d\mu}_{N} (II - 12)$ 

L'intégration porte sur toutes les coordonnées généralisées, à l'exception des coordonnées du centre de gravité de la molécule i et sur tous les moments. En introduisant la fonction de Dirac, la probabilité précédente peut encore s'écrire au point  $\vec{r}$ :

$$\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \delta(\vec{r}_{i} - \vec{r}) f(\Gamma_{c}, t) d\Gamma_{c} \qquad (II - I3)$$

L'intégration porte maintenant sur toutes les coordonnées généralisées et sur tous les moments conjugués. La fonction de Dirac localise la molécule i exactement au point  $\vec{r}$ . Elle conduit à une description beaucoup plus fine de l'état local que celle donnée par les équations phénoménologiques. Nous pouvons réduire la finesse de notre description en ignorant les variations locales qui se produisent sur des distances inférieures à  $\ell$ . La longueur  $\ell$  sera choisie inférieure à la limite des mesures macroscopiques mais encore suffisamment grande pour qu'un volume  $\ell^3$  contienne en moyenne un grand nombre de molécules. On peut alors définir la probabilité pour que la molécule i soit dans l'unité de volume située au point  $\vec{r}$  comme

$$\sum_{\hat{c}} \int_{\Gamma_{c}} \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r}) f(\Gamma_{c}, t) d\Gamma_{c} \qquad (II - 14)$$

où  $\phi(\vec{r_i} - \vec{r})$  est une fonction approchant la fonction de Dirac, satisfaisant aux remarques précédentes en ce qui concerne la description locale du système. En posant  $\ell = \frac{a}{M}$  où a<sup>3</sup> est le volume du cristal et M un nombre entier, nous pouvons prendre par exemple pour fonction

$$\phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) = \frac{\sin \frac{2\pi(x_{i} - x)}{a(M + \frac{1}{2})}}{a \sin \frac{\pi(x_{i} - x)}{a}} \cdot \frac{\sin \frac{2\pi(y_{i} - y)}{a(M + \frac{1}{2})}}{a \sin \frac{\pi(y_{i} - y)}{a}} \cdot \frac{\sin \frac{2\pi(z_{i} - z)}{a(M + \frac{1}{2})}}{a \sin \frac{\pi(z_{i} - z)}{a}}$$

Le nombre total de molécules par unité de volume au point r s'obtient dès lors en sommant la probabilité précédente sur toutes les molécules du système

$$\langle v(\vec{r},t) \rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r}) f(\Gamma_{c},t) d\Gamma_{c}$$
 (II - 15)

- 30 -

Il apparaît que  $\langle v(\vec{r},t) \rangle$  est la valeur statistique à l'instant t de la variable dynamique locale :

$$v(\mathbf{r}_{c}; \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \phi(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}) \qquad (II - 16)$$

Lorsque l'on étudie les phénomènes de transport par la mécanique statistique, on introduit de la même manière les autres variables dynamiques locales |15 - 19|. Pour la quantité de mouvement de l'unité de volume au point  $\vec{r}$  on aura

$$\overrightarrow{P(r_c; \vec{r})} = \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{p_i} \phi(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r})$$
(II - 17)

Le moment cinétique de l'unité de volume au point  $\vec{r}$ , par rapport au point fixe  $\vec{r_o}$  a pour expression :

$$\overrightarrow{M_{o}(\Gamma_{c};\vec{r})} = \sum_{i=1}^{N} \left[ \overrightarrow{\mu_{i}} + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{p_{i}} \right] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \quad (II - 18)$$

Il se décompose en deux parties : un moment cinétique "externe" et un moment cinétique "interne"

$$\overrightarrow{M_{o}(\Gamma_{c};\vec{r})} = M_{o}^{E}(\Gamma_{c};\vec{r}) + M_{o}^{I}(\Gamma_{c};\vec{r})$$
(II - 19)

où l'on pose par définition, pour le moment cinétique "externe"

L'énergie de l'unité de volume comprend trois termes :

a) l'énergie cinétique de translation

$$\mathbf{E}_{K}^{T}(\mathbf{r}_{c};\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{\mathbf{p}_{i}}|^{2}}{2m} \phi(\vec{\mathbf{r}_{i}} - \vec{\mathbf{r}}) \qquad (II - 2I)$$

b) l'énergie cinétique de rotation. En supposant afin de simplifier l'écriture que les molécules admettent des moments d'inertie égaux :

- 31 -
$$\underset{K}{\overset{R}{\overset{}}}_{c}(\vec{r}_{c};\vec{r}) = \underset{i=1}{\overset{\sum}{\overset{N}{\overset{}}}} \frac{\left|\overrightarrow{\mu_{i}}\right|^{2}}{2I} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$
 (II - 22)

c) l'énergie potentielle d'interaction. Nous supposerons que l'interaction des molécules se fait par paires et qu'elle dépend du temps du fait de la présence d'une onde acoustique

$$\mathbf{V}(\mathbf{\Gamma}_{c};\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{1}{2} \sum_{i\neq j=1}^{\sum N} \mathbf{v}(\vec{\mathbf{r}_{i}},\vec{\mathbf{r}_{j}},\vec{\theta_{i}},\vec{\theta_{j}},\vec{\Omega_{i}},\vec{\Omega_{j}},t) \phi(\vec{\mathbf{r}_{i}}-\vec{\mathbf{r}}) \quad (\mathbf{II}-23)$$

Nous définissons en outre la vitesse moyenne de translation des molécules de l'unité de volume au point  $\vec{r}$ :

$$\overrightarrow{u(\vec{r},t)} = \frac{\langle P(\vec{r},t) \rangle}{\underline{m} \langle v(\vec{r},t) \rangle}$$
(11 - 24)

Il ne s'agit donc pas d'une variable dynamique mais du rapport de la valeur moyenne de la quantité de mouvement de l'unité de volume au point  $\vec{r}$  à la valeur moyenne de la masse volumique en ce point. D'une manière analogue, nous définirons la vitesse angulaire moyenne des molécules autour de leur centre de gravité :

$$\frac{1}{\omega(\vec{r},t)} = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_{i} \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) \right\rangle}{I \langle v(\vec{r},t) \rangle}$$
(II - 25)

Dans certains calculs, nous serons amenés à utiliser des grandeurs partielles relatives aux diverses orientations possibles. Aussi, en plus de ces variables habituelles, introduirons nous dans notre cas des variables dynamiques partielles : ainsi la variable dynamique correspondant au nombre de molécules dans une orientation particulière  $\hat{\Omega}^{\lambda}$ , par unité de volume autour du point  $\hat{r}$  sera donnée par :

- 32 -

$$\mathbf{n}^{\lambda} (\mathbf{r}_{e}; \vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega}_{i}) \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) \qquad (II - 26)$$

 $\begin{cases} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) = 1 & \text{si } \overrightarrow{\Omega_{i}} = \overrightarrow{\Omega}^{\lambda} \text{ dans la configuration c} \\ \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) = 0 & \text{dans le cas contraire} \end{cases}$ 

avec

Remarquons que, pour une orientation  $\overrightarrow{\Omega_i}$  arbitrairement donnée, nous avons la relation

$$\sum_{\lambda=1}^{V} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\alpha_{1}}) = 1 \qquad (II - 27)$$

ce qui entraîne

$$v(\Gamma_{c};\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\nu} n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \qquad (II - 28)$$

D'une manière analogue, on définit pour les autres grandeurs partielles, relatives à une orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  donnée des molécules : la quantité de mouvement,

$$\overrightarrow{P^{\lambda}}(\overrightarrow{r_{c}};\overrightarrow{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \overrightarrow{p_{i}} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \qquad (II - 29)$$

le moment cinétique par rapport au point fixe  $\overrightarrow{r_0}$ 

$$\overrightarrow{M_{o}^{\lambda}(\mathbf{r}_{c};\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^{N} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\alpha_{i}}) \left[\overrightarrow{\mu_{i}} + (\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}} - \overrightarrow{\mathbf{r}_{o}})_{\Lambda}\overrightarrow{\mathbf{p}_{i}}\right] \phi(\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}} - \overrightarrow{\mathbf{r}}) (\mathbf{II} - \mathbf{30})$$

l'énergie cinétique de translation

$$E_{\mathbf{K}}^{\mathbf{T}\lambda}(\mathbf{r}_{\mathbf{c}};\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \frac{\left|\vec{\mathbf{p}_{i}}\right|^{2}}{2m} \phi(\vec{\mathbf{r}_{i}} - \vec{\mathbf{r}}) \qquad (\mathbf{II} - \mathbf{3}\mathbf{I})$$

l'énergie cinétique de rotation

$$\mathbf{E}_{\mathbf{K}}^{\mathbf{R}\lambda}\left(\Gamma_{\mathbf{c}};\vec{\mathbf{r}}\right) = \sum_{\mathbf{i}=1}^{N} \delta_{\lambda}(\vec{\mathbf{n}_{\mathbf{i}}}) \frac{\left|\vec{\mathbf{\mu}_{\mathbf{i}}}\right|^{2}}{2\mathbf{I}} \phi(\vec{\mathbf{r}_{\mathbf{i}}} - \vec{\mathbf{r}}) \qquad (\mathbf{II} - \mathbf{32})$$

- 34 -

l'énergie d'interaction :

$$\mathbf{v}^{\lambda}(\mathbf{r}_{c};\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{1}{2} \sum_{i\neq j=1}^{\sum} \mathbf{v}(\vec{\mathbf{r}_{i}},\vec{\mathbf{r}_{j}},\vec{\theta_{i}},\vec{\theta_{j}},\vec{\Omega_{i}},\vec{\Omega_{j}},t) \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \phi(\vec{\mathbf{r}_{i}},\vec{\mathbf{r}_{j}},\vec{\mathbf{r}_{j}}) (\Pi-33)$$

En posant, pour la vitesse moyenne de translation des molécules dans l'orientation  $\vec{\Delta}^{\lambda}$ 

$$\overrightarrow{\mathbf{u}^{\lambda}(\overrightarrow{\mathbf{r}},\mathbf{t})} = \frac{\langle P^{\lambda}(\overrightarrow{\mathbf{r}},\mathbf{t}) \rangle}{\mathbf{m} \langle \mathbf{n}^{\lambda}(\overrightarrow{\mathbf{r}},\mathbf{t}) \rangle}$$
(II - 34)

on obtient aisement :

$$\overrightarrow{u(\vec{r},t)} = \sum_{\lambda=1}^{\nu} c^{\lambda}(\vec{r},t) \xrightarrow{u^{\lambda}(\vec{r},t)} (II - 35)$$

$$\overrightarrow{ou} c^{\lambda}(\vec{r},t) = \frac{\langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle}{\langle \nu(\vec{r},t) \rangle} \text{ est la fraction molaire au point } \vec{r}, \ \tilde{a} \ 1' \text{ instant } t$$

des molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$ 

### III - LOI GENERALE D'EVOLUTION D'UNE GRANDEUR LOCALE :

Soit une variable dynamique locale dépendant éventuellement du temps  $\alpha(\Gamma_c; \dot{r}, t)$  associée à la grandeur locale  $\langle \alpha(\dot{r}, t) \rangle$ 

$$\langle \alpha(\vec{r},t) \rangle = \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t) d\Gamma_{c}$$
 (II - 36)

Nous nous proposons d'établir sa loi d'évolution temporelle, en faisant apparaître l'influence des réorientations moléculaires. Pour cela dérivons la relation précédente (II - 36) par rapport au temps. Nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha(\vec{r},t) \rangle = \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \left[ \frac{\partial \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} f(\Gamma_{c},t) + \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t) \frac{\partial f(\Gamma_{c},t)}{\partial t} \right] d\Gamma_{c}$$
$$= \left\langle \frac{\partial \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \right\rangle + \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t) \frac{\partial f(\Gamma_{c},t)}{\partial t} d\Gamma_{c} \quad (II - 37)$$

Si nous tenons compte de l'équation de Liouville (II - 10) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha(\vec{r},t) \rangle = \langle \frac{\partial \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} - \tilde{\zeta}_{c} \int_{\Gamma_{c}} \tilde{\zeta}_{i=1}^{N} \left[ \overline{\text{grad}}_{q_{i}} f(\Gamma_{c},t) \cdot \overline{\text{grad}}_{\zeta_{i}} H(\Gamma_{c},t) \right]$$
$$- \overline{\text{grad}}_{\zeta_{i}} f(\Gamma_{c},t) \cdot \overline{\text{grad}}_{q_{i}} H(\Gamma_{c},t) \left[ \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t) d\Gamma_{c} \right] (II - 38)$$

Nous nous proposons d'intégrer le deuxième terme du membre de droite. Pour cela nous supposons que f(r<sub>c</sub>,t) admet les conditions aux limites suivantes :

$$\lim_{|\mathbf{p}_i| \to \infty} \frac{f(\Gamma, t) = 0}{(II - 39)}$$

$$\lim_{\substack{i \neq i \\ \mu_i \neq \infty}} f(\Gamma_i, t) = 0 \qquad (II - 40)$$

En outre nous supposerons que le cristal se répète périodiquement dans l'espace (condition de Born - Von Karmann).

Dans ces conditions, par application du théorème de Green, nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{\partial \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} + \left\langle \sum_{i=1}^{N} \overline{\operatorname{grad}}_{q_{i}} \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t), \overline{\operatorname{grad}}_{\zeta_{i}} H(\Gamma_{c},t) \right\rangle$$
$$- \overline{\operatorname{grad}}_{\zeta_{i}} \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t), \overline{\operatorname{grad}}_{q_{i}} H(\Gamma_{c},t) \right\rangle$$
$$- \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\operatorname{div}}{\theta_{i}} \left[ \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t), f(\Gamma_{c},t), \overline{\mu_{i}} \right] d\Gamma_{c} \quad (\text{II} - 41)$$

On reconnaît dans les deux premiers termes du membre de droite l'expression de la dérivée totale de la variable dynamique  $\alpha(\Gamma_c; \vec{r}, t)$  de sorte que nous écrirons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{d\alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{dt} \right\rangle - \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di_{v} \int_{\theta_{i}} \left[ \alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right] d\Gamma_{c} (II-42)$$

Analysons maintenant le dernier terme et pour cela mettons-le sous la forme

$$-\frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha_{1}}\sum_{\alpha_{2}}\sum_{\alpha_{2}}\sum_{\alpha_{N}=\hat{\alpha}^{1}}\int_{\mathbf{n}}^{\mathbf{d}(\Gamma_{c}-\gamma_{\overrightarrow{\theta_{i}}})}\sum_{\alpha_{i}=\alpha^{1}}\sum_{\alpha_{i}=\alpha^{1}}\int_{\mathbf{n}}^{\alpha(\Gamma_{c};\vec{r},t)}f(\Gamma_{c},t)\overline{\mu_{i}}.\overrightarrow{ds}(\overrightarrow{\phi_{i}}) \quad (II-43)$$

où  $S(\overrightarrow{\Omega_i})$  désigne la surface dans l'espace de phase  $\Gamma_c$  qui entoure le domaine correspondant à l'orientation  $\overrightarrow{\Omega_i}$  tandis que  $\overrightarrow{dS}(\overrightarrow{\Omega_i})$  désigne un vecteur normal à cette surface, de module  $dS(\overrightarrow{\Omega_i})$  et dirigé vers l'extérieur. L'intégrale

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{r}_{c}; \mathbf{x}_{t}; t) & f(\mathbf{r}_{c}, t) \stackrel{\rightarrow}{\mu_{i}} \cdot \overrightarrow{dS}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \\ \mathbf{S}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \end{aligned} (II - 44)$$

correspond à un flux à travers la surface  $S(\overrightarrow{\Omega_i})$  et doit être rattachée à la variation de la variable dynamique  $\alpha(\Gamma_c; \overrightarrow{r}, t)$  due au passage de la molécule i de l'orientation  $\overrightarrow{\Omega_i}$  à une autre.

En effet  $\overrightarrow{\mu_i}$ .  $\overrightarrow{dS}(\overrightarrow{\Omega_i})$  représente le volume où sont contenues les molécules de moment  $\overrightarrow{\mu_i}$  qui vont traverser l'élément de surface  $dS(\overrightarrow{\Omega_i})$  dans l'unité de temps : si le produit scalaire  $\overrightarrow{\mu_i}$ .  $\overrightarrow{dS}(\overrightarrow{\Omega_i})$  est positif, puisque le vecteur  $\overrightarrow{dS}(\overrightarrow{\Omega_i})$  est dirigé vers l'extérieur de la surfact  $S(\overrightarrow{\Omega_i})$ , il s'ensuit que la molécule i quitte l'orientation  $\overrightarrow{\Omega_i}$ . Dans le cas contraire, le produit scalaire étant négatif, la vitesse angulaire de la molécule i l'amène dans l'orientation  $\overrightarrow{\Omega_i}$ . Une valeur positive de l'intégrale sur toute la surface  $S(\overrightarrow{\Omega_i})$  correspond donc un flux total sortant. Nous écrirons donc finalement :

$$\frac{\partial}{\partial t} < \alpha(\vec{r}, t) > = \left\langle \frac{d\alpha(\Gamma_c; \vec{r}, t)}{dt} \right\rangle + \left\langle \frac{d_{réo}\alpha(\Gamma_c; \vec{r}, t)}{dt} \right\rangle \quad (II - 45)$$

Nous pouvons supposer que

$$\int_{\vec{u}_{1}}^{\vec{d}_{1}} \int_{\vec{u}_{1}=\vec{\Omega}^{1}}^{\vec{\Omega}^{v}} \int_{S(\vec{n}_{1})}^{f(\Gamma_{c},t)\vec{\mu}_{1}} \cdot \vec{dS}(\vec{n}_{1}) = 0 \quad (II - 46)$$

ce qui signifie que la somme totale des flux entrant et sortant dans les diverses orientations est nulle. Alors, pour une variable dynamique indépendante de l'orientation des molécules, la loi d'évolution se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \alpha(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{d\alpha(\Gamma_c;\vec{r},t)}{dt} \right\rangle \qquad (II - 47)$$

Nous retrouvons l'équation habituellement employée dans les études statistiques des phénomènes de transport [15].

En résumé, nous venons d'établir la loi d'évolution de toute variable dynamique de notre système et nous avons montré qu'elle comportait un terme supplémentaire provenant des mouvements de réorientations. En effet le

terme  $\frac{d_{réo}a}{dt}$  vient d'abord de la non-nullité de la fonction de distribution sur la surface  $S(\overline{\alpha_i})$  comme le montre l'expression (II - 43). Ceci signifie que la probabilité n'est pas nulle d'avoir des molécules aux sommets des barrières de potentiel séparant les diverses orientations d'équilibre, avec des vitesses angulaires convenablement dirigées pour pouvoir les franchir. Ce terme provient également de la non compensation des flux sortant et entrant pour une orientation donnée. Nous allons appliquer cette loi d'évolution aux variables

- 37 -

dynamiques que nous avons définies au paragraphe précédent de façon à retrouver les lois de conservation des différentes grandeurs locales.

### IV - LES EQUATIONS HYDRODYNAMIQUES DU MOUVEMENT :

### A - EQUATION DE CONSERVATION DE LA MASSE :

Considérons la variable dynamique qui représente le nombre de molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$ , par unité de volume autour du point  $\vec{r}$ :

$$n^{\lambda}(\mathbf{r}_{c};\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r})$$

Par application de la loi d'évolution (II - 41) on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{n}^{\lambda}(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle = - \operatorname{div}_{\vec{\mathbf{r}}} \langle \mathbf{n}_{m} \overrightarrow{P^{\lambda}(\vec{\mathbf{r}},t)} \rangle - \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\theta_{i}} \left[ \mathbf{n}^{\lambda}(\Gamma_{c};r)f(\Gamma_{c},t)\overrightarrow{\mu_{i}} d\Gamma_{c} \right] (\text{II}-48)$$

Le deuxième terme du membre de droite correspond au nombre de molécules passant à une autre orientation par unité de temps.

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{n}^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = -\operatorname{div}_{\vec{r}} \langle \frac{1}{m} \overrightarrow{P^{\lambda}(\vec{r},t)} \rangle + \langle \frac{\operatorname{d}_{r\acute{e}o} \mathbf{n}^{\lambda}(\Gamma_{c};r)}{\operatorname{d}t} \rangle \quad (II - 49)$$

La dérivée barycentrique par rapport au temps est définie comme

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \overrightarrow{u(r,t)} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \qquad (\text{II} - 50)$$

Elle conduit à écrire la relation (II - 49) sous la forme

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{n}^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = - \langle \mathbf{n}^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle \operatorname{div}_{\vec{r}} \vec{u}(\vec{r},t) - \operatorname{div}_{\vec{r}} \vec{J}^{\lambda}(\vec{r},t) + \left\langle \frac{d_{réo} \mathbf{n}^{\lambda}(\Gamma_{c},r)}{dt} \right\rangle (II-51)$$

où  $J^{\lambda}(\vec{r},t) = \langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle [u^{\lambda}(\vec{r},t) - u(\vec{r},t)]$  représente le flux de diffusion des molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  par rapport au mouvement barycentrique.

Il existe certes dans les solides des diffusions moléculaires par l'intermédiaire des lacunes (et plus particulièrement semble-t-il dans les cristaux plastiques). Mais un tel mouvement correspond à une gamme de fréquences totalement différente de celle qui nous intéresse. Ainsi, dans le cas présent, le terme div  $\overrightarrow{J^{\lambda}(\overrightarrow{r},t)}$  pourra-t-il être négligé.

Effectuons la sommation de l'équation (II - 49) sur toutes les orientations possibles. Compte-tenu de la relation (II - 28) :

$$\frac{d}{dt} \langle v(\vec{r},t) \rangle = - \langle v(\vec{r},t) \rangle div \quad u(\vec{r},t) + \sum_{\lambda=1}^{\nu} \langle \frac{d_{reo} n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r})}{dt} \rangle (II - 52)$$

où l'on a également utilisé la relation (II - 35)

$$\overrightarrow{u(\vec{r},t)} = \sum_{\lambda=1}^{V} c^{\lambda}(\vec{r},t) \ \overrightarrow{u^{\lambda}(\vec{r},t)}$$
or 
$$\sum_{\lambda=1}^{V} \langle \frac{d_{\vec{r} \not\in o} n^{\lambda}(\Gamma_{c},\vec{r})}{dt} \rangle = \sum_{\lambda=1}^{V} \sum_{c} \int_{\substack{i=1 \\ \Gamma_{c}}} \sum_{i=1}^{N} div_{\vec{t}} \left( \sum_{j=1}^{N} \delta_{\lambda}(\vec{n}_{j})\phi(\vec{r}_{j}-\vec{r})f(\Gamma_{c},t)\overline{u_{i}} \right) d\Gamma_{c}$$
(II - 53)

En remarquant que :

$$\sum_{\lambda=1}^{\nu} \delta_{\lambda}(\widehat{\alpha}_{j}) = 1$$

nous pouvons écrire :

$$\sum_{\lambda=1}^{\nu} \left\langle \frac{d_{reo}n^{\lambda}(\Gamma_{c}, \dot{r})}{dt} \right\rangle = \sum_{c} \left\{ \sum_{\substack{i=1\\r_{c}}}^{N} di \underbrace{v}_{\theta_{i}} \right\} \left\{ \int_{j=1}^{N} \phi(\overrightarrow{r_{j}}, \dot{r}) f(\Gamma_{c}, t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right\} d\Gamma_{c} = 0 \quad (II - 54)$$

puisque la variable dynamique  $\sum_{j=1}^{N} \phi(\overrightarrow{r_j} - \overrightarrow{r}) = v(\Gamma_c, \overrightarrow{r})$  qui intervient dans l'intègrale ne dépend pas des orientations.

Finalement on obtient

$$\frac{d}{dt} \langle v(\vec{r},t) \rangle = - \langle v(\vec{r},t) \rangle \operatorname{div}_{\vec{r}} u(\vec{r},t) \qquad (II - 55)$$

ou encore

$$\langle \mathbf{v}(\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t}) \rangle \frac{d}{dt} \mathbf{c}^{\lambda}(\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t}) = - \operatorname{div}_{\vec{\mathbf{r}}} \overrightarrow{J^{\lambda}(\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t})} + \left\langle \frac{\operatorname{d}_{r\acute{eo}} n^{\Lambda}(\Gamma_{c},\vec{\mathbf{r}})}{\operatorname{dt}} \right\rangle.$$
 (II - 56)

Nous retrouvons les équations de transport établies par De Groot et Mazur dans le cas d'un système où se produisent des réactions chimiques [20].

### B - EQUATION DE CONSERVATION DE LA QUANTITE DE MOUVEMENT :

La seconde équation de conservation que nous chercherons à rétablir est celle de la quantité de mouvement. Considérons pour cela la variable dynamique

$$\overrightarrow{P(r_c; r)} = \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{p_i} \phi(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r})$$

Elle ne dépend pas des orientations des molécules. Par conséquent il n'y aura pas de terme dû à la réorientation. L'équation de conservation pour une composante a s'obtient comme précédemment en appliquant la relation (II - 41).

$$\frac{d}{dt} P_{\alpha}(\Gamma_{c},\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\overline{p_{i}}}{m} \cdot \overline{\operatorname{grad}}_{r_{i}} P_{\alpha}(\Gamma_{c},\vec{r}) - \sum_{i=1}^{N} \left[ \overline{\operatorname{grad}}_{p_{i}} P_{\alpha}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right] \cdot \overline{\operatorname{grad}}_{r_{i}} V(\Gamma_{c},t) (11-57)$$

En posant par convention

$$(\vec{a} \otimes \vec{b})_{\alpha\beta} = a_{\alpha} b_{\beta}$$
 (II - 58)

et

$$\begin{bmatrix} \operatorname{div}_{\mathbf{x}} (\vec{\mathbf{a}} \otimes \vec{\mathbf{b}}) \end{bmatrix}_{\alpha} = \frac{\lambda}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_{\beta}} (\vec{\mathbf{a}} \otimes \vec{\mathbf{b}})_{\beta\alpha} \qquad (\text{II} - 59)$$

nous pouvons écrire une relation globale pour les trois composantes

$$\frac{d}{dt} \overrightarrow{P(\Gamma_{c}; \vec{r})} = - \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\{ \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{p_{i} \otimes p_{i}}}_{m} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \right\} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{r}_{i}} \nabla(\Gamma_{c}, t) \right] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) (II-60)$$

Nous avone déjà fait l'hypothèse d'une interaction par paires et nous avons écrit :

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}_{e},t) = \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \mathbf{v}(\overrightarrow{\mathbf{r}_{k}}, \overrightarrow{\mathbf{r}_{j}}, \overrightarrow{\theta_{k}}, \overrightarrow{\theta_{j}}; \overrightarrow{\Omega_{k}}, \overrightarrow{\Omega_{j}}, t)$$

il s'ensuit que :

$$\sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} \nabla(\Gamma_{c}, t) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} v(\overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{r_{j}}, \overrightarrow{\theta_{i}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, t) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} v(\overrightarrow{r_{j}}, \overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, \overrightarrow{\theta_{j}}, \overrightarrow{\theta_{i}}, t) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) (\Pi - 61)$$

Après une permutation d'indices dans le deuxième terme du membre de droite, en remarquant que, d'après le principe action-réaction :

$$\overrightarrow{\text{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} v(\overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{r_{j}}, \overrightarrow{\theta_{i}}, \overrightarrow{\theta_{j}}; \overrightarrow{\alpha_{i}}, \overrightarrow{\alpha_{j}}, t) = - \overrightarrow{\text{grad}}_{\overrightarrow{r_{j}}} v(\overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{r_{j}}, \overrightarrow{\theta_{i}}, \overrightarrow{\theta_{j}}; \overrightarrow{\alpha_{i}}, \overrightarrow{\alpha_{j}}, t) \quad (\text{II} - 62)$$

nous obtenons pour l'équation (II - 61)

$$\sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{r_{i}} V(\Gamma_{c}, t) \phi(\overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{r_{i}} v(i, j) \left[ \phi(\overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_{j}}, \overrightarrow{r}) \right] (II - 63)$$

Posons  $\overrightarrow{r_{ij}} = \overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}$ . L'énergie d'interaction entre les molécules i et j n'aura de valeur importante que si elles sont très voisines ( $\overrightarrow{r_{ij}}$  petit). Nous pouvons dès lors écrire la différence  $\phi(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_j} - \overrightarrow{r})$  sous la forme d'un développement

$$\phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_{j}} - \overrightarrow{r}) = \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r} - \overrightarrow{r_{ij}}) = (1 - e^{\overrightarrow{r_{ij}} \cdot \overrightarrow{grad}}) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) + (\overrightarrow{r_{ij}} - \overrightarrow{r_{ij}} - \overrightarrow{r}) + (\overrightarrow{r_{ij}} - \overrightarrow{r_{ij}} - \overrightarrow{r_{ij}} - \overrightarrow{r_{ij}} + (\overrightarrow{r_{ij}} - \overrightarrow{r_{ij}} + \overrightarrow{r_{ij}} + (\overrightarrow{r_{ij}} + \overrightarrow{r_{$$

En introduisant l'opérateur

$$\alpha(\mathbf{x}) = \frac{e^{\mathbf{x}} - 1}{\mathbf{x}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\mathbf{x}^{p}}{(p+1)!}$$

nous pouvons mettre l'équation (II - 63) sous la forme

$$\sum_{i=1}^{N} \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} V(\Gamma_{c},t) \right] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} v(i,j)(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) . (II - 66)$$

- 41 -

$$= \operatorname{div}_{\overrightarrow{r}} \left\{ \frac{1}{2} \quad \underset{i \neq j}{\overset{\text{fi}}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\overset{\text{fi}}{\underset{r \neq j}{\overset{\text{fi}}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\overset{fi}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\overset{fi}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\overset{fi}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\overset{fi}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\underset{r \neq j}{\overset{fi}{\underset{r \neq j}{\underset{r j}{\underset{r j}{\underset{r \neq j}{\underset{r j}{\atopr j}{\underset$$

De ce fait, l'équation (II - 60) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P(\vec{r},t) \rangle = -\operatorname{div}_{\vec{r}} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{p_{i}} \times \overrightarrow{p_{i}}}{m} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \right\rangle + \operatorname{div}_{\vec{r}} \left[ \sigma_{V}(\vec{r},t) \right] \right\rangle (II - 69)$$

En tenant compte de l'équation de conservation du nombre de molécules par unité de volume établie précédemment (II - 55) et de la définition de la vitesse moyenne des molécules mise sous la forme

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} - \overrightarrow{u(\vec{r},t)} \right) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \right\rangle = 0$$

nous obtenons en définitive

$$\mathbf{m} < v(\vec{r},t) > \frac{du(\vec{r},t)}{dt} = div < [\sigma(\vec{r},t)] > \qquad (II - 70)$$

En comparant cette relation avec la relation hydrodynamique macroscopique :  $\rho \frac{\vec{du}}{dt} = div [\sigma]$  (II - 71) on constate que le terme <  $[\sigma(\vec{r},t)]$ > correspond au tenseur des contraintes au point  $\vec{r}$ . Il comprend deux parties : une partie cinétique et une partie potentielle.

$$\langle [\sigma(\vec{r},t)] \rangle = \langle [\sigma_{K}(\vec{r},t)] \rangle + \langle [\sigma_{V}(\vec{r},t)] \rangle$$
 (II - 72)

L'expression de la partie potentielle est donnée dans les relations (II - 67) et (II - 68). La partie cinétique :

$$\left[\alpha_{\mathbf{K}}(\mathbf{r},\mathbf{t})\right] > = \left\langle \sum_{i=1}^{N} - \mathbf{m} \left( \frac{\overrightarrow{\mathbf{p}_{i}}}{\mathbf{m}} - \overrightarrow{\mathbf{u}(\mathbf{r},\mathbf{t})} \right) \bigotimes \left( \frac{\overrightarrow{\mathbf{p}_{i}}}{\mathbf{m}} - \overrightarrow{\mathbf{u}(\mathbf{r},\mathbf{t})} \right) \phi(\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}} - \overrightarrow{\mathbf{r}}) \right\rangle (\text{II}-73)$$

- 42 -

présente une symétrie évidente de sorte que la partie antisymétrique du tenseur des contraintes se résume à la partie antisymétrique du terme dû à l'énergie potentielle. Afin de faciliter par la suite les notations, nous conviendrons de poser, pour un vecteur  $\overrightarrow{A}$  quelconque :

$$A_{1} = A^{23} = -A^{32}$$

$$A_{2} = A^{31} = -A^{13}$$

$$A_{3} = A^{12} = -A^{21}$$
(II - 74)

Nous pouvons ainsi écrire la partie antisymétrique du tenseur des contraintes sous la forme :

$$\langle \sigma^{A\alpha\beta}(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{1}{4} \prod_{i \neq j} \left[ \overrightarrow{r_{ij}}_{\Lambda} \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{r_i}} v(i,j) \right]^{\alpha\beta} \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\text{grad}} \phi(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r}) \right\rangle (II - 75)$$

C - EQUATION DE CONSERVATION DU MOMENT CINETIQUE :

Considérons désormais le moment cinétique global de l'unité de volume située en  $\vec{r}$  par rapport au point  $\vec{r}_{o}$ 

$$\overrightarrow{M_{o}(\Gamma_{c}; \mathbf{r})} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \overrightarrow{\mu_{i}} + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{p_{i}} \right\} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$

De la même manière que précédemment, nous obtenons par application de la relation (II - 41)

$$\frac{d}{dt} \overrightarrow{M_{o}(\Gamma_{c}; \vec{r})} = - \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{\frac{p_{i}}{m}} \otimes \left[ \overrightarrow{\mu_{i}} + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{p_{i}} \right] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \right\}$$
$$- \sum_{i=1}^{N} \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{\theta}_{i}} \nabla(\Gamma_{c}, t) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{r}_{i}} \nabla(\Gamma_{c}, t) \right] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) (\text{II-76})$$

Le deuxième terme du membre de droite peut se décomposer en deux termes :

- 43 -

$$-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{i} v(i,j) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{r_{i}} v(i,j) \right\} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{i} v(j,i) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{r_{i}} v(j,i) \right\} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$

Or le terme  $\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\theta_i}$  v(i,j) représente le moment du couple exercé par la molécule j sur la molécule i, tandis que  $(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_o})_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{r_i}$  v(i,j) correspond au moment par rapport au point  $\overrightarrow{r_o}$  de la force exercée sur la molécule i par la molécule j. Le principe d'égalité entre l'action et la réaction nous permet d'affirmer que

$$\overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{\theta}_{i}} v(i,j) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{r_{i}}} v(i,j)$$

$$= - \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{\theta}_{j}} v(i,j) - (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{r_{j}}} v(i,j)$$

$$(II - 77)$$

Apres une permutation d'indices et en introduisant à nouveau l'opérateur  

$$a(\mathbf{x})$$
, nous obtenons  

$$\frac{\sum_{i=1}^{N} \left[ \overline{\operatorname{grad}}_{\theta_{i}} \mathbb{V}(\Gamma_{c}, t) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overline{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} \mathbb{V}(\Gamma_{c}, t) \right] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) = (II - 78)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \overline{\operatorname{grad}}_{\theta_{i}} \mathbb{V}(i, j) + (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overline{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{r_{i}}} \mathbb{V}(i, j) \right\} (\overrightarrow{r_{ij}}, \overline{\operatorname{grad}}) \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overline{\operatorname{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$

$$= \operatorname{div}_{\overrightarrow{r}} \left[ \pi_{V} (\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}, t) \right] + \operatorname{div}_{\overrightarrow{r}} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overrightarrow{r_{ij}} \cong \left[ (\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overline{\operatorname{grad}} \mathbb{V}(i, j) \right] \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overline{\operatorname{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r})$$

$$(II - 79)$$

où nous avons posé

$$\begin{bmatrix} \pi_{\mathbf{V}}(\mathbf{r}_{c};\vec{\mathbf{r}},t) \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \stackrel{\sum}{i \neq j} \stackrel{\longrightarrow}{\mathbf{r}_{ij}} \bigotimes \stackrel{\longrightarrow}{\text{grad}} \stackrel{\mathbf{v}(i,j)\alpha(\overrightarrow{\mathbf{r}_{ij}},\overrightarrow{\mathbf{grad}})\phi(\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}}-\overrightarrow{\mathbf{r}}) \quad (11 - 80)$$

Nous écrirons donc l'équation du moment cinétique global de l'unité de volume au point  $\vec{r}$ , par rapport au point  $\vec{r}_{o}$  sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \overline{M_{o}(\vec{r},t)} \rangle + div_{\vec{t}} \left\{ \overrightarrow{u(\vec{r},t)} \otimes \langle \overline{M_{o}(\vec{r},t)} \rangle \right\} =$$

$$= div_{\vec{t}} \langle [\pi(\vec{r},t)] \rangle \qquad (II - 81)$$

$$+ div_{\vec{t}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overrightarrow{r_{ij}} \otimes [(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{\text{grad}} v(i,j)] \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\text{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \right\}$$

$$- div_{\vec{t}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} - \overrightarrow{u(\vec{r},t)} \right) \otimes [(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}})_{\Lambda} \overrightarrow{p_{i}}] \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r_{o}}) \right\}$$

Dans la relation précédente nous avons posé

$$\begin{bmatrix} \pi(\Gamma_{c};\vec{r},t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pi_{K}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \pi_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \end{bmatrix} \quad (II - 82)$$

$$\begin{bmatrix} \pi_{K}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \end{bmatrix} = -\sum_{i=1}^{N} \begin{pmatrix} \overrightarrow{p_{i}} & -\overrightarrow{u(\vec{r},t)} \end{pmatrix} \bigotimes \begin{pmatrix} (\overrightarrow{\mu_{i}} - I\omega(\vec{r},t) \end{pmatrix} \quad (II - 83)$$

et

Si l'on s'intéresse maintenant au moment cinétique "externe", égal par définition à

$$\overrightarrow{E}_{M_{o}}(\Gamma_{c};\vec{r}) = (\vec{r} - \vec{r}_{o})_{\Lambda} \overrightarrow{P(\Gamma_{c};\vec{r})}$$

on aboutit à la relation

$$\frac{d}{dt} \stackrel{E}{M_o} (\Gamma_c; \vec{r}) = (\vec{r} - \vec{r_o})_{\Lambda} \frac{d}{dt} \stackrel{\overline{P(\Gamma_c; \vec{r})}}{P(\Gamma_c; \vec{r})}$$
(II - 84)

En écrivant ce moment cinétique "externe" sous la forme d'un tenseur antisymétrique (selon les conventions II - 74) nous obtenons aisément

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \widetilde{M}_{0}^{E\alpha\beta}(\vec{r},t) \rangle = \operatorname{div}_{\vec{r}} \langle \widetilde{L}_{i=1}^{N} - \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} \left[ (\vec{r} - \overrightarrow{r_{0}})_{\Lambda} \overrightarrow{p_{i}} \right]^{\alpha\beta} \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r}) \rangle$$

$$+ \operatorname{div}_{\vec{r}} \langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \overrightarrow{r_{ij}} \left[ (\vec{r} - \overrightarrow{r_{0}})_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{r_{i}}} v(i,j) \right]^{\alpha\beta} \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \vec{r}) \rangle$$

$$- \langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \left[ \overrightarrow{r_{ij}}_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{r_{i}}} v(i,j) \right]^{\alpha\beta} \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \vec{r}) \rangle \quad (\text{II} - 85)$$

On reconnaît dans le dernier terme du membre de droite le double de la partie antisymétrique du tenseur des contraintes. D'autre part :

$$\begin{array}{c} \operatorname{div} \overleftarrow{\operatorname{u}(\vec{r},t)} & M \stackrel{\operatorname{Ea\beta}}{\circ} (\Gamma_{c},\vec{r}) &= \operatorname{div} \overleftarrow{\operatorname{u}(\vec{r},t)} \left[ (\vec{r} - \vec{r}_{o})_{\Lambda} \stackrel{\Sigma}{i=1} \stackrel{N}{\overrightarrow{p_{i}}} \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r}) \right]^{\alpha\beta} \\ & \cong \operatorname{div} \overleftarrow{\operatorname{L}}_{\vec{r}} \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \stackrel{N}{\overrightarrow{\operatorname{u}(\vec{r},t)}} \left[ (\vec{r_{i}} - \vec{r}_{o})_{\Lambda} \stackrel{\overrightarrow{p_{i}}}{\overrightarrow{p_{i}}} \right]^{\alpha\beta} \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r}) \right) \qquad (II - 86)$$

Et par conséquent :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \widetilde{M}_{0}^{E} (\vec{r}, t) \rangle + \operatorname{div}_{\vec{r}} \langle u(\vec{r}, t) \rangle \otimes \widetilde{M}_{0}^{E} (\vec{r}, t) \rangle =$$

$$\operatorname{div}_{\vec{r}} \langle \sum_{i=1}^{N} - \langle \overline{P}_{i}^{i} - u(\vec{r}, t) \rangle \otimes \left[ (\vec{r}_{i} - \vec{r}_{o})_{\Lambda} \overrightarrow{p}_{i} \right] \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) \rangle$$

$$+ \operatorname{div}_{\vec{r}} \langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \overrightarrow{r}_{ij} \otimes \left[ (\vec{r}_{i} - \vec{r}_{o})_{\Lambda} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v(i, j) \right] \alpha(\overrightarrow{r}_{ij}, \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) \rangle$$

$$- 2 \langle \sigma^{A}(\vec{r}, t) \rangle \qquad (II - 87)$$

 $\sigma (\vec{r},t)$  est la forme vectorielle de la partie antisymétrique du tenseur des contraintes  $\langle [\sigma^A(\vec{r},t)] \rangle$ .

- 46 -

L'équation d'évolution du moment cinétique "interne" peut s'obtenir immédiatement en effectuant la différence membre à membre des équations relatives au moment cinétique global et au moment cinétique "externe"

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \overset{I}{\vec{r},t} \right\rangle + \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\langle \overrightarrow{u(\vec{r},t)} \otimes \left\langle \overset{I}{\vec{m}(\vec{r},t)} \right\rangle \right\rangle = \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\langle [\pi(\vec{r},t)] \right\rangle + 2 \left\langle \overset{A}{\sigma} (\vec{r},t) \right\rangle$$
(II - 88)

qui peut aussi s'écrire, d'après la définition de la vitesse angulaire moyenne (II - 25)

$$I < v(\vec{r},t) > \frac{d}{dt} \overrightarrow{\omega(\vec{r},t)} = div < [\pi(\vec{r},t)] > + 2 < \sigma^{\vec{A}}(\vec{r},t) > (II - 89)$$

Nous obtenons le terme supplémentaire div  $\langle [\pi(\vec{r},t)] \rangle$  par  $\vec{r}$ rapport à la relation donnée par De Groot et Mazur |20|. Ceci est uniquement dû au fait que nous n'avons pas, à la différence de ces auteurs, négligé les couples pouvant s'exercer entre les molécules situées dans l'unité de volume au point  $\vec{r}$ .

### D - EQUATION DE CONSERVATION DE L'ENERGIE :

Considérons dans un premier temps l'énergie cinétique de translation des molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  et qui sont situées dans l'unité de volume au point  $\vec{r}$ . La variable dynamique correspondante nous est fournie par la définition (II - 31)

$$E_{\mathbf{K}}^{\mathbf{T}\lambda}(\Gamma_{\mathbf{c}};\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left|\vec{\mathbf{p}_{i}}\right|^{2}}{2\mathbf{m}} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \phi(\vec{\mathbf{r}_{i}}-\vec{\mathbf{r}})$$

La loi d'évolution de cette variable dynamique s'exprime par

- 47 -

$$\frac{d}{dt} \stackrel{T\lambda}{E_{K}} (\Gamma_{c}; \vec{r}) = - div_{\vec{r}} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{p}_{i}|^{2}}{2m} \frac{\vec{p}_{i}}{m} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) \right\}$$
$$- \sum_{i \neq j} \frac{\vec{p}_{i}}{m} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \cdot \left[ \sum_{j \neq i} \frac{\vec{p}_{i}}{\vec{p}_{i}} v(i, j) \right] \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) (II - 90)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la divergence du courant d'énergie cinétique de translation des molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$ . Nous poserons :

$$\begin{array}{c}
\overrightarrow{\mathbf{T}}_{\lambda} \\
\chi_{K} \\
(\Gamma_{c}; \overrightarrow{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\overrightarrow{\mathbf{p}_{i}}|^{2}}{2m} \frac{\overrightarrow{\mathbf{p}_{i}}}{m} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \phi(\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}} - \overrightarrow{\mathbf{r}}) \quad (II - 91)
\end{array}$$

Le deuxième terme a la dimension d'une densité de puissance. Il correspond au travail effectué dans l'unité de temps par les forces d'interaction entre les molécules. Il traduit la transformation en énergie cinétique de l'énergie potentielle des molécules. Posons :

$$W^{T\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = \sum_{i\neq j} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \left[ \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{r_{i}}} v(i,j) \cdot \overrightarrow{\frac{p_{i}}{m}} \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r}) \right] (II - 92)$$

Alors, en valeur statistique moyenne

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \stackrel{T\lambda}{E}_{K} \stackrel{\vec{r}, t}{\vec{r}, t} \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \stackrel{T\lambda}{E}_{K} \stackrel{(\Gamma_{c}; \vec{r})}{F} \right\rangle + \left\langle \stackrel{d}{\underline{reo}}_{k} \stackrel{T\lambda}{E}_{K} \stackrel{(\Gamma_{c}; \vec{r})}{F} \right\rangle =$$

$$(II - 93)$$

On peut mener un calcul en tout point analogue pour l'énergie cinétique de rotation

- 48 -

$$E_{\mathbf{K}}^{\mathbf{R}\lambda}(\Gamma_{\mathbf{c}};\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left|\vec{\mu_{i}}\right|^{2}}{2\mathbf{I}} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r})$$

On obtient pour cette variable dynamique locale une équation semblable à l'équation (II - 90) dans le cas de l'énergie cinétique de translation

$$\frac{d}{dt} \stackrel{R\lambda}{=}_{K} (\Gamma_{c}; \vec{r}) = - \operatorname{div}_{\vec{r}} \chi_{K} (\Gamma_{c}; \vec{r}) + W (\Gamma_{c}; \vec{r}, t) \quad (II - 94)$$

 $\vec{R}_{\lambda}$ où  $\chi_{\vec{K}}$  ( $\vec{\Gamma}_{c}; \vec{r}$ ) n'est autre que le courant d'énergie cinétique de rotation

$$\overrightarrow{\mathbf{R}\lambda}_{\mathbf{K}} (\mathbf{\Gamma}_{\mathbf{c}}; \mathbf{\vec{r}}) = \sum_{i=1}^{N} \delta_{\lambda} (\overrightarrow{\Omega_{i}}) \frac{|\overrightarrow{\mu_{i}}|^{2}}{2I} \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} \phi (\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}} - \mathbf{\vec{r}}) \quad (II - 95)$$

tandis que  $W^{R\lambda}$  ( $\Gamma_c; \dot{r}, t$ ) correspond au travail par unité de temps des couples s'exerçant sur les molécules et traduit la transformation en énergie cinétique de rotation de l'énergie potentielle des molécules.

$$W^{R\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = \sum_{i\neq j} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{\theta_{i}}} v(i,j) \cdot \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) \right] (II-96)$$

Comme la variable dynamique dépend des diverses orientations des molécules, il s'introduit le terme habituel dû à leurs réorientations dans l'équation d'évolution de la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \stackrel{R\lambda}{E_{K}}(\vec{r},t) \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \stackrel{R\lambda}{E_{K}}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right\rangle + \left\langle \frac{d_{r\acute{e}o}}{dt} \stackrel{R\lambda}{E_{K}}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right\rangle \quad (II - 97)$$

$$= - \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\langle \stackrel{R\lambda}{X_{K}}(\vec{r},t) \right\rangle + \left\langle \stackrel{R\lambda}{W^{R\lambda}}(\vec{r},t) \right\rangle$$

$$- \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{\substack{i=1 \\ e \neq i}}^{N} \operatorname{div}_{\vec{e}_{i}} \left\langle \stackrel{R\lambda}{E_{K}}(\Gamma_{c};\vec{r}) f(\Gamma_{c},t) \stackrel{i}{\mu_{i}} \right\rangle d\Gamma_{c} \quad (II - 98)$$

- 49 -

Pour pouvoir écrire l'équation d'évolution de l'énergie totale par unité de volume, il nous faut établir à présent l'équation de conservation de l'énergie potentielle. La façon dont nous envisagerons la perturbation apportée par l'onde acoustique nous conduit à considérer le cas où la variable dynamique dépend explicitement du temps.

$$\mathbf{v}^{\lambda}$$
  $(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) \mathbf{v}(i, j, t) \phi(\vec{r_{i}} - \vec{r})$ 

On trouve finalement en valeur moyenne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{v}^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \langle \frac{\partial \mathbf{v}^{\lambda}}{\partial t}(\vec{r},t) \rangle - \operatorname{div}_{\vec{r}} \langle \vec{\chi}_{1}^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle$$

$$- \langle \mathbf{w}'^{T\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \langle \mathbf{w}'^{R\lambda}(\vec{r},t) \rangle \qquad (II - 99)$$

$$- \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\vec{\theta}_{i}} \left\{ \mathbf{v}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right\} d\Gamma_{c}$$

où l'on a défini le courant d'énergie potentielle :

$$\overrightarrow{\chi_{I}^{\lambda}(\vec{r},t)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) v(i,j,t) \frac{\overrightarrow{P_{i}}}{m} \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) (II - 100)$$

 $W'^{T\lambda}(\Gamma_{C}; \vec{r}, t)$  est la densité d'énergie potentielle se transformant par unité de temps en énergie cinétique de translation

$$W^{T\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \delta_{\lambda}(\vec{\alpha}_{i}) \left[ \frac{\vec{p}_{i}}{m} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} v(i,j) \right] \left[ \phi(\vec{r}_{i}-\vec{r}) + \phi(\vec{r}_{j}-\vec{r}) \right] (II-101)$$

De même  $W'^{R\lambda}(\Gamma_c; \dot{r}, t)$  est la densité d'énergie potentielle se transformant par unité de temps en énergie cinétique de rotation

$$W^{R\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \delta_{\lambda}(\vec{\alpha}_{j}) \left[ \frac{\vec{\mu}_{i}}{1} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{\theta_{i}} v(i,j) \right] \left[ \phi(\vec{r}_{i}-\vec{r}) + \phi(\vec{r}_{j}-\vec{r}) \right] (II-102)$$

- 50 -

Le dernier terme est simplement le terme dû à la réorientation des molécules.

Pour trouver l'équation de l'énergie totale, il suffit de tenir compte des trois contributions précédentes.

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle E^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \langle \frac{\partial V^{\lambda}}{\partial t}(\vec{r},t) \rangle - \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\{ \langle \vec{X}_{K}^{T\lambda}(\vec{r},t) \rangle + \langle \vec{X}_{K}^{R\lambda}(\vec{r},t) \rangle + \langle \vec{X}_{I}^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle \right\}$$

$$+ \left[ \langle W^{T\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \langle W^{T\lambda}(\vec{r},t) \rangle \right] + \left[ \langle W^{R\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \langle W^{R\lambda}(\vec{r},t) \rangle \right]$$

$$- \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\theta_{i}} \left\{ E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t) \overline{\mu_{i}} \right\} d\Gamma_{c} \quad (II - 103)$$

L'existence des deux termes  $[\langle W^{T\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \langle W'^{T\lambda}(\vec{r},t) \rangle]$  et  $[\langle W^{R\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \langle W'^{R\lambda}(\vec{r},t) \rangle]$  montre qu'il n'y a pas une compensation exacte des transformations d'énergie cinétique en énergie potentielle d'interaction et vice-versa. Nous allons montrer que chacun de ces termes peut se mettre sous la forme de la divergence d'un vecteur courant. En effet :

$$W^{T\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - W^{T\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \delta_{\lambda}(\widehat{\Omega_{i}}) \overrightarrow{\text{grad}}_{r_{i}} v(i,j). \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} \left[\phi(\overrightarrow{r_{i}}-\overrightarrow{r})-\phi(\overrightarrow{r_{j}}-\overrightarrow{r})\right]$$

$$(II - 104)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \overrightarrow{\text{grad}} v(i,j) \cdot \frac{P_{i}}{m}(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\text{grad}}) \alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \overrightarrow{\text{grad}}) \phi(\overrightarrow{r_{i}}, \overrightarrow{r}) \quad (\text{II-105})$$

$$= - \operatorname{div}_{\vec{r}} \chi (\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}, t) \quad (\text{II} - 106)$$

où nous avons posé :

$$\overrightarrow{\mathbf{T}\lambda}_{\mathbf{V}}(\mathbf{\Gamma}_{c};\vec{\mathbf{r}},t) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\sum} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\alpha_{i}}) \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}}} v(i,j) \cdot \overrightarrow{\frac{p_{i}}{m}} \right] \overrightarrow{\mathbf{r}_{ij}} \alpha(\overrightarrow{\mathbf{r}_{ij}}, \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \phi(\overrightarrow{\mathbf{r}_{i}}, \overrightarrow{\mathbf{r}})$$

$$(11 - 107)$$

- 51 -

- 52 -

De la même manière :

$$W^{R\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - W'^{R\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -\operatorname{div}_{\vec{r}} X (\Gamma_{c};\vec{r},t) \qquad (II - 108)$$

avec :

$$\overrightarrow{R\lambda}_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \delta_{\lambda}(\overrightarrow{\Omega_{i}}) \left[\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\theta_{i}} v(i,j) \cdot \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1}\right] r_{ij} \alpha(\overrightarrow{r_{ij}},\overrightarrow{\operatorname{grad}})\phi(\overrightarrow{r_{i}},\overrightarrow{r})$$
(II - 109)

Si l'on pose maintenant :

$$\overrightarrow{x^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)} = \overrightarrow{X}_{K}(\Gamma_{c};\vec{r}) + \overrightarrow{X}_{K}(\Gamma_{c};\vec{r}) + \overrightarrow{X^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)} + \overrightarrow{X}_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t) + \overrightarrow{X}_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t) + \overrightarrow{X}_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t) + \overrightarrow{X}_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t) + \overrightarrow{X}_{V}(\Gamma_{c};\vec{r},t)$$
(II - 110)

nous obtenons finalement l'équation qui exprime la conservation de l'énergie du système :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle E^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{\partial V^{\lambda}}{\partial t}(\vec{r},t) \right\rangle - \operatorname{div}_{\vec{t}} \left\langle \overline{\chi^{\lambda}(\vec{r},t)} \right\rangle$$
$$- \sum_{c} \int_{\substack{i=1 \\ \Gamma_{c}}} \frac{\int_{\theta_{i}}^{N} \operatorname{div}_{\theta_{i}}}{\theta_{i}} \left\langle E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t)\overline{\mu_{i}} \right\rangle d\Gamma_{c} \qquad (II - III)$$

Le bilan de la variation d'énergie peut s'établir de la façon suivante :

Le terme  $\langle \frac{\partial V^{\lambda}}{\partial t} (\vec{r}, t) \rangle$  apparaît comme un terme de source. Il correspond à l'apport d'énergie fait au système à partir de l'extérieur. Dans le cas qui nous intéresse il représente l'énergie que l'on doit fournir au système pour propager une onde acoustique.

 $\vec{x}^{\lambda}(\vec{r},t)$  est simplement un courant d'énergie entrant dans l'unité de volume.

Le dernier correspond à la variation d'énergie issue de la réorientation

des molécules. Nous reviendrons sur ce terme un peu plus loin. Pour le moment reprenons l'expression (II - 104) du bilan des transformations d'énergie cinétique de translation en énergie potentielle d'interaction et inversement :

$$W^{T\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - W^{T\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \delta_{\lambda}(\widehat{\Omega_{i}}) \ \overrightarrow{\text{grad}}_{r_{i}} v(i,j) \cdot \frac{P_{i}}{m} \left[ \phi(\overrightarrow{r_{i}} - \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_{j}} - \overrightarrow{r}) \right]$$

La différence  $\phi(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_j} - \overrightarrow{r})$  est nulle si les molécules i et j sont toutes deux intérieures ou toutes deux extérieures à l'unité de volume au point r : il y a alors compensation. Mais cette différence prend la valeur l si l'une de ces molécules est située à l'intérieur et l'autre à l'extérieur de cette unité de volume. La contribution de ces deux molécules i et j au flux du courant d'énergie  $\overrightarrow{X_{V}^{T\lambda}(\Gamma_{c};\overrightarrow{r},t)}$  est alors égale à la moitié du travail par unité de temps

$$\frac{\overline{p_i}}{m} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \quad v(i,j)$$

de la force exercée par la molécule j sur la molécule i. Un accroissement de l'énergie cinétique de la molécule i correspondra à une partie de la diminution éventuelle de l'énergie d'interaction des molécules i et j. Il y a là un mécanisme élémentaire de transport d'énergie par interaction mutuelle.

Revenons maintenant à l'équation (II - 111). Si nous convenons de définir, pour chaque orientation  $\hat{\Omega}^{\lambda}$  un "potentiel thermodyna-

mique" par la relation e" par la relation N  $\mu^{\lambda}(\vec{r},t) = -\frac{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{c} \operatorname{div}_{\theta_{i}}}{\sum_{c} \int_{\Gamma} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\theta_{i}}} \left\{ e^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right\} d\Gamma_{c}$ 

- 53 -

la loi d'évolution de l'énergie par unité de volume des molécules dans l'orientation  $\hat{\Omega}^{\lambda}$  devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle E^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{\partial V^{\lambda}(\vec{r},t)}{\partial t} - \operatorname{div}_{\vec{r}} \langle X^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle + \mu^{\lambda}(\vec{r},t) \left\langle \frac{\operatorname{d}_{r\acute{e}o} n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r})}{\operatorname{d}t} \right\rangle (\text{II-113})$$

On retrouve l'équation hydrodynamique habituelle.

En outre, en sommant sur toutes les orientations, compte-tenu du fait que

$$\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di \underbrace{\Psi}_{\theta_{i}} \left\{ \left[ \sum_{\lambda=1}^{N} E^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) \right] f(\Gamma_{c}, t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right\} d\Gamma_{c} = 0 \quad (II - II4)$$

puisque la variable dynamique est indépendante des orientations, on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{E}(\vec{r},t) \rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial t} (\vec{r},t) \right\rangle - \operatorname{div}_{\vec{r}} \left\langle \chi(\vec{r},t) \right\rangle$$
(II - 115)

Ce qui est bien l'équation habituelle de conservation de l'énergie.

# E - EQUATION DE L'ENERGIE INTERNE ; EXPRESSION DU FLUX DE CHALEUR :

Afin de trouver une expression microscopique du flux de chaleur, nous allons établir d'abord la loi d'évolution de l'énergie interne. Il nous faut pour cela définir la variable dynamique locale qui lui correspond.

Nous pouvons, d'une manière analogue à celle de De Groot et Mazur |20| séparer l'énergie totale par unité de masse en trois termes : a- l'énergie cinétique macroscopique de translation égale à

 $\frac{1}{2} | \overrightarrow{u(\overrightarrow{r},t)} |^2$ 

b- l'énergie cinétique macroscopique de rotation qui vaut

$$\frac{1}{2m} |\omega(\vec{r},t)|^2$$

c- l'énergie interne.

Nous conviendrons dès lors de définir l'énergie interne par unité de volume par la relation :

$$U(\vec{r},t) = \left\langle \mathbf{E}_{\mathbf{K}}^{\mathbf{T}}(\mathbf{r},t) \right\rangle + \left\langle \mathbf{E}_{\mathbf{K}}^{\mathbf{R}}(\vec{r},t) \right\rangle + \langle \mathbf{V}(\vec{r},t) \rangle - \frac{1}{2} \mathbf{m} \langle \mathbf{v}(\vec{r},t) \rangle |\vec{u}(\vec{r},t)|^{2}$$
  
$$- \frac{1}{2} \mathbf{I} \langle \mathbf{v}(\vec{r},t) \rangle |\omega(\vec{r},t)|^{2} \qquad (II - II6)$$

Nous chercherons ensuite à exprimer l'équation d'évolution de l'énergie interne rapportée à une molécule :

$$\langle v(\vec{r},t) \rangle \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\mathcal{U}(\vec{r},t)}{\langle v(\vec{r},t) \rangle} \right\} = \frac{d}{dt} \langle E(\vec{r},t) \rangle - m \langle v(\vec{r},t) \rangle \overline{u(\vec{r},t)} \cdot \frac{d}{u(\vec{r},t)} \cdot \frac{d}{dt}$$
(II - 117)  
-  $I \langle v(\vec{r},t) \rangle \overline{w(\vec{r},t)} \cdot \frac{d}{dt} \cdot \frac{d}{dt} - \frac{\langle E(\vec{r},t) \rangle}{\langle v(\vec{r},t) \rangle} \cdot \frac{d}{dt} \cdot \frac{\langle v(\vec{r},t) \rangle}{dt}$ 

Ce qui s'écrit encore en utilisant les équations (II - 52), (II - 70), (II - 89)

$$\langle v(\vec{r},t) \rangle \frac{d}{dt} \frac{\mathcal{U}(\vec{r},t)}{\langle v(\vec{r},t) \rangle} = \langle \frac{\partial V}{\partial t} (\vec{r},t) \rangle - div_{\vec{r}} \left\{ \langle \overline{\chi(\vec{r},t)} \rangle - \langle E(\vec{r},t) \rangle \cdot \overline{u(\vec{r},t)} \right\}$$

$$- \overrightarrow{u(\vec{r},t)} \cdot div_{\vec{r}} \langle [\sigma(\vec{r},t)] \rangle - \overrightarrow{\omega(\vec{r},t)} \cdot \left[ div_{\vec{r}} \langle [\pi(\vec{r},t)] \rangle + 2 \langle \overline{\sigma^{A}(\vec{r},t)} \right]$$

$$(II - 118)$$

En introduisant les déformations  $\varepsilon^{\alpha\beta}(\vec{r},t)$  par

$$\frac{d}{dt} \epsilon^{\alpha\beta}(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial u_{\alpha}(\vec{r},t)}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}(\vec{r},t)}{\partial x_{\alpha}} \right] \quad (II - 119)$$

- 55 -

et en décomposant< $[\sigma(r,t)]$ > en ses parties symétrique et antisymétrique, on obtient facilement :

$$\langle v(\vec{r},t) \rangle \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\mathcal{U}(\vec{r},t)}{\langle v(\vec{r},t) \rangle} \right\} = \frac{\partial V}{\partial t} (\vec{r},t) - div_{\vec{r}} \left\{ \frac{\mathcal{U}(\vec{r},t)}{\mathcal{U}_{u}(\vec{r},t)} + \langle [\sigma(\vec{r},t)] \rangle \cdot \vec{u}(\vec{r},t) \right\}$$

$$+ \langle [\pi(\vec{r},t)] \rangle \overrightarrow{w(\vec{r},t)} \right\} + \sum_{\alpha \beta} \langle \sigma^{S\alpha\beta}(\vec{r},t) \rangle \frac{d\varepsilon^{\alpha\beta}(\vec{r},t)}{dt} \quad (II - 120)$$

$$- 2\langle [\sigma^{A}(\vec{r},t)] \rangle [\overrightarrow{w(\vec{r},t)} - \frac{1}{2} \overrightarrow{rot} \overrightarrow{u(\vec{r},t)}] + \langle [\pi(\vec{r},t)] \rangle \cdot \overrightarrow{grad} \overrightarrow{w(\vec{r},t)}$$

On a introduit dans l'expression précédente le courant d'énergie interne transportée par conduction.

$$\overrightarrow{J_{u}(\vec{r},t)} = \langle \chi(\vec{r},t) \rangle - \langle E(\vec{r},t) \rangle \overrightarrow{u(\vec{r},t)}$$
(II - 121)

Nous sommes amenés à définir ainsi le courant de chaleur

$$\overrightarrow{J_{Q}(\vec{r},t)} = \overrightarrow{J_{u}(\vec{r},t)} + \langle [\sigma(\vec{r},t)] \rangle \overrightarrow{u(\vec{r},t)} + \langle [\pi(\vec{r},t)] \rangle \overrightarrow{\omega(\vec{r},t)}$$
(II-122)

tandis que le terme

$$<|\pi(\vec{r},t)>$$
 .  $\vec{grad} \omega(\vec{r},t)$ 

représente le travail des couples intermoléculaires.

Quand le système est à l'équilibre, nous avons l'égalité :

$$\vec{u}(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \overrightarrow{rot} \overrightarrow{u(\vec{r},t)}$$
 (II - 123)

Cette équation de l'énergie interne est à rapprocher de celle obtenue par De Groot et Mazur 20 dans leur théorie phénoménologique. Ils écrivent

$$\rho \frac{du}{dt} = -\pi^{S} : (\overrightarrow{\text{grad } v})^{S} - \pi^{a} \cdot (\overrightarrow{\text{rot } v} - 2\vec{\omega}) - \operatorname{div} \overrightarrow{J_{q}} (\text{II-124})$$

avec \* : partie symétrique du tenseur des contraintes

 $\pi^a$ : partie antisymétrique du tenseur des contraintes

vitesse moyenne du fluide
 vitesse angulaire moyenne des molécules
 vitesse angulaire de chaleur
 vecteur courant de chaleur
 émergie interne de l'unité de masse

Notre relation présente par rapport à la leur le terme supplémentaire  $\langle |\mathbf{r}(\mathbf{r}, \mathbf{t})| \rangle$ . grad  $\omega(\mathbf{r}, \mathbf{t})$  qui provient des couples intermoléculaires que nous n'avons pas négligé, contrairement à eux. En élasticité classique on admet que la densité de couples par unité de volume est nulle. Par contre, dans le cas de cristaux plastiques on ne peut faire cette hypothèse, ces couples intermoléculaires étant responsables de la réorientation des molécules, propriété caractéristique de ces cristaux.

Le terme  $\langle \frac{\partial V}{\partial t} \rangle$  est dû au non-équilibre du système et il traduit l'énergie apportée par unité de temps par l'onde ultrasonore. - 57 -

## CHAPITRE - III -

LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION HORS D'EQUILIBRE

### III - LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION HORS D'EQUILIBRE

Les équations que nous avons établies jusqu'à présent sont très générales. Nous allons maintenant aborder véritablement le problème de la propagation d'une onde ultrasonore dans un cristal plastique. La présence d'une telle onde dans le cristal a été prise en compte en supposant simplement que l'énergie d'interaction de deux molécules dépendait explicitement du temps. De ce fait, la fonction de distribution en dépendait également de façon explicite et devenait une fonction de nonéquilibre. Afin de pouvoir poursuivre notre étude, nous sommes amenés à calculer les moyennes statistiques introduites précédemment, en tout point  $\vec{r}$  du cristal et à l'instant t quelconque. Ceci nécessite de connaître l'expression de la fonction de distribution. La recherche de cette fonction (hors d'équilibre) nous conduira à examiner plus en détail la propagation d'une onde acoustique, particulièrement à l'échelle moléculaire.

# I - INFLUENCE DE L'INDISCERNABILITE DES MOLECULES ET DE LEUR SYMETRIE :

La probabilité d'avoir une molécule au point  $\overrightarrow{r_1}$ , ayant effectué une rotation  $\overrightarrow{\theta_1}$  à partir de l'orientation d'équilibre  $\overrightarrow{\Omega_1}$  ( $\overrightarrow{\Omega_1}$  étant une valeur particulière des diverses orientations possibles pour une molécule  $\overrightarrow{\Omega}^1, \ldots, \overrightarrow{\Omega}^L$ ), une autre molécule au point  $\overrightarrow{r_2}$ , ayant effectué une rotation  $\overrightarrow{\theta_2}$  à partir de  $\overrightarrow{\Omega_2}, \ldots$  une molécule en  $\overrightarrow{r_g}$  écartée de  $\overrightarrow{\theta_g}$  à partir de  $\overrightarrow{\Omega_g}$ , avec les moments respectifs  $\overrightarrow{p_1}$ ,  $\overrightarrow{\mu_1}$ ,...  $\overrightarrow{p_g}$ ,  $\overrightarrow{\mu_g}$ , s'obtient en sommant sur tous les états possibles et discernables du système, compatibles avec ces hypothèses.

$$\mathbf{f}^{\mathbf{g}}(\overrightarrow{\mathbf{r}_{1}}\cdots\overrightarrow{\mathbf{p}_{g}}, \overrightarrow{\theta_{1}}\cdots\overrightarrow{\mu_{g}}; \overrightarrow{\alpha_{1}}\cdots\overrightarrow{\alpha_{g}}, t) = \sum_{\overrightarrow{\alpha}_{g+1}}^{\widetilde{\boldsymbol{\Gamma}}} \cdots \sum_{\overrightarrow{\alpha}_{N}}^{\widetilde{\boldsymbol{\Gamma}}} \int_{\mathbf{f}} f(\Gamma, t) \overrightarrow{d\zeta} \cdots \overrightarrow{d\zeta} \cdot \overrightarrow{dq} \cdots \overrightarrow{dq}$$

$$(III - 1)$$

on rappelle que  $\overrightarrow{q_i} = \overrightarrow{r_i} + \overrightarrow{\theta_i}$ .

ave

Le signe ( ) qui apparaît dans cette expression indique que l'on doit sommer sur des orientations conduisant à des états effectivement discernables du système. Nous pouvons dans la relation précédente, faire apparaître la fonction de partition Z(t) en écrivant :

$$\mathbf{f}^{\mathbf{g}}(\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}\cdots\overrightarrow{\boldsymbol{\zeta}_{\mathbf{g}}};\overrightarrow{\alpha_{1}}\cdots\overrightarrow{\alpha_{\mathbf{g}}},t) = \frac{1}{Z(t)} \underbrace{\overbrace{\mathbf{z}}}_{\alpha_{\mathbf{g}}+1} \underbrace{\overbrace{\mathbf{z}}}_{\alpha_{\mathbf{N}}} \int g(\Gamma,t) \ \overrightarrow{\mathbf{d\zeta}}\cdots\overrightarrow{\mathbf{d\zeta}} \cdot \cdot \cdot \overrightarrow{\mathbf{d\zeta}} \cdot \cdot \cdot \overrightarrow{\mathbf{dq}} \cdots \overrightarrow{\mathbf{dq}}$$

$$\mathbf{g}(\Gamma,t) \ \overrightarrow{\mathbf{d\zeta}} \cdot \cdot \cdot \overrightarrow{\mathbf{d\zeta}}$$

$$(III - 2)$$

$$(III - 3)$$

Nous avons considéré depuis le début un cristal composé de molécules d'une seule espèce chimique. Elles sont donc toutes identiques. Il s'ensuit que l'on doit compter pour un seul état du système, deux états se déduisant l'un de l'autre par la permutation des coordonnées de position de deux ou plusieurs molécules de même orientation.

La symétrie de la molécule intervient également : deux orientations d'une même molécule  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  et  $\vec{\Omega}^{\eta}$  qui se déduisent l'une de l'autre par l'une des opérations du groupe de symétrie de rotation de la molécule doivent être considérées comme conduisant à un même état du système. Imaginons par exemple le cas d'une molécule de symétrie tétraèdrique qui

- 59 -







- 60 -

- FIGURE -14-

serait située dans un cube : les orientations ACB'D' et A'C'BD sont discernables mais celle obtenue par rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  autour de CC' qui amène B' en A, A en D' et D' en B' ne peut être distinguée de la lère et conduit donc à un même état du système.

Ces considérations nous conduisent à remplacer la somme  $\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} par$  une somme sur les diverses valeurs possibles du nombre de molécules dans chacune des orientations discernables. Supposons pour la suite des calculs qu'il y ait d orientations discernables. Pour un ensemble particulier de valeurs  $N^1, \ldots, N^d$ , si parmi les g molécules choisies il s'en trouve déjà h<sup>1</sup> dans l'orientation  $\Omega^1, \ldots, h^d$  dans l'orientation  $\Omega^d$ , l'intégration sur les coordonnées de position nous fait retrouver le même état un nombre de fois égal à  $(N^1-h^1)!(N^2-h^2)! \ldots (N^d-h^d)!$  et nous écrirons :

$$f_{h}^{g} (\overrightarrow{q_{1}} \cdots \overrightarrow{\zeta_{g}}; \overrightarrow{\Omega_{1}} \cdots \overrightarrow{\Omega_{g}}, t) = \frac{1}{Z(t)} \sum_{N^{1} > h^{1}} \cdots \sum_{N^{d} > h^{d}} \int \frac{\underset{N^{1} \cdots N^{d}}{\overset{N^{1} \cdots N^{d}}{(N^{1} - h^{1})! \cdots (N^{d} - h^{d})!}}{(N^{1} - h^{1})! \cdots (N^{d} - h^{d})!}$$

$$x \ \overrightarrow{d\zeta}_{g+1} \cdots \overrightarrow{d\zeta}_{N} \ \overrightarrow{dq}_{g+1} \cdots \overrightarrow{dq}_{N} \quad (III - 4)$$

$$avec \ Z(t) = \sum_{N^{1} > 0} \cdots \sum_{N^{d} > 0} \int \frac{\underset{N^{1} \cdots N^{d}}{\overset{N^{1} \cdots N^{d}}{(N^{1} + \cdots + N^{d})!}}{(III - 5)}$$

Les valeurs N<sup>1</sup>,...,N<sup>d</sup> sont liées par la relation :  $\sum_{\lambda=1}^{\lambda} N^{\lambda} = N = cte$ 

Dans ces expressions, les intégrales doivent être calculées en choisissant arbitrairement la configuration qui correspond à chaque ensemble de valeurs  $N^1, \ldots N^d$ . Toutes les configurations compatibles avec les valeurs  $N^1, \ldots N^d$  (et avec les orientations  $\overrightarrow{\Omega_1}, \ldots, \overrightarrow{\Omega_g}$  pour les molécules

- 61 -

(111 - 6)

l à g) sont équivalentes par suite de l'intégration des coordonnées de position sur tout le cristal.

#### II - LA FONCTION DE DISTRIBUTION D'EQUILIBRE :

En l'absence d'onde acoustique, le cristal est en équilibre et nous pouvons définir un certain nombre de variables d'état thermodynamiques. Ces variables d'état auront des valeurs uniformes en tout point du cristal. Pour un ensemble statistique grand canonique comme celui que nous avons choisi pour décrire notre système, ces variables seront :

) la température T

2) les paramètres de la maille cristalline (avec, dans le cas éventuel où il y a plusieurs molécules par maille, les coordonnées numériques des molécules dans la maille)

3) les potentiels thermodynamiques  $\mu_e^{\lambda}$  (à l'équilibre) que nous avons convenu d'associer à chacune des orientations (comme nous ne considérons plus que les orientations distinctes, ces potentiels thermodynamiques seront au nombre de d).

Dans ces conditions, la fonction de distribution de N molécules dans un espace de phase relatif à un système composé de N<sup>1</sup> molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^1, \ldots, N^d$  dans l'orientation  $\vec{\Omega}^d$  a pour expression : |21|  $f_e(\Gamma) = \frac{1}{\Xi} \frac{e^{-\beta_{\lambda} = I} N^{\lambda} \mu_e^{\lambda}}{N^1 ! \cdots N^d !} e^{-\beta_i \sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \frac{|\vec{\mu}_i|^2}{2I}}{e^{-\beta_i \sum_{i=1}^{N} v^e(i,j)}} e^{-\beta_i \sum_{i>j=1}^{N} v^e(i,j)}$  (III - 7)

où  $\beta = \frac{1}{kT_e}$  et  $\Xi$  est la fonction de partition à l'équilibre

$$\Xi = \frac{\sum_{N} \sum_{i>0} \frac{-\beta_{\lambda=1} \sum_{i=1}^{d} N^{\lambda} \mu_{e}^{\lambda}}{N^{1} \cdots N^{d}!} \int e^{-\beta_{i=1} \sum_{i=1}^{N} \frac{|\overrightarrow{p_{i}}|^{2}}{2m} + \frac{|\overrightarrow{\mu_{i}}|^{2}}{2I}} e^{-\beta_{i>j=1} \sum_{i=1}^{N} v^{e}(i,j)} d\Gamma (III-8)$$

Par conséquent, la fonction de distribution d'équilibre de g molécules  $(g = \sum_{\lambda=1}^{d} h^{\lambda})$ , les  $h^{1}$  premières étant dans l'orientation  $\vec{\Omega}^{1}, \dots,$  les h<sup>d</sup> dernières dans l'orientation  $\vec{\Omega}^d$  se met sous la forme :

$$fe_{h^{1}..h^{d}}^{g}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}}) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N^{1} > h^{1}} \sum_{N^{d} > h^{d}} \frac{e^{-\beta_{\lambda} = 1} N^{\lambda} \mu_{e}^{\lambda}}{(N^{1} - h^{1})! \dots (N^{d} - h^{d})!} \int e^{-\beta_{1} = 1} \frac{|\overrightarrow{p_{1}}|^{2}}{2m}$$

$$x e^{-\beta} \sum_{i=1}^{N} \frac{|\overrightarrow{\mu_{i}}|^{2}}{2I} e^{-\beta} \sum_{i>j=1}^{\sum} v^{e}(i,j) \xrightarrow{dq}_{g+1} \cdots \overrightarrow{dq}_{N} \overrightarrow{dz}_{g+1} \cdots \overrightarrow{dz}_{N} \quad (III - 9)$$

Une fonction de distribution particulièrement importante est celle qui correspond au cas où g = 1 c'est-à-dire la fonction de distribution à une molécule dans une orientation donnée. Elle permet d'exprimer la valeur moyenne du nombre de molécules dans cette orientation par unité de volume. Considérons, en effet, la valeur moyenne du nombre total de molécules dans 1'orientation  $\overline{\Omega}^{\lambda}$ .

$$\langle N^{\lambda} \rangle_{e} = \sum_{\substack{N^{1} > 0 \ N^{d} > 0}} \sum_{\substack{N^{\lambda} \neq 0 \ N^{\lambda} \neq 0}} N^{\lambda} fe(\Gamma) d\Gamma = \int_{h^{\lambda}=1}^{h^{\lambda}} (\overrightarrow{q_{1}}, \overrightarrow{\zeta_{1}}) \overrightarrow{dq_{1}} \overrightarrow{d\zeta_{1}}$$
(III - 10)

$$\langle N^{\lambda} \rangle_{e} = \int \vec{dr}_{1} \langle n^{\lambda}(\vec{r}_{1}) \rangle_{e} \qquad (III - 11)$$

$$\text{vec} \quad \langle n^{\lambda}(\vec{r}_{1}) \rangle_{e} = \int \vec{f} e^{1}_{h^{\lambda} = 1} (\vec{q}_{1}, \vec{\zeta}_{1}) \vec{d\theta}_{\mu} \vec{d\zeta}_{1} \qquad (III - 12)$$

avec

#### III LA PROPAGATION D'UNE ONDE ULTRASONORE :

Lorsque l'on désire soumettre un cristal à une onde acoustique, on place une face de ce cristal en contact avec une source vibrante. Cette source vibrante (appelée transducteur) est généralement constituée par un élément piézoélectrique (quartz ou titanate de baryum) convenablement

- 63 -

(III - 12)

taillé pour effectuer des oscillations de l'ordre du mégahertz lorsqu'une impulsion de potentiel est appliquée entre deux de ses faces. Les molécules du cristal situées directement en contact avec la surface du quartz effectuent de ce fait des oscillations forcées. Sous l'effet des forces d'interaction, les molécules voisines se mettront aussi à osciller et le mouvement se transmettra de proche en proche dans tout le cristal. Il semble donc que la propagation d'une onde ultrasonore dans un cristal doive être traitée comme une "condition aux limites" qui serait imposée à l'agitation thermique des molécules. Malheureusement, pour procéder de cette manière, il faudrait connaître la solution de l'équation du mouvement de chaque molécule, autrement dit avoir résolu la dynamique du cristal, ce que nous ne savons pas faire dans le cas de cristaux plastiques.

Cependant, si les déplacements instantanés des molécules nous sont inaccessibles, à l'équilibre, les distances moyennes entre molécules sont, elles, parfaitement définies. Ceci va nous permettre de tourner la difficulté précédente. Considérons en effet deux molécules i et j et leurs positions moyennes en absence d'onde acoustique  $\langle \vec{r_i} \rangle_e$  et  $\langle \vec{r_j} \rangle_e$ . Imaginons maintenant qu'une onde U.S se propage dans le cristal. En théorie de l'élasticité, on caractérise à chaque instant une telle onde par le déplacement  $\vec{s(r,t)}$  de chaque élément de volume du cristal (supposé suffisamment petit du point de vue macroscopique). Les mouvements des deux molécules précédentes vont être perturbés. La fréquence de l'onde ultrasonore est généralement très inférieure aux fréquences de vibration des molécules. Alors si nous considérons deux instants t et t +  $\Delta t$ , séparés par un intervalle de temps  $\Delta t$  nettement plus petit que la période de l'onde acoustique mais suffisamment grand devant la période des vibrations moléculaires, l'onde acoustique n'aura pratiquement pas varié pendant  $\Delta t$  mais les

- 64 -

molécules i et j auront effectué un nombre important d'oscillations. Il nous est possible de calculer la moyenne temporelle sur t des positions de ces deux molécules et d'assimiler ces valeurs  $\langle \overrightarrow{r_i(t)} \rangle$  et  $\langle \overrightarrow{r_j(t)} \rangle$  à leurs positions d'équilibre en présence d'une onde acoustique caractérisée par  $\overrightarrow{s(r,t)}$ . Les déplacements des positions moyennes des molécules i et j seront définis, à l'instant t, par :

$$\overrightarrow{s_{i}(t)} = \langle \overrightarrow{r_{i}(t)} \rangle - \langle (\overrightarrow{r_{i}} \rangle_{e}$$

$$(III - 13)$$

$$\overrightarrow{s_{j}(t)} = \langle \overrightarrow{r_{j}(t)} \rangle - \langle (\overrightarrow{r_{j}} \rangle_{e}$$

Dans la théorie de l'élasticité, on écrit le déplacement au point  $\vec{r} + \vec{dr}$  voisin du point  $\vec{r}$  (à l'échelle macroscopique) sous forme d'un développement limité au premier ordre :

$$\overrightarrow{\mathbf{s}(\vec{r} + \vec{dr}, t)} = \overrightarrow{\mathbf{s}(\vec{r}, t)} + \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{r}} \left( \overrightarrow{\mathbf{s}(\vec{r}, t)} \right) \right] \cdot \overrightarrow{\mathrm{dr}} \quad (\text{III} - 14)$$

Cette notation vectorielle résume les trois équations suivantes :

$$s_{1}(\vec{r} + d\vec{r}, t) = s_{1}(\vec{r}, t) + \overrightarrow{\text{grad}} s_{1}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{r}$$

$$s_{2}(\vec{r} + d\vec{r}, t) = s_{2}(\vec{r}, t) + \overrightarrow{\text{grad}} s_{2}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{r} \qquad (\text{III} - 15)$$

$$s_{3}(\vec{r} + d\vec{r}, t) = s_{3}(\vec{r}, t) + \overrightarrow{\text{grad}} s_{3}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{r}$$

On suppose donc une variation linéaire du déplacement entre les points  $\vec{r}$  et  $\vec{r}$  +  $d\vec{r}$ . Nous imaginerons que ceci reste vrai à l'échelle microscopique autrement dit que la répartition des déformations est uniforme entre les points  $\vec{r}$  et  $\vec{r}$  +  $d\vec{r}$ . Dans ces conditions, si i et j sont deux molécules proches l'une de l'autre (à l'échelle microscopique, c'est-à-dire suffisamment proches pour avoir une interaction notable) nous écrirons une relation analogue à (III - 14)

- 65 -



- FIGURE -15-

Bijs
$$\overrightarrow{s_{j}(t)} = \overrightarrow{s_{i}(t)} + \left[\overrightarrow{\text{grad}}_{\overrightarrow{r}} s(\overrightarrow{r},t)\right]_{\overrightarrow{r}=\langle \overrightarrow{r_{i}} \rangle_{e}} \cdot (\langle \overrightarrow{r}, \rangle_{e} - \langle \overrightarrow{r_{i}} \rangle_{e}) \quad (\text{III} - 16)$$

Il faut remarquer que, si les déplacements des molécules introduits par l'onde acoustique atteignent des dimensions macroscopiques, par contre les distances intermoléculaires varient peu. La figure 15 illustre le phénomène dans le cas particulier d'une onde purement longitudinale. Si  $v^{e}(i,j)$  désigne l'énergie potentielle de deux molécules i et j en l'absence d'onde acoustique, pour faire passer leur distance d'équilibre de  $\langle \overrightarrow{r_{ij}} \rangle_{e} \ge \langle \overrightarrow{r_{ij}} \rangle$  il faut leur fournir l'énergie

$$\mathbf{r}^{\mathbf{p}}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) = \int_{\langle \overrightarrow{\mathbf{r}_{ij}} \rangle_{\mathbf{e}}}^{\langle \mathbf{r}_{ij}(\mathbf{t}) \rangle} \frac{\overrightarrow{\operatorname{grad}} \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) \, d(\langle \overrightarrow{\mathbf{r}_{ij}} \rangle_{\mathbf{e}}) \quad (\mathbf{III} - \mathbf{17})$$

Ainsi on écrira l'énergie potentielle des deux molécules i et j sous la forme d'un terme d'équilibre et d'un terme de perturbation.

$$\mathbf{v}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) = \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) + \begin{bmatrix} \overrightarrow{\operatorname{grad}} & \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) \\ \overrightarrow{\operatorname{r_i}}^{\mathbf{r_i}} & \overrightarrow{\operatorname{s(r_i,t)}} & (\overrightarrow{\operatorname{r_i}}, \overrightarrow{\operatorname{c(r_i,t)}}) \\ (\operatorname{III} - 19) \end{bmatrix}$$

Nous introduirons les déformations au point  $\langle \vec{r}_i \rangle_e$  qui sont définies par

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\langle \vec{\mathbf{r}}_{i} \rangle_{e}, t) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial s^{\alpha}(\langle \vec{\mathbf{r}}_{i} \rangle_{e}, t)}{\partial \langle \mathbf{x}_{i\beta} \rangle_{e}} + \frac{\partial s^{\beta}(\langle \vec{\mathbf{r}}_{i} \rangle_{e}, t)}{\partial \langle \mathbf{x}_{i\alpha} \rangle_{e}} \right)$$
(III - 20)

$$\mathbf{v}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) = \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} \sum_{\epsilon_{\alpha\beta}} (\langle \overrightarrow{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}} \rangle_{\mathbf{e}}, \mathbf{t}) \left[ \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\alpha} \rangle_{\mathbf{e}} \frac{\partial \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\beta} \rangle_{\mathbf{e}}} + \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\beta} \rangle_{\mathbf{e}} \frac{\partial \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\alpha} \rangle_{\mathbf{e}}} \right] + \frac{1}{2} \left( \overrightarrow{\overrightarrow{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}}} \xrightarrow{\mathbf{r}_{\mathbf{i}}} \overrightarrow{\mathbf{s}}(\langle \overrightarrow{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}} \rangle_{\mathbf{e}}, \mathbf{t})} \right) \cdot \left( \langle \overrightarrow{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}j} \rangle_{\mathbf{e}} \wedge \overrightarrow{\overrightarrow{\mathbf{grad}}} + \langle \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) \rangle_{\mathbf{r}} \right) (\mathbf{III} - 21)$$

- 67 -

Le dernier terme du membre de droite n'est en général jamais pris en compte en théorie de l'élasticité. Nous n'en tiendrons pas compte non plus.

Si les deux molécules i et j appartiennent à l'unité de volume située autour du point  $\vec{r}$ , nous pouvons convenir de remplacer  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r_i}, t)$  par  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$ , la déformation étant constante sur l'unité de volume (voir la figure 15).

Le terme de perturbation  $v^{p}(i,j)$  est fonction linéaire des déformations  $\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)$ . Nous serons amenés par la suite à calculer des dérivées par rapport à toutes ces déformations. Pour simplifier les calculs nous introduisons un paramètre  $\gamma$  qui suivant sa valeur (0 ou 1) indique que le cristal est ou n'est pas en équilibre.

$$\mathbf{v}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) = \mathbf{v}^{\mathsf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) + \gamma \mathbf{v}^{\mathsf{p}}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) \qquad (\text{III} - 22)$$

Soit G une fonction quelconque de v(i,j). Nous pourrons remplacer

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left( \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) \varepsilon_{\alpha\beta} \text{ par } \frac{\partial G}{\partial \gamma} \qquad (111 - 23)$$

## IV - L'HYPOTHESE DE L'EQUILIBRE LOCAL :

Une onde ultrasonore se propageant dans un cristal plastique n'a pas pour unique effet que de modifier les distances moyennes entre molécules. Ces distances sont en effet, du point de vue thermodynamique, des variables d'état reliées aux autres variables d'état (température et potentiels thermodynamiques) par l'équation d'état du cristal. L'existence de cette équation d'état ne doit pas être oubliée, même si nous ne la connaissons pas explicitement. La conséquence en est qu'une variation locale des distances moyennes entre molécules introduit une variation locale

- 68 -

de la température et des potentiels thermodynamiques. Dès lors on ne peut plus définir de variables d'état pour le cristal tout entier : le système est hors d'équilibre.

Dans un tel cas, on fait habituellement en thermodynamique des phénomènes irréversibles l'hypothèse dite de l'équilibre local. Elle consiste à considérer en chaque point du cristal, un élément de volume suffisamment petit pour que les variables d'état puissent y être définies et considérées comme constantes. Nous supposerons la perturbation apportée par l'onde acoustique suffisamment faible pour que nous puissions reprendre cette hypothèse classique. Les variables d'état locales seront donc, pour l'unité de volume située autour du point  $\vec{r}$ :

- a) les déformations  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)$  (équation III 20)
- b) les potentiels thermodynamiques  $\mu^{\lambda}(\vec{r},t)$  (équation II 112)
- c) la température  $T(\vec{r},t)$

A partir de ces variables thermodynamiques locales, notre but est maintenant d'exprimer la fonction de distribution de g molécules, réparties en h<sup>1</sup> molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^1, \ldots, h^d$  molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^d$ . Nous allons pour cela reprendre l'analyse de l'état statistique local faite par Massignon |22|, mais en l'étendant au cas où le système global est décrit par un ensemble statistique grand canonique.

Désignons par  $V_1$  un élément de volume unité, situé autour du point  $\vec{r}$ , et étudions la décomposition de l'espace des phases induite par la décomposition  $\nabla = V_1 + V_2$  du volume du système. Pour mieux voir cette décomposition, au lieu de prendre l'espace des phases  $\Gamma_c$  relatif à une configuration c du cristal, nous considérons l'espace  $\Gamma_c^0$  des phases symétriques qui est la  $(N^1 ! ... N^d !)^{ième}$  partie de  $\Gamma_c$ , c'est-à-dire la

- 69 -

partie de  $\Gamma_c$  où peuvent se ramener toutes les phases du système comptetenu de l'indiscernabilité des molécules. Le mouvement de chaque molécule est décrit dans un espace de phase  $\gamma_i$  à douze dimensions, produit de l'espace des coordonnées généralisées par l'espace des moments (équation II - 1)

$$\gamma_i = \gamma_{\overrightarrow{q_i}} \otimes \gamma_{\overrightarrow{\zeta_i}}$$

avec en outre

$$\gamma_{\overrightarrow{q_i}} = \gamma_{\overrightarrow{r_i}} \otimes \gamma_{\overrightarrow{\theta_i}}$$

La séparation du volume V du système en deux parties  $V_1$  et  $V_2$ conduit à distinguer deux régions dans chaque sous espace  $\gamma \overrightarrow{r_i}$ , suivant que les valeurs des coordonnées  $\overrightarrow{r_i}$  placent la molécule dans  $V_1$  ou  $V_2$ .

L'espace de phase  $\Gamma_c^0$ , produit des différents espaces de phase  $\gamma_i$ relatifs aux molécules individuelles prend ainsi la forme suivante :

$$\Gamma_{c}^{o} = \sum_{n}^{N^{1}} \sum_{c}^{N^{d}} \Gamma_{c}^{o} (n^{1}, \dots, n^{d}, V_{1}) \otimes \Gamma_{c}^{o} (N^{1} - n^{1}, \dots, N^{d} - n^{d}, V_{2}) \quad (III - 24)$$

ou encore

$$\Gamma_{c}^{o} = \sum_{n=0}^{N} \sum_{n=0}^{N} \Gamma_{c}^{o} (n^{1}, ..., n^{d})$$
(III - 25)

La région  $\Gamma_c^0$   $(n^1 \dots n^d)$  correspond à la présence dans le volume unité  $V_1$  de  $n_1$  molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^1$ , de  $n^2$  molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^2$ ,... de  $n^d$  molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^d$  tandis que dans le reste du système  $V_2$ , il se trouve  $N^1 - n^1$  molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^1$ ,..., $N^d - n^d$  molécules dans l'orientation  $\vec{\Omega}^d$ .

Afin d'illustrer ce qui précède, nous allons reprendre l'exemple

donné par Massignon c'est-à-dire le cas de deux molécules identiques, cet exemple étant sans intérêt thermodynamique par lui-même.

**Portons en abs**cisses les coordonnées de translation  $\overrightarrow{r_1}$  de la **molécule 1 et en ordonnées** celles de la molécule 2.  $(\overrightarrow{r_2})$ . Nous représentants donc la projection de l'espace  $\Gamma$  du système sur son espace de configuration (figure 16). Cette représentation partielle de l'espace  $\Gamma$  nous suffit puisque la décomposition  $V = V_1 + V_2$  n'affecte ni les moments, ni les coordonnées de rotation.

**Pour représenter** l'espace Γ<sup>0</sup> des phases symétriques nous prenons le demi-plan situé sous la première bissectrice x'x (puisque N!=2, Γ<sup>0</sup> est la moitié de Γ).

La relation (III - 25) devient dans ce cas particulier :

 $\Gamma^{o} = \Gamma^{o}(0) \oplus \Gamma^{o}(1) \oplus \Gamma^{o}(2)$ 

 $\Gamma^{o}(0) = \Gamma^{o}(0, V_{1}) (\mathbf{x}) \Gamma^{o}(2, V_{2})$  désigne les régions du plan où il n'y a pas de molécules dans  $V_{1}$ , les deux molécules étant dans  $V_{2}$ . Ce sont donc les régions telles que :

$$\vec{r_1} \notin \vec{v_1}$$
$$\vec{r_2} \notin \vec{v_1}$$

Elles sont désignées par a sur la figure (16).

 $\Gamma^{\circ}(1) = \Gamma^{\circ}(1, V_{1}) \otimes \Gamma^{\circ}(1, V_{2})$  désigne les régions du plan où on a une seule molécule dans le volume  $V_{1}$  et l'autre dans le volume  $V_{2}$ ; autrement dit les régions correspondant aux deux possibilités :

$$\overrightarrow{\mathbf{r}_1} \notin \mathbf{v}_1 \qquad \overrightarrow{\mathbf{r}_1} \notin \mathbf{v}_1$$

$$\overrightarrow{\mathbf{r}_2} \notin \mathbf{v}_1 \qquad \overrightarrow{\mathbf{r}_2} \notin \mathbf{v}_1$$

Ce sont les régions  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

- 71 -



(885 LILLE  $\Gamma^{\circ}(2) = \Gamma^{\circ}(2, V_1) \otimes \Gamma^{\circ}(0, V_2)$  représente la région où les deux molécules sont dans  $V_1$ .

$$\vec{r}_1 \in V_1$$
  
 $\vec{r}_2 \in V_1$ 

Elle est désignée par y sur la figure (16).

Nous pouvons dans  $\Gamma^{0}$  remplacer n'importe quelle région par une région symétrique par rapport à la bissectrice. Ces deux régions sont en effet deux régions de  $\Gamma$  formées de phases où les deux molécules jouent des rôles symétriques. Elles peuvent donc être substituées l'une à l'autre donc toute intégration sur  $\Gamma^{0}$  d'une fonction symétrique. Ainsi nous pouvons remplacer la région  $\beta_{2}$  par la région  $\beta_{3}$ . L'espace  $\Gamma^{0}$  ainsi défini n'est pas d'un seul tenant, mais ceci est sans importance car nous ne cherchons pas à y suivre la trajectoire de l'état mécanique du système mais plutôt à y évaluer des probabilités. Ce faisant nous trouvons que c'est la molécule i qui est dans V, et la molécule 2 dans V<sub>2</sub>.

**Revenons maintenant au cas** général. Par un choix convenable de l'espace  $\Gamma_c^0$  nous pouvons admettre que ce sont les molécules d'indices l, 2,...,v  $(v = \sum_{\lambda=1}^{d} n^{\lambda})$ qui se trouvent dans  $V_1$  et celles d'indices v + 1,...,N dans  $V_2$ . Nous adopterons cette hypothèse par la suite.

Dans chacun des espaces  $\Gamma_c^0$  (n<sup>1</sup>,...,n<sup>d</sup>) à 12 N dimensions, nous introduisons la densité de probabilité locale :

La fonction de distribution locale f n désigne la probabilité n ...n

d'avoir v molécules dans l'unité de volume autour du point  $\vec{r}$ , réparties en n<sup>1</sup> molécules dans l'orientation  $\vec{\alpha}^1, \ldots, n^d$  molécules dans l'orientation  $\vec{\alpha}^d$  et de coordonnées et moments  $\vec{q}_1, \vec{\zeta}_1, \ldots, \vec{q}_v, \vec{\zeta}_v$ , les autres molécules étant dans le reste du cristal. En particulier, on ne doit pas confondre l'expression de la fonction de distribution locale f $\begin{pmatrix} loc \\ h \end{pmatrix}$ ,  $h^d$ 

particulier de valeurs  $n^{l} = h^{l}$ ,  $..n^{d} = h^{d}$  avec la fonction de distribution  $f_{h}^{g}$  relative au système global. Celle-ci désigne la probabilité pour que g molécules quelconques, ayant des orientations  $\overrightarrow{n_{1}}, ..., \overrightarrow{n_{g}}$  (telles que  $h^{l}$ parmi elles soient d'orientation  $\overrightarrow{n_{1}}^{l}, ..., h^{d}$  d'orientation  $\overrightarrow{n_{2}}^{d}$ ), aient pour coordonnées  $\overrightarrow{q_{1}}..., \overrightarrow{q_{g}}$ , indépendamment des coordonnées et orientations des autres molécules du cristal (qui peuvent être ou ne pas être dans l'unité de volume autour de r).

Leurs définitions respectives (III - 26) et (III - 4) montrent d'ailleurs que, si  $\overrightarrow{q_1}, \ldots \overrightarrow{q_g}$  désignent des coordonnées situées dans l'unité de volume autour du point  $\overrightarrow{r}$ :

$$\begin{array}{c} \mathbf{g} \\ \mathbf{f} \\ \mathbf{h}^{1} \cdot \mathbf{h}^{d} \end{array} \left( \overrightarrow{\mathbf{q}_{1}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{q}_{g}}, \mathbf{t} \right) = \int \begin{bmatrix} 1 \text{ oc } \\ \mathbf{f} \\ \mathbf{h}^{1} \cdot \mathbf{h}^{d} \end{array} \left( \overrightarrow{\mathbf{q}_{1}} \cdot \overrightarrow{\boldsymbol{\zeta}_{g}}, \overrightarrow{\mathbf{r}}, \mathbf{t} \right)$$
(III - 27)

+ 
$$\sum_{\substack{n > h}} \sum_{\substack{n < h}} \int_{a} \int_{b} \int_{a} \int_{a}$$

La probabilité  $P(n^1..n^d,t)$  pourqu'il y ait exactement dans  $V_1$ un nombre de molécules égal à v et réparties en  $n^1$  molécules d'orientation  $\vec{\Omega}^1,..,n^d$  molécules d'orientation  $\vec{\Omega}^d$  s'exprime manifestement par l'intégrale

- 74 -

$$P(\mathbf{n}^{1}...\mathbf{n}^{d},\mathbf{t}) = \begin{cases} 1 \text{ oc } \\ \mathbf{f} \\ \mathbf{n}^{1}..\mathbf{n}^{d} \\ \mathbf{r}^{\circ}(\mathbf{n}^{1},..\mathbf{n}^{d},\mathbf{v}^{1}) \end{cases}$$
(III - 28)

L'hypothèse de l'équilibre local conduit à admettre la propriété loc suivante : la fonction de distribution locale f n d dépend pas du

temps de façon explicite mais par l'intermédiaire des variables d'état locales. La relation précédente (III - 27) nous permet d'affirmer qu'il en est de même pour la fonction de distribution de  $g = \sum_{\lambda=1}^{d} h^{\lambda}$  molécules, toutes situées dans l'unité de volume du point  $\vec{r}$ .

Le problème consiste maintenant à trouver les expressions de ces fonctions de distribution locales.

- LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION LOCALES :

loc Imaginons que nous ayons une valeur approchée fo<sub>l</sub> de la fonction n..n de distribution locale f<sub>1</sub>...d. Nous pouvons toujours écrire : n<sup>1</sup>...n

 $\begin{array}{cccc} 1 \text{ oc} & 1 \text{ oc} & 1 \text{ oc} \\ f & = f \text{ o}_1 & + f 1 \\ n & n & n & n & n & n \end{array}$ (III - 29)

 $\begin{array}{cccc} loc & loc & loc \\ La fonction fl_{1} & = f & - fo_{1} & est un terme correctif \\ n \dots n & n \dots n & n \dots n \end{array}$ 

égal à zéro dans le cas où la fonction fo<sub>l d</sub> représente exactement la n.n

fonction de distribution réelle f n<sup>1</sup>...n<sup>d</sup>. La connaissance exacte de ce terme

correctif entraîne celle de la fonction f . Or Kirkwood a montré 16, n<sup>1</sup>...n<sup>d</sup>

dans le cas d'une fonction de distribution hors d'équilibre f<sup>(N)</sup>(t) dont

- 75 -

on connaissait une forme approchée fo<sup>(N)</sup>(t), que le terme correctif

$$fl^{(N)}(t) = f^{(N)}(t) - fo^{(N)}(t) \text{ pouvait être obtenu par l'intégrale}$$

$$fl^{(N)}(t) = \int_{-\infty}^{t} e^{-i(t'-t)L} B(\Gamma_{t'}) fo^{(N)}(t') dt' \quad (III - 30)$$

où L désigne l'opérateur de Liouville du système

37

$$L = -i \sum_{j=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \left( \frac{\partial H}{\partial q_{j\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial \zeta_{j\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial \zeta_{j\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial q_{j\alpha}} \right)$$
(III - 31) et  $\Gamma_t$ , la phase

à l'instant t', considérée comme une fonction du temps et de sa valeur  $\Gamma_s$ à un instant initial t = t<sub>s</sub> c'est-à-dire :

$$\overrightarrow{q_{it}} = \overrightarrow{q_i}(\overrightarrow{q_{1s}}, \dots, \overrightarrow{\zeta_{Ns}}, t)$$

$$\overrightarrow{\zeta_{it}} = \overrightarrow{\zeta_i}(\overrightarrow{q_{1s}}, \dots, \overrightarrow{\zeta_{Ns}}, t)$$
(III - 32)

Le terme B est obtenu en faisant agir l'opérateur d'évolution de Liouville sur la fonction de distribution approchée fo<sup>(N)</sup>

$$Lfo^{(N)} = -i Bfo^{(N)} \qquad (III - 33)$$

L'opérateur  $e^{-i(t'-t)L}$  est défini par la relation

$$e^{-i(t'-t)L} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|-i(t'-t)|^n}{n!} L^n \qquad (III - 34)$$

Nous allons appliquer la relation (III - 30) à nos fonctions de distribution locales. Chacune d'entre elles évolue suivant l'équation de Liouville

$$\frac{\partial f_{1}}{\partial t} = i L f_{1...n}^{loc}$$

(III - 35)

L désigne l'opérateur de Liouville des v molécules situées dans l'unité de volume au point  $\vec{r}$ 

$$L = -i \int_{j=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \left( \frac{\partial H}{\partial q_{j\alpha}} \frac{\partial}{\partial \zeta_{j\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial \zeta_{j\alpha}} \frac{\partial}{\partial q_{j\alpha}} \right)$$

où H est l'hamiltonien du système :

$$H = \sum_{i=1}^{\nu} \left( \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \frac{|\vec{\mu}_i|^2}{2I} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{N} v(i,j) \quad (III - 36)$$

loc Le choix de fo est arbitraire. Nous sommes uniquement n<sup>1</sup>..n

guidés par ce que nous connaissons du système et par des raisons de simplicité de calculs. Nous choisirons une fonction ne dépendant du temps que par l'intermédiaire des variables d'état locales. En outre, puisque nous avons affaire à un solide, nous négligerons le flux de diffusion des molécules en supposant que  $\mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \mu^{\lambda}(t)$ 

 $fo_{\substack{n}{l} \dots n}^{l} (q_{1} \dots \overline{\zeta_{v}}) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\substack{N^{l} > n}{l}} \frac{e_{\lambda=1}^{-\beta \sum_{\lambda=1}^{d} N^{\lambda} \mu^{\lambda}}}{(N^{l} - n^{l})! \dots (N^{d} - n^{d})!}$ 

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{kT(r_{i},t)} & \frac{\left|\overrightarrow{p_{i}}-\overrightarrow{m_{u}}\right|^{2}}{2m} + \frac{\left|\overrightarrow{\mu_{i}}-\overrightarrow{1\omega}\right|^{2}}{2I} \\ -\sum_{i\neq j} \frac{v^{e}(i,j)+\gamma v^{p}(i,j,t)}{T(\overrightarrow{r_{i}},t)+T(\overrightarrow{r_{j}},t)} & (III -37) \\ \overrightarrow{x} = e & \overrightarrow{dq}_{v+1} \cdots \overrightarrow{d\zeta}_{N} \end{bmatrix}$$

Cette fonction correspond à une distribution Gaussienne des vitesses de translation et de rotation autour de leurs valeurs moyennes respectives. Nous avons aussi, dans cette expression, localisé l'énergie d'interaction v(i,j) de deux molécules i et j, pour moitié sur la molécule i au point  $\overrightarrow{r_i}$  où la température est T( $\overrightarrow{r_i}$ ,t) et pour moitié sur la molécule j au point  $\overrightarrow{r_i}$  où la température est T( $\overrightarrow{r_i}$ ,t). Par la suite nous poserons :

$$T(\overrightarrow{r_{j}},t) = T(\overrightarrow{r_{i}},t) + \overrightarrow{r_{ji}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T (III - 38).$$

loc **Compte-tenu** de ce choix de la fonction fo n ...n tion (III - 32) nous obtenons aisément :

$$B(\overrightarrow{q_{1}}, \dots, \overrightarrow{\zeta_{v}}) = -\beta \sum_{i \neq j=1}^{v} \left\{ v^{e}(i,j) \left( \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} - \overrightarrow{u} \right) \right\}$$
(III - 39)  
+  $\overrightarrow{r_{ij}} \left[ \left( \frac{\overrightarrow{p_{i}}}{m} - \overrightarrow{u} \right) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} v^{e}(i,j) + \left( \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1} - \overrightarrow{\omega} \right) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} v^{e}(i,j) \right] \xrightarrow{\operatorname{grad}} T(\overrightarrow{r},t)$   
=  $A(\overrightarrow{q_{1}}, \dots, \overrightarrow{\zeta_{v}}) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} T(\overrightarrow{r},t)$ (III - 40)

En conséquence

$$\begin{array}{l} \operatorname{foc} & \\ \operatorname{fl} & (t) \\ n^{1} \cdot n^{d} \end{array} = \begin{cases} t & -i(t'-t)L \xrightarrow{} & \operatorname{A}(\overrightarrow{q_{1t}}, \dots, \overrightarrow{\zeta_{vt}}) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} & \operatorname{T}(\overrightarrow{r}, t') & \operatorname{fo} & (t')dt' & (\operatorname{III} - 41) \\ n^{1} \cdot n^{d} & n^{1} \cdot n^{d} \end{array}$$

loc Le terme correctif flene dépend que du gradient de température.  $n^{l} \cdot n^{d}$ 

La perturbation apportée par l'onde acoustique n'y apparaît pas. Ceci signifie loc que la fonction de distribution approchée fo n ...n

En utilisant la relation (III - 27), nous pouvons obtenir l'expression des fonctions de distribution de g molécules

- 79 -

$$\underset{h^{1}..h^{d}}{\overset{q}{\underset{h^{2}..t_{g}}{\rightarrow}}}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}},t) = \underset{h^{1}..h^{d}}{\overset{g}{\underset{h^{1}..t_{g}}{\rightarrow}}}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}},t) + \underset{h^{1}..h^{d}}{\overset{g}{\underset{h^{1}..t_{g}}{\rightarrow}}}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}},t) (III - 42)$$

avec pour la valeur approchée :

et pour le terme correctif

$$f_{1}^{g}(\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{g}},t) = \int_{-\infty}^{t} e^{-i(t'-t)L} \overrightarrow{A(\overrightarrow{q_{1t'}},\ldots\overrightarrow{\zeta_{vt'}})} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \overrightarrow{T(r,t')}_{fo}^{loc}(t')dt'$$

$$+ \int_{-\infty}^{t} \frac{\sum_{n \to h} \int_{n \to h} d}{n! > h!} e^{-i(t'-t)L} \xrightarrow{\overline{A(q_{1t}, \dots, \zeta_{vt'})}} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} T(\overrightarrow{r}, t') f_{0} \int_{n' \dots n'} d(t') \quad (III-44)$$

$$\times \overrightarrow{\operatorname{dq}} \cdot \cdot \overrightarrow{\operatorname{d\zeta}}_{v} dt'$$

$$g+1$$

ou encore  

$$f_{1}^{g} (\overrightarrow{q_{1}} \cdot . \overrightarrow{\zeta_{g}}, t) = \int_{-\infty}^{t} e^{-i(t'-t)L} \overrightarrow{\mathcal{D}(\overrightarrow{q_{1t'}} \cdot . \cdot \overrightarrow{\zeta_{gt'}}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}} \overrightarrow{T(r,t')} f_{0} \int_{n' \cdot . n'}^{loc} (t')dt'$$

$$(III - 45)$$

Nous allons appliquer les résultats précédents au calcul du courant de chaleur.

VI - LE COURANT DE CHALEUR :

L'expression microscopique de ce courant nous est donnée par la relation (II - 122).

$$\overrightarrow{J_{Q}(\vec{r},t)} = \langle \chi(\vec{r},t) \rangle - \langle E(\vec{r},t) \rangle \overrightarrow{u(\vec{r},t)} + \langle |\sigma(\vec{r},t)| \rangle \overrightarrow{u(\vec{r},t)}$$
$$+ \langle |\pi(\vec{r},t)| \rangle \overrightarrow{\omega(\vec{r},t)}$$

En tenant compte des termes identiques, nous pouvons exprimer ces valeurs moyennes à partir des fonctions de distribution de 1 ou 2 molécules ; écrivons explicitement le courant de chaleur.

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J_{Q}(\vec{r},t)} &= \int_{\lambda=1}^{d} \int \left( \frac{|\vec{p}-m_{1}|^{2}}{2m}^{2} + \frac{|\vec{\mu}-L_{w}|^{2}}{2L}^{2} \right) \left( \frac{\vec{p}}{m} - \vec{u} \right)^{1} f_{h^{\lambda}=1}^{1} (\vec{q},\vec{\zeta},t) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \\ &+ \frac{1}{4} \int_{\lambda=1}^{d} \int \mathbf{v}_{\lambda\lambda} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{p}}{m} - \vec{u} \right)^{2} f_{h^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &+ \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int \mathbf{v}_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{p}}{m} - \vec{u} \right)^{2} f_{h^{\lambda}=1}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &+ \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{p}}{m} - \vec{u} \right)^{2} f_{h^{\lambda}=1}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &- \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{p}}{m} - \vec{u} \right)^{2} \vec{grad}_{\vec{t}} v_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) f_{h^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &- \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{p}}{m} - \vec{u} \right)^{2} \vec{grad}_{\vec{t}} v_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) f_{h^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &- \frac{1}{4} \int_{\lambda=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{\mu}}{T} - \vec{u} \right)^{2} \vec{grad}_{\vec{t}} v_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) f_{h^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &- \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{\mu}}{T} - \vec{u} \right)^{2} \vec{grad}_{\vec{t}} v_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) f_{h^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &- \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{\mu}}{T} - \vec{u} \right)^{2} \vec{grad}_{\vec{t}} v_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) f_{h^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger}) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \\ &- \frac{1}{4} \int_{\lambda\neq n=1}^{d} \int (\vec{r}-\vec{r}^{\dagger}) \left( \frac{\vec{\mu}}{T} - \vec{u} \right)^{2} \vec{grad}_{\vec{t}} v_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}^{\dagger}) f_{h^{\lambda}=h^{\eta}=1}^{2} \vec{q},\vec{q},\vec{q},\vec{\zeta},\vec{\zeta}^{\dagger} \right) \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}^{\dagger} \vec{d\xi}^{\dagger} \end{aligned}$$

- 80 -

- 81 -

avec  $\vec{q} = \vec{r} \oplus \vec{\theta}$  et  $\vec{q}' = \vec{r}' \oplus \vec{\theta}'$ 

Les termes à intégrer sont des fonctions impaires de  $(\frac{\dot{p}}{m} - \dot{u})$ ou de  $(\frac{\dot{\mu}}{I} - \dot{w})$ . En considérant l'expression que nous avons choisie pour loc fonction de distribution approchée fo<sub>1</sub> (III - 37), on remarque aisément  $n \cdot n^d$ que la contribution des diverses fonctions  $f_{0}$  au courant de chaleur est  $h^1 \cdot h^d$ mulle. Celui-ci se réduit donc, pour la composante par exemple à l'expression suivante :

$$J_{Q}^{\alpha}(\vec{r},t) = \int_{-\infty}^{t} \left\{ J_{Q}^{\alpha}(r_{ct},\vec{r}) = \frac{-i (t'-t)L}{p(\vec{q}_{1t}, \dots, \vec{\zeta}_{gt}, )} \right\}_{0} \cdot \vec{grad} T(\vec{r},t')dt'$$
(III - 47)

où le symbole < > désigne une valeur moyenne calculée à partir des fonctions de distribution approchées.

Nous remarquons que le courant de chaleur n'est pas directement lié aux déformations. Celles-ci interviennent dans les fonctions de distrig bution fo h<sup>1</sup>..h<sup>d</sup>

autour des valeurs moyennes des vitesses de rotation et de translation. Ce résultat est en accord avec le principe de Curie qui exprime l'indépendance des flux vectoriels et tensoriels. En comparant notre expression du flux de chaleur avec celle donnée par la théorie phénoménologique 9, nous trouvons deux relations analogues compte-tenu de notre hypothèse de négliger la diffusion des molécules.

## CHAPITRE - IV -

LE TENSEUR DES CONTRAINTES

## IV - LE TENSEUR <del>DE</del>S CONTRAINTES

Considérons la partie symétrique de la contribution de l'énergie potentielle au tenseur des contraintes

$$\langle \sigma_{\mathbf{V}}^{\mathbf{S}\alpha\beta}(\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t}) \rangle = \frac{1}{4} \left\langle \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} \left[ \mathbf{x}_{ij}^{\alpha} \frac{\partial \mathbf{v}(i,j)}{\partial \mathbf{x}_{i\beta}} + \mathbf{x}_{ij}^{\beta} \frac{\partial \mathbf{v}(i,j)}{\partial \mathbf{x}_{i\alpha}} \right] \phi(\vec{\mathbf{r}}_{i} - \vec{\mathbf{r}}) \right\rangle \quad (\mathbf{IV} - \mathbf{I})$$

Nous avons supposé, afin de simplifier les calculs que nous pouvions arrêter le développement de l'opérateur  $\alpha$  à son premier terme, autrement dit que  $\alpha(\overrightarrow{r_{ij}}, \operatorname{grad}) = 1$ 

**Ceci est possib**le si on suppose que la portée des forces d'interaction moléculaires est faible devant les dimensions de l'unité de volume.

Dans ces conditions, pour des valeurs de  $\overrightarrow{r_{ij}}$  croissantes, la force  $\overrightarrow{grad}$ , v(i,j) exercée sur la molécule i par la molécule j diminue  $\overrightarrow{r_i}$ progressivement et elle atteint une valeur négligeable bien avant que la différence  $\phi(\overrightarrow{r_j} - \overrightarrow{r}) - \phi(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r})$  ne prenne une valeur notable.

L'équation (IV - 1) précédente a pour forme explicite :

$$\langle \sigma_{\mathbf{V}} \stackrel{\mathbf{S}\alpha\beta}{(\mathbf{r},\mathbf{t})} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{N}'>0} \cdots \sum_{\mathbf{N}^{d}>0} \int \sum_{i\neq j} \left[ x_{ij}^{\alpha} \frac{\partial \mathbf{v}(i,j)}{\partial x_{i\beta}} + x_{ij}^{\beta} \frac{\partial \mathbf{v}(i,j)}{\partial x_{i\alpha}} \right] \phi(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}) \mathbf{f}(\Gamma) d\Gamma$$

$$(\mathbf{IV} - 2)$$

En intégrant l'équation précédente, si nous tenons compte des termes identiques, nous obtenons une expression qui ne dépend plus que de la fonction de distribution de deux molécules :

- 82 -

$$\langle \sigma_{\mathbf{V}}^{\mathbf{S}\alpha\beta}(\vec{r},t) \rangle = \frac{1}{8} \sum_{\lambda=1}^{d} \int \left[ \mathbf{X}_{\alpha} \frac{\partial \mathbf{v}_{\lambda\lambda}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial \mathbf{x}_{\beta}} + \mathbf{X}_{\beta} \frac{\partial \mathbf{v}_{\lambda\lambda}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial \mathbf{x}_{\alpha}} \right] \mathbf{f}_{\mathbf{h}^{\lambda}=2}^{2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{z},\vec{z}') \vec{d}\theta \vec{d}\vec{z} \vec{d}\vec{q}' \vec{d}\vec{z}'$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{\lambda\neq\eta=1}^{d} \int \left[ \mathbf{X}_{\alpha} \frac{\partial \mathbf{v}_{\lambda\eta}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial \mathbf{x}_{\beta}} + \mathbf{X}_{\beta} \frac{\partial \mathbf{v}_{\lambda\eta}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial \mathbf{x}_{\alpha}} \right] \mathbf{f}_{\mathbf{h}^{\lambda}=\mathbf{h}^{\eta}=1}^{2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{z},\vec{z}') \vec{d}\theta \vec{d}\vec{z} \vec{d}\vec{q}' \vec{d}\vec{z}'$$

$$(\mathbf{IV} - 3)$$
avec  $\mathbf{X}_{\alpha} = \mathbf{x}_{\alpha} - \mathbf{x}_{\alpha}', \quad \vec{q} = \vec{r} \oplus \vec{\theta} \quad \text{et} \quad \vec{q}' = \vec{r}' \oplus \vec{\theta}'$ 

$$\langle \sigma_{\mathbf{K}}(\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t}) | \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} - \mathbf{m} \left( \frac{\overline{\mathbf{p}_{i}}}{\mathbf{m}} - \vec{\mathbf{u}} \right) \otimes \left( \frac{\overline{\mathbf{p}_{i}}}{\mathbf{m}} - \vec{\mathbf{u}} \right) \phi(\vec{\mathbf{r}_{i}} - \vec{\mathbf{r}}) \rangle$$
 (IV - 4)

peut se ramener à une expression qui ne dépend plus que de la fonction de distribution d'une molécule. Soit par exemple la composante αβ

$$\langle \sigma_{\mathbf{K}}^{\boldsymbol{\alpha\beta}}(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle = \sum_{\lambda=1}^{d} \int -m \left( \frac{\mathbf{p}_{\alpha}}{m} - \mathbf{u}_{\alpha} \right) \left( \frac{\mathbf{p}_{\beta}}{m} - \mathbf{u}_{\beta} \right) f_{h^{\lambda}=1}^{1}(\vec{\mathbf{r}},\vec{\theta},\vec{p},\vec{\mu}) d\vec{\theta} d\vec{\zeta} (\mathbf{IV} - 5)$$

Pour des raisons de parité, il est évident que la contribution du terme correctif fl  $(\overrightarrow{q_1}, ... \overrightarrow{\zeta_g}, t)$  des fonctions de distribution est mulle,  $h^1..h^d$ 

aussi bien pour la partie cinétique que pour la partie potentielle du tenseur des contraintes. Nous pouvons donc écrire :

- 83 -

$$\langle \sigma^{S\alpha\beta}(\vec{r},t) \rangle = \sum_{\lambda=1}^{d} \int m\left(\frac{P_{\alpha}}{m} - u_{\alpha}\right) \left(\frac{P_{\beta}}{m} - u_{\beta}\right) fo^{1}(\vec{r},\vec{\theta},\vec{p},\vec{\mu}) d\vec{\theta} d\vec{\zeta}$$

$$(IV - 6)$$

$$+ \frac{1}{8} \int_{\lambda=1}^{d} \left( x_{\alpha} \frac{\partial v_{\lambda\lambda}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial x_{\beta}} + x_{\beta} \frac{\partial v_{\lambda\lambda}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial x_{\alpha}} \right) fo^{2}_{h^{\lambda}=2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{\zeta},\vec{\zeta}') d\vec{\theta} d\vec{\zeta} d\vec{q}' d\vec{\zeta}'$$

$$+ \frac{1}{8} \int_{\lambda\neq\eta=1}^{d} \left( x_{\alpha} \frac{\partial v_{\lambda\eta}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial x_{\beta}} + x_{\beta} \frac{\partial v_{\lambda\eta}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial x_{\alpha}} \right) fo^{2}_{h^{\lambda}=2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{\zeta},\vec{\zeta}') d\vec{\theta} d\vec{\zeta} d\vec{q}' d\vec{\zeta}'$$

Le choix d'une distribution Gaussienne des vitesses de translation et de rotation autour de leurs valeurs moyennes (équations (III - 37) et (III - 43) a pour conséquence d'annuler le premier terme du membre de droite de l'équation précédente dans le cas où les indices  $\alpha$  et  $\beta$  sont différents. Dans le cas où  $\alpha = \beta$ , l'intégration sur les quantités de mouvement donne

$$\langle \sigma_{\mathbf{K}}^{\mathbf{a}\alpha}(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle = \frac{3}{2} kT(\vec{\mathbf{r}},t) \int_{\lambda=1}^{\lambda=1} fo^{1} (\vec{\mathbf{q}},\vec{\boldsymbol{\zeta}}) d\vec{\theta} d\vec{\boldsymbol{\zeta}}$$
$$= \frac{3}{2} k \langle v(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle T(\vec{\mathbf{r}},t) \qquad (IV - 7)$$

Dans l'interprétation phénoménologique que nous avons rappelée au chapitre II, on développait les composantes du tenseur des contraintes en fonction des écarts des variables thermodynamiques à leurs valeurs d'équilibre. Nous procéderons d'une manière analogue, mais en utilisant les variables thermodynamiques figurant explicitement dans la fonction de distribution. Ces variables seront donc la température (au lieu de l'entropie), les déformations et les "potentiels thermodynamiques" (au lieu du degré

- 84 -

d'avancement de la réaction). Pour cela, en nous reportant à la relation (III - 21), nous pouvons écrire pour deux molécules i et j situées dans l'unité de volume autour du point  $\vec{r}$ 

$$\mathbf{v}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) = \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \in \alpha\beta} (\mathbf{r},\mathbf{t}) \left[ \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\alpha} \rangle_{\mathbf{e}} \frac{\partial \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\beta} \rangle_{\mathbf{e}}} + \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\beta} \rangle_{\mathbf{e}} \frac{\partial \mathbf{v}^{\mathbf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}j}^{\alpha} \rangle_{\mathbf{e}}} \right]$$
(IV-8)

Comme nous l'avons déjà souligné, le terme  $\frac{1}{2} \xrightarrow{rot} s(r,t)$  n'est jamais pris en compte en théorie de l'élasticité.

Dès lors, en développant la fonction de distribution de g molécules, nous obtenons :

$$fo^{g}_{h^{1}..h^{d}}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}}) = fe^{g}_{h^{1}..h^{d}} + \left(\frac{\partial fo^{g}_{h^{1}..h^{d}}}{\partial T}\right)^{e} (T(\overrightarrow{r},t) - T_{e}) + \left(\frac{\partial fo^{g}_{h^{1}..h^{d}}}{\partial \gamma}\right)^{e}$$

$$+ \sum_{\lambda=1}^{d} \left( \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial \mu^{\lambda}} \right)^{e} (\mu^{\lambda}(\vec{r},t) - \mu_{e}^{\lambda})$$
 (IV - 9)

Les valeurs des dérivées sont prises à l'équilibre thermodynamique c'estdire lorsque  $\gamma = 0$ ,  $T(\vec{r},t) = T_e$  et  $\mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \mu_e^{\lambda}$ 

Ce sont des dérivées partielles par rapport à une variable d'état thermodynamique, les autres variables d'état étant maintenues constantes.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial T} \end{pmatrix}^{e} = \left[ \begin{pmatrix} \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial T} \\ \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial T} \end{pmatrix}^{e} \lambda : 1 \rightarrow d \right]$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial \gamma} \end{pmatrix}^{e} = \left[ \begin{pmatrix} \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial \gamma} \\ \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial \gamma} \end{pmatrix}^{e} \lambda : 1 \rightarrow d \right]$$

$$\lambda : 1 \rightarrow d$$

Ces termes sont aisément calculables. Les calculs s'apparentent à ceux de la théorie des perturbations appliquée à la recherche de la fonction de distribution de paires (fonction de distribution d'équilibre) dans les liquides et les gaz. 23 - 27

On trouve successivement :

- la dérivée par rapport aux potentiels thermodynamiques.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f o_{h}^{1} \dots h^{d}}{\partial \mu^{\lambda}} \end{pmatrix}^{e} = -\beta h^{\lambda} f e_{1}^{g} (\overrightarrow{q_{1}} \dots \overrightarrow{\zeta_{g}}) -\beta \begin{cases} g + 1 \\ f e_{1} \\ h^{1} \dots h^{\lambda} + 1 \\ h^{1} \dots h^{\lambda}$$

- la dérivée par rapport à la température :

$$\left(\frac{\Im_{fo_{h}} I \dots h^{d}}{\Im_{T}}\right)^{e} = k\beta^{2} \left[\sum_{\lambda=1}^{d} \mu_{e}^{\lambda} h^{\lambda} + \sum_{i=1}^{g} \left(\frac{\left|\overrightarrow{p_{i}} - \overrightarrow{mu}\right|^{2}}{2m} + \frac{\left|\overrightarrow{\mu_{i}} - \overrightarrow{L\omega}\right|^{2}}{2I}\right) + \sum_{i>j=1}^{g} \nabla^{e}(i,j) \right] f_{e_{h}}^{g} (\overrightarrow{q_{1}} \dots \overrightarrow{\zeta_{g}}) +$$

$$k\beta^{2} \int \sum_{\lambda=1}^{d} \left( \mu_{e}^{\lambda} + \frac{\left| \overrightarrow{p_{g+1}} - \overrightarrow{mu} \right|^{2}}{2m} + \frac{\left| \overrightarrow{\mu_{g+1}} - \overrightarrow{I\omega} \right|^{2}}{2I} \right) \left\{ \begin{array}{c} g^{+1} \\ fe_{1} \\ h^{1} \\ h^{1} \\ h^{1} \\ h^{1} \\ g^{+1} \end{array} \right. \left. \left. \left. \overrightarrow{f_{g+1}} \right)^{2} \\ \left. - \frac{g}{fe_{1}} \\ h^{1} \\ h^{1} \\ h^{2} \\ g^{-1} \\ h^{2} \\ g^{-1} \\ g^{-1}$$

- 86 -

$$+ k\beta^{2} \sum_{\lambda=1}^{d} \sum_{i=1}^{g} \int \mathbf{v}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{i}, \mathbf{g}+1) f_{e}^{g+1} \int \mathbf{v}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{i}, \mathbf{g}+1) f_{e}^{g+1} \int \mathbf{v}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{i}, \mathbf{g}+1) f_{e}^{g+1} \int \mathbf{v}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{g}+1, \mathbf{g}+2) \left\{ f_{e}^{g+2} \int \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{h}, \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e}) \int \mathbf{v}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{g}+1, \mathbf{g}+2) \left\{ f_{e}^{g+2} \int \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{h}, \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e}) \int \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{h}, \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e}) \right\} \right\}$$

$$= f_{e}^{g} \int \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{h}, \mathbf{h}, \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e}) \int \mathbf{h}_{\lambda_{i}}^{e} (\mathbf{h}, \mathbf{$$

- la dérivée par rapport à  $\gamma$  :

$$\frac{\partial f_{0,h} I_{v,k} d}{\partial \gamma} = -\beta \int_{i>j=1}^{g} v^{p}(i,j) \int_{h^{1}..h^{d}}^{g} (\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}})$$

$$-\beta \int_{\lambda=1}^{d} \int_{i=1}^{g} \int_{n^{1},n^{\lambda}}^{v} (i,g+1,t) \int_{h^{1}..h^{\lambda}+1..h^{d}}^{g+1} (\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g+1}}) \overrightarrow{dq_{g+1}} d\overrightarrow{\zeta_{g+1}}$$

$$-\frac{\beta}{2} \int_{\lambda=1}^{d} \int_{\lambda}^{y} (g+1,g+2,t) \left\{ \int_{h^{1}..h^{\lambda}+2..h^{d}}^{g+2} (\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g+2}}) (IV - I3) - \int_{h^{1}..h^{d}}^{g} (\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g+2}}) \int_{h^{2}}^{d} (\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\overrightarrow{q_{g+2}} d\overrightarrow{\zeta_{g+2}} d\overrightarrow$$

- 87 -

$$-\frac{\beta}{2} \sum_{\substack{\lambda \neq \eta = 1 \\ h \neq \eta = 1}}^{d} \int v_{\lambda \eta}^{p}(g^{\pm 1}, g^{\pm 2}, t) \left\{ \begin{array}{c} g^{\pm 2} \\ fe_{1} \\ h \cdot h^{\lambda} + 1 \cdot h^{\eta} + 1 \cdot h^{d}}(\overrightarrow{q_{1}} \cdot \cdot \overrightarrow{\zeta_{g^{\pm 2}}}) \right. \\ \left. - \frac{g}{fe_{1}} \underbrace{q_{1}}_{h \cdot h^{d}}(\overrightarrow{q_{1}} \cdot \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) \right\}_{\substack{q = 1 \\ h^{\lambda} = 1 \\ h^{\lambda} = 1 \\ h^{\eta} = 1}}^{2} (\overrightarrow{q_{g^{\pm 1}}}, \overrightarrow{\zeta_{g^{\pm 1}}}, \overrightarrow{q_{g^{\pm 2}}}, \overrightarrow{\zeta_{g^{\pm 2}}}) \left. \right] \overrightarrow{q_{g^{\pm 1}}} \overrightarrow{q_{g^{\pm 2}}} \overrightarrow{\zeta_{g^{\pm 2}}} \right\}_{\substack{q = 1 \\ q = 1 \\ q$$

Pour simplifier les notations, écrivons la relation (IV - 9) sous la forme.

$$f_{h^{1}..h^{d}}^{g}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}}) = f_{e_{1}}^{g}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}}) + F_{h^{1}..h^{d}}^{g}[T] (T(\overrightarrow{r},t) - T_{e})$$

$$(IV - 14)$$

$$+ \sum_{\alpha \ \beta} \sum_{p} F_{h^{1}..h^{d}}^{g} [\varepsilon_{\alpha\beta}]\varepsilon_{\alpha\beta}(\overrightarrow{r},t) + \sum_{\lambda=1}^{d} F_{h^{1}..h^{d}}^{g}[\lambda] (u^{\lambda}(\overrightarrow{r},t) - u_{e}^{\lambda})$$

où les termes entre crochets correspondent à des indices et non à des variables. Nous pouvons maintenant mettre l'expression du tenseur des contraintes sous la forme :

$$\begin{split} & \overset{S\alpha\beta}{\langle\sigma}(\vec{r},t)\rangle = \sigma_{o}^{S\alpha\beta} + L^{S\alpha\beta}[T] \quad (T(\vec{r},t) - T_{e}) \\ & + \frac{\gamma}{\gamma} \int_{\delta=1}^{3} L^{S\alpha\beta}[\epsilon_{\gamma\delta}] \epsilon_{\gamma\delta} + \frac{\zeta}{\lambda=1}^{d} L^{S\alpha\beta}[\lambda] \quad (\mu^{\lambda}(\vec{r},t) - \mu_{e}^{\lambda}) \\ & \text{Les termes } \sigma_{o}^{S\alpha\beta} \text{ sont des constantes qui s'expriment par :} \\ & \sigma_{o}^{S\alpha\beta} = \frac{1}{8} \sum_{\lambda=1}^{d} \int b_{\lambda\lambda}^{\alpha\beta}(\vec{q},\vec{q}') \int_{e_{\lambda\eta}^{2}}^{2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{\zeta},\vec{\zeta}') \quad d\vec{\theta} \quad d\vec{\zeta} \quad d\vec{q}'d\vec{\zeta}' \\ & + \frac{1}{8} \sum_{\lambda\neq\eta=1}^{2} \int b_{\lambda\eta}^{\alpha\beta}(\vec{q},\vec{q}') \int_{e_{\lambda\eta}^{2}}^{2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{\zeta},\vec{\zeta}') \quad d\vec{\theta} \quad d\vec{\zeta} \quad d\vec{q}'d\vec{\zeta}' \\ & + \frac{1}{8} \sum_{\lambda\neq\eta=1}^{2} \int b_{\lambda\eta}^{\alpha\beta}(\vec{q},\vec{q}') \int_{e_{\lambda\eta}^{2}}^{2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{\zeta},\vec{\zeta}') \quad d\vec{\theta} \quad d\vec{\zeta} \quad d\vec{q}'d\vec{\zeta}' \end{split}$$

- 88 -

- 89 -

avec la convention :

$$\mathbf{b}_{\lambda\eta}^{\boldsymbol{\alpha\beta}}(\vec{q},\vec{q}') = \mathbf{X}_{\alpha} \frac{\partial \mathbf{v}_{\lambda\eta}^{\boldsymbol{e}}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial \mathbf{X}_{\beta}} + \mathbf{X}_{\beta} \frac{\partial \mathbf{v}_{\lambda\eta}^{\boldsymbol{e}}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial \mathbf{X}_{\alpha}} \qquad (\mathbf{IV} - 17)$$

De même nous avons :

$$L^{S\alpha\beta} [T] = \frac{1}{8} \sum_{\lambda=1}^{d} \int b^{\alpha\beta}_{\lambda\lambda} (\vec{q},\vec{q}') F^{2}_{h^{\lambda}=2} [T] \vec{d\theta} \vec{d\zeta} \vec{dq'} \vec{d\zeta'}$$
(IV - 18)  
+  $\frac{1}{8} \sum_{\lambda\neq\eta=1}^{\zeta} \int b^{\alpha\beta}_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}') F^{2}_{h^{\lambda}=h^{\eta}=1} [T] \vec{d\theta} \vec{d\zeta} \vec{dq'} \vec{d\zeta'}$   
+  $\frac{1}{8} \sum_{\lambda=1}^{\zeta} \int b^{\alpha\beta}_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}') F^{2}_{h^{\lambda}=h^{\eta}=1} [T] \vec{d\theta} \vec{d\zeta} \vec{dq'} \vec{d\zeta'}$   
+  $\frac{1}{8} \sum_{\lambda\neq\eta=1}^{\zeta} \int b^{\alpha\beta}_{\lambda\lambda} (\vec{q},\vec{q}') F^{2}_{h^{\lambda}=2} [\lambda'] \vec{d\theta} \vec{d\zeta} \vec{dq'} \vec{d\zeta'}$ (IV - 19)  
+  $\frac{1}{8} \sum_{\lambda\neq\eta=1}^{\zeta} \int b^{\alpha\beta}_{\lambda\eta} (\vec{q},\vec{q}') F^{2}_{h^{\lambda}=h^{\eta}=1} [\lambda'] \vec{d\theta} \vec{d\zeta} \vec{dq'} \vec{d\zeta'}$ 

En posant

$$a_{\lambda\eta}^{\alpha\beta\gamma\delta} = X_{\alpha} \left[ x_{\gamma}^{e} \frac{\partial^{2} v_{\lambda\eta}^{e}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial X_{\beta} \partial X_{\delta}^{e}} + x_{\delta}^{e} \frac{\partial^{2} v_{\lambda\eta}^{e}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial X_{\beta} \partial X_{\gamma}^{e}} \right]$$

$$+ X_{\beta} \left[ x_{\gamma}^{e} \frac{\partial^{2} v_{\lambda\eta}^{e}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\delta}^{e}} + x_{\delta}^{e} \frac{\partial^{2} v_{\lambda\eta}^{e}(\vec{q},\vec{q}')}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\gamma}^{e}} \right]$$

$$(IV - 20)$$

on obtient pour les autres constantes :

$$\mathbf{L} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\delta}} \end{bmatrix} = -\frac{1}{16} \sum_{\lambda=1}^{d} \begin{bmatrix} a^{\alpha\beta\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\delta}} & (\vec{q},\vec{q}') \mathbf{f} \mathbf{e}_{\lambda} \\ \lambda\lambda & h^{\lambda=2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{q},\vec{q}',\vec{\zeta},\vec{\zeta}' \end{bmatrix} \overrightarrow{d\theta} \overrightarrow{d\zeta} \overrightarrow{dq}' \overrightarrow{d\zeta}'$$

$$-\frac{1}{16}\sum_{\lambda\neq\eta=1}^{\sum d} \int a^{\alpha\beta\gamma\delta} (\vec{q},\vec{q}') f_{e}^{2} (\vec{q},\vec{q}',\vec{z},\vec{z}') \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}' \vec{d\xi}' (\vec{q},\vec{q}') f_{e}^{\lambda} (\vec{q},\vec{q}',\vec{z},\vec{z}') \vec{d\theta} \vec{d\xi} \vec{dq}' \vec{d\xi}' (\vec{q},\vec{q}') \vec{f}_{e}^{\lambda} \vec{f$$

Puisque l'énergie potentielle d'interaction de 2 molécules i et j ne dépend que de leurs coordonnées relatives, les fonctions de distribution seront elles aussi des fonctions de  $\vec{r} - \vec{r}'$ . Aussi pouvons nous affirmer que les expressions précédentes  $\sigma_0^{S \alpha \beta}$ ,  $L^{S \alpha \beta}[T]$ ,  $L^{S \alpha \beta}[\epsilon_{\gamma \delta}]$ ,  $L^{S \alpha \beta}[\lambda]$  sont des constantes;

 $\alpha\beta$ Les termes  $\sigma_{o}$  représentent des contraintes existant dans le cristal en absence d'onde acoustique.

Nous poserons comme il est habituel en hydrodynamique

$$P(\vec{r},t) [E] = \langle \sigma_{K}(\vec{r},t) \rangle + \frac{1}{3} (Trace [\sigma_{o}])[E](IV - 22)$$

où [E] est la matrice identité. Ceci nous définit la pression  $P(\vec{r},t)$ existant au point  $\vec{r}$  à l'instant t.

$$P(\vec{r},t) = \frac{3}{2} k \langle v(\vec{r},t) \rangle T(\vec{r},t) + \frac{1}{3} Trace [\sigma_0]$$

Lorsque nous avons établi les équations du mouvement, nous n'avons jamais temu compte de la pression et des contraintes qu'elle introduit dans le cristal, aussi négligerons-nous ce terme.

- 90 -

La matrice  $[\sigma_0] - \frac{1}{3}$  (Trace  $[\sigma_0]$ ) [E] correspond aux contraintes existant dans le cristal en absence d'onde acoustique, dues par exemple à d'éventuelles lacunes ou dislocations.

Nous admettrons qu'elles sont nulles et nous écrirons finalement le développement du tenseur des contraintes :

$$< \left[\sigma^{S}(\vec{r},t)\right] > = L^{S} \left[T\right] (T(\vec{r},t) - T_{e}) + \frac{\sum_{\gamma}}{\delta} L^{S} \left[\varepsilon_{\gamma\delta}\right] \varepsilon_{\gamma\delta} + \frac{\sum_{\lambda=1}^{d} L^{S} \left[\lambda\right] (\mu^{\lambda}(\vec{r},t) - \mu_{e}^{\lambda})$$
(IV - 23)

Les différentes composantes du tenseur des contraintes apparaissent comme des fonctions linéaires des écarts des variables thermodynamiques locales à leurs valeurs d'équilibre. Il semblerait d'après l'équation précédente que ces composantes dépendent de trois variables thermodynamiques. En fait il existe des relations entre ces variables.

On pourrait penser obtenir une première relation en indiquant que la propagation d'une onde ultrasonore dans un cristal est un phénomène adiabatique, ce qui peut s'exprimer en égalant à zéro le flux de chaleur

 $\vec{J}_0(\vec{r},t) = 0$  (IV - 24)

Toutefois la propriété d'adiabadicité doit plutôt apparaître comme une conséquence de la manière dont se fait la propagation de l'onde ultrasonore et ne doit pas apparaître en hypothèse.

Fouret et Fontaine 9 utilisent comme variables d'état thermodynamiques l'entropie, les déformations et le degré d'avancement de la réaction G 7 T (c'est-à-dire pratiquement le nombre de molécules de chaque forme). En faisant remarquer que la production d'entropie est un infiniment

- 91 -

petit du second ordre, ils supposent que le processus est isentropique. Il nous serait possible d'utiliser également cette hypothèse.

En effet, nous avons introduit un ensemble de fonctions de disloc tribution locales f n<sup>1</sup>..n<sup>d</sup> a partir desquelles nous pouvons définir l'entropie

par unité de volume au point  $\vec{r}$  à l'instant t.

$$\mathbf{S}(\mathbf{\vec{r}},\mathbf{t}) = \sum_{\mathbf{n}^{1} > \mathbf{0} \ \mathbf{n}^{d} > \mathbf{0}} \left[ \int_{\mathbf{n}^{1} \cdot \cdot \cdot \mathbf{n}^{d}}^{\mathbf{loc}} (\vec{q}_{1} \cdot \cdot \vec{\zeta}_{v}, t) \log f_{\mathbf{n}^{1} \cdot \cdot \cdot \mathbf{n}^{d}}^{\mathbf{loc}} (\vec{q}_{1} \cdot \cdot \vec{\zeta}_{v}, t) \vec{dq}_{1} \cdot \cdot \vec{d\zeta}_{v} \right]$$

$$(IV - 25)$$

Il nous suffit dès lors de développer l'expression précédente autour de l'équilibre et d'écrire que la production d'entropie est nulle pour obtenir une relation entre les variables thermodynamiques locales.

$$\left( \frac{\partial S(\vec{r},t)}{\partial T} \right)_{\gamma,\mu\lambda}^{e} (T(\vec{r},t) - T_{e}) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left( \frac{\partial S(\vec{r},t)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_{\Gamma,\mu\lambda}^{e} \varepsilon_{\alpha\beta} (\vec{r},t)$$

$$+ \sum_{\lambda=1}^{d} \left( \frac{\partial S(\vec{r},t)}{\partial \mu^{\lambda}} \right)_{P}^{e} (\mu^{\lambda}(\vec{r},t) - \mu_{e}^{\lambda}) = 0$$

$$(IV - 26)$$

Les coefficients de ce développement sont calculables à partir de la relation (IV - 25) précédente.

L'hypothèse d'un processus isentropique est assez arbitraire. En fait l'équation à utiliser est l'équation d'état du cristal. Elle nous est malheureusement inconnue.

Nous nous contenterons de signaler l'existence de cette équation et nous n'en retiendrons que sa conséquence : l'écart local de température par rapport à la température d'équilibre est relié aux déformations subies par le cristal et aux "potentiels thermodynamiques" associés à chacune des orientations. Ainsi les composantes du tenseur des contraintes ne dépendent plus que de deux variables thermodynamiques.

Fouret et Fontaine utilisent, non les potentiels thermodynamiques mais le degré d'avancement de la réaction G Z T. Nous aurions pu, pour suivre de plus près leur étude, employer les nombres de molécules dans chacune des orientations discernables. Cependant nous nous serions heurtés à deux difficultés :

- les fonctions de distribution que nous avons introduites ne dépendent pas de façon explicite de ces variables. Il en résulte une grande complexité des calculs. Ceux-ci sont cependant indiqués en annexe.

- nous ne possédons pas leurs équations d'évolution, c'est-à-dire d'équations du type de (I - 18). Par contre les "potentiels thermodynamiques" ont été introduits à partir de valeurs moyennes de variables dynamiques (équation II - 112) et nous pouvons obtenir leur loi d'évolution. Ceci est l'objet du chapitre suivant. LES POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

CHAPITRE - V -

Nous avons défini au chapitre II, un ensemble de potentiels thermodynamiques  $\mu^{\lambda}(\vec{r},t)$  correspondant chacun à l'une des orientations  $\vec{\Omega}^{\lambda}$  des molécules du cristal, en posant (équation II -)

$$\mu^{\lambda}(\vec{r},t) = - \frac{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di \underline{v}_{\theta_{i}}}{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di \underline{v}_{\theta_{i}}} \left\{ \begin{array}{c} E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c};t) \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{T} \\ e^{\lambda}(\Gamma_{c};r) f(\Gamma_{c};r) f(\Gamma_{c};t) \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{T} \\ e^{\lambda}(\Gamma_{c};r) f(\Gamma_{c};r) f(\Gamma_{c}$$

et nous avons vu que cette définition permettait d'obtenir des équations d'évolution identiques aux équations hydrodynamiques habituelles.

Rappelons que dans la relation précédente  $E^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t)$  est la variable dynamique associée à l'énergie des molécules situées au point  $\vec{r}$  et qui ont l'orientation  $\vec{\Omega}^{\lambda}$ , tandis que  $n^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r})$  désigne le nombre de ces molécules par unité de volume en ce même point  $\vec{r}$ .  $f(\Gamma_{c}; t)$  est la fonction de distribution relative à la configuration c du système et  $\vec{\mu_{i}}$  désigne le moment cinétique de la molécule i dont le moment d'inertie est I. Développons les expressions qui intervienment dans chacune des deux intégrales :

$$\mu^{\lambda}(\vec{r},t) = -\frac{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \left( \begin{array}{c} \sum_{i=1}^{N} & \overrightarrow{\mu_{i}} \\ i=1 & \overline{1} & \overline{r} & \overline{grad} \\ \hline 1 & \overline{r} & \overline{r} & \overline{r} \\ \hline \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) & \left( \begin{array}{c} \sum_{i=1}^{N} & \overrightarrow{\mu_{i}} \\ i=1 & \overline{1} & \overline{r} & \overline{grad} \\ \hline 1 & \overline{r} & \overline{r} & \overline{r} \\ \hline \theta_{i} & \overline{r} \end{array} \right) d\Gamma_{c} + \cdots$$

- 94 -

$$-\frac{\sum_{c} \int_{\Gamma} \left( \sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\theta_{i}} E^{\lambda}(\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}, t) f(\Gamma_{c}; t) \right) d\Gamma_{c}}{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} n^{\lambda}(\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}) \left( \sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\theta_{i}} f(\Gamma_{c}; t) \right) d\Gamma_{c}}$$
(V - 1)

Nous pouvons ainsi écrire le potentiel thermodynamique  $\mu^{\lambda}(\vec{r},t)$  comme le rapport  $\frac{\langle c^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle}{\langle c^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle}$  des valeurs moyennes de deux variables dynamiques locales

$$C^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{u}_{i}}{1} & \overline{\operatorname{grad}} \\ i \end{bmatrix} \left( \operatorname{Log} f(\Gamma_{c};t) \right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{u}_{i}}{1} \cdot \overline{\operatorname{grad}} E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)$$

$$(V-2)$$

$$D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \left[ \sum_{i=1}^{\sum} \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{\theta_{i}} \left( \text{Log } f(\Gamma_{c};t) \right) \right] \qquad (V-3)$$

Les expressions de ces variables dynamiques locales font intervenir la fonction de distribution  $f(\Gamma_c;t)$  elle-même ce qui ne présente aucun inconvénient.

Exprimons la dérivée par rapport au temps de ces potentiels thermodynamiques

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \frac{\partial}{\partial t} \langle C^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \frac{\mu^{\lambda}(\vec{r},t)}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \frac{\partial}{\partial t} \langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle \quad (\nabla - 4)$$

Les dérivées des valeurs moyennes des variables dynamiques peuvent se calculer à l'aide de la loi d'évolution (II - 45). Nous sommes dans le cas où la variable dynamique dépend explicitement du temps ainsi que des orientations des molécules. On obtient pour la première

- 95 -

 $\frac{\partial}{\partial t} < c^{\lambda}(r,t) > = -\left\langle \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \right|_{i=1}^{N} \frac{\prod_{i=1}^{N} \frac{\mu_{i}}{1}}{1} \cdot \frac{grad}{\theta_{i}} \left( \text{Log } f(\Gamma_{c},t) \right) \right\rangle$  $- \left\langle E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \begin{array}{c} \stackrel{N}{=} & \stackrel{N}{\xrightarrow{1}} \\ \stackrel{\mu_{i}}{=} & \stackrel{\mu_{i}}{\xrightarrow{1}} & \stackrel{\mu_{i}}{\xrightarrow{1}} & \stackrel{\mu_{i}}{\xrightarrow{1}} \\ \begin{array}{c} \text{grad} & \frac{3}{3t} \\ \left| \text{Log } f(\Gamma_{c},t) \right\rangle \\ \end{array} \right\rangle$ 

$$-\left\langle \mathbb{E}^{N}(\Gamma_{c};\mathbf{r},t) \right|_{i=1}^{L} \left| \overrightarrow{T} \cdot \operatorname{grad}_{\theta_{1}} \right|_{\partial t} \left| \operatorname{log} f(\Gamma_{c},t) \right\rangle \qquad (v-5)$$

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{\mu_{1}}}{1} \cdot \operatorname{grad}_{\theta_{1}} \right|_{\partial t} \left| \operatorname{grad}_{c}(\Gamma_{c};\overrightarrow{r},t) \right\rangle$$

$$- \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\operatorname{grad}}{\operatorname{grad}} c^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \cdot \operatorname{grad}_{\zeta_{i}} H(\Gamma_{c},t) - \operatorname{grad}_{\zeta_{i}} c^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \cdot \operatorname{grad}_{q_{i}} H(\Gamma_{c},t) \right\rangle$$

$$r \left\langle \sum_{i=1}^{N} c^{N}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \cdot \operatorname{grad}_{q_{i}} H(\Gamma_{c},t) - \operatorname{grad}_{\zeta_{i}} c^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \cdot \operatorname{grad}_{q_{i}} H(\Gamma_{c},t) \right\rangle$$

+ 
$$\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di_{v} \left[ c^{\lambda}(r_{c}; \vec{r}, t) f(r_{c}, t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right] dr_{c}$$

rapport au temps tandis que le dernier représente l'influence des mouvements Les trois premiers termes correspondent à la dérivée partielle par de réorientation moléculaires.

De même pour la dérivée de <D $^{\lambda}(\vec{r},t)>$  par rapport au temps

$$\frac{\frac{\partial}{\partial t}}{\frac{\partial}{\partial t}} < D^{\lambda}(\vec{r}, t) > = \left\langle n^{\lambda}(\Gamma_{c}, \vec{r}) \right|_{i=1}^{\Sigma} \frac{\mu_{i}}{1} \cdot \frac{\pi a d}{\theta_{i}} \left( \frac{\partial}{\partial t} \log f(\Gamma_{c}, t) \right) \right\rangle$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\beta a d}{q_{i}} D^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) \cdot \frac{\beta a d}{q_{i}} H(\Gamma_{c}, t) - \frac{\beta r a d}{\zeta_{i}} D^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) \cdot \frac{\beta r a d}{q_{i}} H(\Gamma_{c}, t) \right\rangle$$

$$- \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}}^{\Sigma} \frac{1}{\delta_{i}} di \frac{\eta}{\psi} \left[ D^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) f(\Gamma_{c}, t) \frac{\eta}{\mu_{i}} \right] d\Gamma_{c}$$

$$\left( V - 6 \right)$$

() -

Ð

dr

I. 96 ł

Dans les expressions précédentes intervient le terme

$$\frac{\partial}{\partial t} \log f(\Gamma_{c}, t) = \frac{1}{f(\Gamma_{c}, t)} \frac{\partial}{\partial t} f(\Gamma_{c}, t) \qquad (V - 7)$$

Compte-tenu de l'équation de Liouville

$$\frac{d}{dt} f(\Gamma_{c}, t) = 0 = \frac{\partial}{\partial t} f(\Gamma_{c}, t) + \sum_{i=1}^{N} \left[ \frac{\overline{\text{grad}}}{\zeta_{i}} H(\Gamma_{c}, t) \cdot \overline{\text{grad}}_{q_{i}} f(\Gamma_{c}, t) - \overline{\frac{\text{grad}}{\zeta_{i}}} f(\Gamma_{c}, t) - \overline{\frac{\text{grad}}{\zeta_{i}}} f(\Gamma_{c}, t) \right]$$

les expressions

$$\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} E^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) \xrightarrow{\overrightarrow{\mu_{i}}} I \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{\theta_{i}}} \left[ \frac{\partial}{\partial t} f(\Gamma_{c}, t) + \sum_{j=1}^{N} \left( \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{\zeta_{j}}} H(\Gamma_{c}, t) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{q_{j}}} f(\Gamma_{c}, t) - \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\vec{\zeta_{j}}} f(\Gamma_{c}, t) \right) \right]$$

et

$$\sum_{c} \int_{\substack{i=1 \\ \Gamma_{c}}} \sum_{i=1}^{N} n^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t) \xrightarrow{\overrightarrow{\mu_{i}}} \overline{f} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{\theta_{i}}} \left[ \frac{\partial}{\partial t} f(\Gamma_{c}, t) + \frac{\sum_{j=1}^{N} \left( \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{\zeta_{j}}} H(\Gamma_{c}, t) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{q_{j}}} f(\Gamma_{c}, t) - \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\overrightarrow{q_{j}}} f(\Gamma_{c}, t) \right) \right]$$

qui interviennent dans le développement des calculs respectifs de  $\frac{\partial}{\partial t} < C^{\lambda}(\vec{r},t) >$ et  $\frac{\partial}{\partial t} < D^{\lambda}(\vec{r},t) >$  sont nulles. Il s'ensuit que l'on peut, après quelques

- 98 -

qui intervient dans l'équation (V - 8). Transformons le afin de le mettre sous une forme analogue à l'expression (II - 43), c'est-à-dire en faisant apparaître un flux à travers la surface  $S(\vec{\Omega}_i)$  dans l'espace de phase  $\Gamma_c$  qui entoure le domaine correspondant à l'orientation  $\vec{\Omega}^i$ .

$$\frac{1}{1} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\vec{\alpha}_{1}} \sum_{\vec{\alpha}_{2}} \cdots \sum_{\vec{\alpha}_{1}=\vec{\alpha}^{1}} \int_{\Gamma_{c}} d(\Gamma_{c} - \gamma_{\vec{\theta}_{1}}) \sum_{\vec{\alpha}_{1}=\vec{\alpha}^{1}} \int_{S(\vec{\alpha}_{1})} E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)f(\Gamma_{c},t) \overline{\text{grad}}_{i} H(\Gamma_{c},t).$$

$$(V - 11)$$

Il convient ici de faire une remarque importante. Puisque l'énergie cinétique ne dépend que des dérivées des variables angulaires, seule intervient l'énergie potentielle dans le calcul de grad,  $H(\Gamma_c, t)$ . Or la surface  $\theta_i$ 

S  $(\vec{\Omega}_i)$  correspond au sommet de la barrière de potentiel entourant l'orientation  $\vec{\Omega}^i$ , autrement dit à une valeur maximale de l'énergie potentielle. Ceci entraîne que

$$grad_{\theta_i} H(\Gamma_c, t) = 0 \qquad (V - 12)$$

sur la surface  $S(\vec{\Omega}_i)$  avec pour conséquence la nullité de l'expression (V - 10).

En outre, dans les relations (V - 8) et (V - 9) apparaissent les expressions du courant d'énergie et du courant de masse des molécules d'orientation  $\vec{n}^{\lambda}$ . En effet, si nous nous reportons aux calculs du chapitre II, nous remarquons que :

$$\int_{j=1}^{N} \left[ \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{i} \in \mathbb{A}(\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}, t) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\zeta_{i}} \operatorname{H}(\Gamma_{c}, t) - \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\zeta_{i}} \in \mathbb{A}(\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}, t) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{q_{i}} \operatorname{H}(\Gamma_{c}, t) \right]$$

$$= -\operatorname{diy}_{r} \overline{\chi^{\lambda}(\Gamma_{c}; \overrightarrow{r}, t)}$$

- 99 -

où 
$$\chi^{\lambda}(\Gamma_c; \dot{r}, t)$$
 est donné par l'équation (II - 110), et que

$$\sum_{j=1}^{N} \left[ \overrightarrow{\text{grad}}_{q_{i}} n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{\zeta_{i}} H(\Gamma_{c},t) - \overrightarrow{\text{grad}}_{\zeta_{i}} n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{q_{i}} H(\Gamma_{c},t) \right]$$

$$= -\operatorname{diy}_{\overrightarrow{\mathbf{r}}} \frac{1}{m} \xrightarrow{p^{\lambda}(\Gamma_{c};\overrightarrow{\mathbf{r}})} = -\operatorname{diy}_{\overrightarrow{\mathbf{r}}} \left[ n^{\lambda}(\Gamma_{c};\overrightarrow{\mathbf{r}}) \xrightarrow{\overrightarrow{\lambda}(\overrightarrow{\mathbf{r}},t)} \right]$$

 $P^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r})$  étant défini par la relation (II - 17)

Ainsi, nous écrirons finalement la dérivée par rapport au temps des potentiels thermodynamiques définie par (V - 5) sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \frac{-1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \cdot \left[ \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \frac{\operatorname{grad}}{\vartheta_{i}} \left( \log f(\Gamma_{c},t) \right) + \overline{\operatorname{grad}}_{\vartheta_{i}} \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \right] \rangle$$

$$+ \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \frac{\operatorname{div}}{\vec{r}} \left\{ \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\operatorname{div}}{\vartheta_{i}} \left[ f(\Gamma_{c},t) \chi^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \otimes \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \right] d\Gamma_{c} \right\}$$

$$(V - 13)$$

$$- \frac{\mu^{\lambda}(\vec{r},t)}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \frac{\operatorname{div}}{\vec{r}} \left\{ \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\operatorname{div}}{\vartheta_{i}} \left[ f(\Gamma_{c},t) \eta^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \psi^{\lambda}(\vec{r},t) \otimes \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \right] d\Gamma_{c} \right\}$$

$$+ \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\operatorname{div}}{\vartheta_{i}} \left[ \left( c^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - \mu^{\lambda}(\vec{r},t) D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \right) f(\Gamma_{c},t) \psi_{i} \right] d\Gamma_{c}$$

ou encore, après quelques transformations en introduisant la dérivée barycentrique définie par rapport au mouvement du centre de masse de l'unité de volume

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u(\vec{r}, t) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}$$
- 101 -

$$\frac{d}{dt} \quad \mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \frac{-1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \langle \vec{i} = 1 \quad \vec{1} \quad \cdot \left[ \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \frac{\operatorname{grad}}{\partial t} \operatorname{Log} f(\Gamma_{c},t) + \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \right] \rangle$$

$$+ \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \frac{di_{Y}}{r} \quad \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{di_{Y}}{di_{i}} \left[ f(\Gamma_{c},t) \left[ \chi^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \frac{\partial (\vec{r},t)}{\partial t} \right] \right] \frac{d\Gamma_{c}}{T} \right] d\Gamma_{c}$$

$$+ \left[ \overrightarrow{u^{\lambda}(\vec{r},t)} - \overrightarrow{u(\vec{r},t)} \right] \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) \qquad (V - 14)$$

$$+ \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{di_{Y}}{di_{i}} \left[ \left( C^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - \mu^{\lambda}(\vec{r},t) D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \right) f(\Gamma_{c},t) \overrightarrow{u_{i}} \right] d\Gamma_{c}$$

Nous avons détaillé les calculs qui aboutissent à l'équation précédente en raison de son importance. Nous pensons qu'il est bon également de commenter ce résultat.

Examinons tout de suite le troisième terme du membre de droite

$$\left[ u^{\lambda}(\vec{r},t) - u(\vec{r},t) \right]$$
.  $\overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{r}} u^{\lambda}(\vec{r},t)$  (V - 15)

Il fait intervenir la différence entre la vitesse moyenne du centre de masse de l'unité de volume au point  $\vec{r}$  et la vitesse moyenne en ce même point des molécules dans l'orientation  $\vec{\alpha}^{\lambda}$ . Il doit être relié au flux de diffusion des molécules ayant cette orientation par rapport au mouvement barycentrique. Nous avons déjà convenu à plusieurs reprises de négliger ce flux. Aussi ferons nous l'hypothèse

$$\overrightarrow{u} (\overrightarrow{r}, t) = \overrightarrow{u} (\overrightarrow{r}, t)$$
 (V - 16)

Dans le premier terme, nous voyons apparaître la dérivée partielle par rapport au temps de l'énergie des molécules orientées suivant  $\vec{\Omega}^{\lambda}$ . Puisque l'énergie cinétique de ces molécules ne dépend pas du temps,

- 102 -

$$\frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{\partial V^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{cases} \sum_{i \neq j=1}^{N} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega}_{i}) v(i,j,t) \phi(\vec{r}_{i} - \vec{r}) \end{cases}$$
(V - 17)

Or nous avons montré que l'énergie d'interaction de deux molécules i et j situées dans l'unité de volume autour du point  $\vec{r}$  se mettait sous la forme

$$\mathbf{v} (\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) = \mathbf{v}^{\mathsf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{t}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{\Sigma} \sum_{\beta} \left[ \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\alpha} \rangle_{\mathsf{e}} \frac{\partial \mathbf{v}^{\mathsf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\beta} \rangle_{\mathsf{e}}} + \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\beta} \rangle_{\mathsf{e}} \frac{\partial \mathbf{v}^{\mathsf{e}}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \langle \mathbf{x}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\alpha} \rangle_{\mathsf{e}}} \right] \epsilon_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t})$$

Il s'ensuit que la dérivée par rapport au temps  $\frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c}; \vec{r}, t)}{\partial t}$  est directement proportionnelle aux dérivées par rapport au temps des déformations :

$$\frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} K^{\lambda}_{\alpha\beta}(\Gamma_{c};\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)}{dt} \qquad (V - 18)$$

Nous écrirons donc :

$$\frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t)\rangle} \langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{1} \cdot \left[ \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \frac{\overrightarrow{\operatorname{grad}}}{\overrightarrow{\theta_{i}}} \left( \log f(\Gamma_{c},t) \right) + \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{\partial E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t)}{\partial t} \right] \rangle$$

$$= -\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \cdot K^{\lambda}_{\alpha\beta}(\Gamma_{c};\vec{r}) \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{\theta}_{i}} \left( \text{Log } f(\Gamma_{c},t) \right) + \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{\theta}_{i}} K^{\lambda}_{\alpha\beta}(\Gamma_{c};\vec{r}) \rangle \frac{d\epsilon_{\alpha}(\vec{r},t)}{dt}$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} A^{\lambda}_{\alpha\beta}(\vec{r},t) \frac{d\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)}{dt} \qquad (V - 19)$$

Les coefficients  $A^{\lambda}_{\alpha\beta}(\vec{r},t)$  dépendent du temps car ils font intervenir des valeurs moyennes calculées à partir de la fonction de distribution hors d'équilibre. Toutefois, si nous gardons dans l'équation (V - 14) uniquement les termes ne dépendant qu'au premier ordre des écarts des variables thermodynamiques à leurs valeurs d'équilibre, nous sommes conduits à calculer ces valeurs moyennes à partir de la fonction de distribution d'équilibre. Dans ces conditions les coefficients  $A^{\lambda}_{\alpha\beta}$  sont indépendants du temps.

A ce point de notre discussion, l'équation (V - 14) peut être mise sous la forme

$$\frac{d}{dt} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}^{\lambda}(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)}{dt}$$

$$+ \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \frac{diy}{\vec{r}} \sum_{c} \int_{c} \sum_{\substack{i=1 \ diy}{\theta_{i}}}^{N} \frac{diy}{\vec{r}} \left[ f(\Gamma_{c},t) \left( \overrightarrow{\chi^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \overline{u(\vec{r},t)} \right) \bigotimes \overrightarrow{\frac{\mu_{i}}{T}} \right] d\Gamma_{c}$$

$$(V - 21)$$

$$+ \frac{1}{\langle D^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle} \sum_{c} \int_{c} \sum_{\substack{i=1 \ diy}{\theta_{i}}}^{N} \frac{diy}{\vec{r}} \left[ \left( C^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - \mu^{\lambda}(\vec{r},t) D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \right) f(\Gamma_{c},t) \overline{\mu_{i}} \right] d\Gamma_{c}$$

A l'équilibre cette équation devient :  

$$\mu_{e}^{\lambda} \sum_{c} \int_{c} \sum_{i=1}^{N} di \underbrace{v}_{\theta_{i}} (D_{e}^{\lambda} (\Gamma_{c}; \vec{r}) f_{e} (\Gamma_{c}) \underbrace{\overrightarrow{\mu_{i}}}_{i}) d\Gamma_{c}$$

$$= \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di \underbrace{v}_{\theta_{i}} \left[ \left( C_{e}^{\lambda} (\Gamma_{c}; \vec{r}) + \frac{1}{1} di \underbrace{v}_{r} J_{ue}^{\lambda} \right) fe (\Gamma_{c}) \underbrace{\overrightarrow{\mu_{i}}}_{i} \right] d\Gamma_{c}$$

$$(V - 22)$$

où  $C_e^{\lambda}$  ( $\Gamma_c; \vec{r}$ ) et  $D_e^{\lambda}(\Gamma_c; \vec{r})$  désignent les expressions de  $C^{\lambda}(\Gamma_c; \vec{r}, t)$  et  $D^{\lambda}(\Gamma_c; \vec{r}, t)$ en absence de perturbation.

Cette relation correspond aux mouvements de réorientation qui existent à l'équilibre, en absence d'onde acoustique.

Développons la relation (V - 21). Nous obtenons en tenant compte de l'équation (V - 22) précédente.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \sum_{\alpha\beta} A^{\lambda}_{\alpha\beta}(\vec{r}) \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)}{\mathrm{d}t} + \left\{ \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathrm{d}i\mathbf{v}}{\theta_{i}} \right\} \left[ \left( c^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) \right) \right]$$

$$- C_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) + \frac{1}{T} \operatorname{div}_{\vec{r}} \left( J_{u}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - \vec{J}_{ue}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right) \\ - \mu_{e}^{\lambda} \left( D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - D_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right) \right] f_{e}(\Gamma_{c})\vec{\mu_{i}} d\Gamma_{c} \\ + \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\vec{\theta_{i}}} \left\{ C_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) + \frac{1}{T} \operatorname{div}_{\vec{r}} \vec{J}_{ue}^{\lambda} \right.$$

$$\left. + \frac{V_{e}}{P_{e}}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right] \left( f(\Gamma_{c},t) - f_{e}(\Gamma_{c}) \right) \vec{\mu_{i}} d\Gamma_{c}$$

$$\left. - \left( \mu^{\lambda}(\vec{r},t) - \mu_{e}^{\lambda} \right) \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\vec{\theta_{i}}} \left\{ D_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) - f_{e}(\Gamma_{c}) \right) \vec{\mu_{i}} d\Gamma_{c}$$

$$\left. \times f_{e}(\Gamma_{c}) \vec{\mu_{i}} \right\} d\Gamma_{c} \right\} / \sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\vec{\theta_{i}}} \left[ n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) - f_{e}(\Gamma_{c}) \cdot \vec{\mu_{i}} \right] d\Gamma_{c}$$

Or puisque

$$D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = \sum_{i=1}^{N} di\underline{v}_{\theta_{i}} \left[ n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) f(\Gamma_{c},t) \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{I} \right]$$
$$D^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - D^{\lambda}_{e}(\Gamma_{c};\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} di\underline{v}_{\theta_{i}} \left[ n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \left( f(\Gamma_{c},t) - f_{e}(\Gamma_{c}) \right) \frac{\overrightarrow{\mu_{i}}}{I} \right] \quad (V - 24)$$

Et comme

$$C^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -\sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\substack{\vec{\theta}_{i} \\ i}} \left[ E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) f(\Gamma_{c},t) \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \right]$$

$$C^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - C_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) = -\sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\substack{\vec{\theta}_{i} \\ i}} \left[ E_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \left( f(\Gamma_{c},t) - f_{e}(\Gamma_{c}) \right) \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \right]$$

$$(V - 25)$$

$$-\sum_{i=1}^{N} \operatorname{div}_{\substack{\vec{\theta}_{i} \\ i}} \left[ \left( E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - E_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) \right) f_{e}(\Gamma_{c}) \frac{\vec{\mu}_{i}}{T} \right]$$

La différence  $E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) = -E_{e}^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r})$  dépend des déformations au point  $\vec{r}$ . En effet, les équations (II - 31) à (II - 33) nous permettent d'écrire :

$$E^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r},t) - E^{\lambda}_{e}(\Gamma_{c};\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i\neq j} \delta_{\lambda}(\vec{\Omega_{i}}) v^{p}(i,j,t)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{i\neq j} \left[ \langle x_{ij}^{\alpha} \rangle_{e} \frac{\partial v^{e}(i,j)}{\partial \langle x_{ij}^{\perp\beta} \rangle_{e}} + \langle x_{ij}^{\beta} \rangle_{e} \frac{\partial v^{e}(i,j)}{\partial \langle x_{ij}^{\alpha} \rangle_{e}} \right] \delta_{\lambda}(\vec{n}_{i}) \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)$$

Il en est de même pour le terme div  $\begin{bmatrix} J_u^{\lambda}(\Gamma_c; \vec{r}, t) & - & J_{ue}^{\lambda}(\Gamma_c; \vec{r}) \end{bmatrix}$ . Il suffit pour

s'en convaincre de se reporter aux relations (II - 121) et (II - 110). En développant comme nous l'avons fait jusqu'à présent les fonctions de distribution autour de leurs valeurs à l'équilibre (en fonction des écarts des variables thermodynamiques locales à leurs valeurs d'équilibre) nous pouvons mettre la relation (V - 23) sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}^{\lambda}(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t)}{dt} + B_{T}^{\lambda}(\vec{r}) \left[T(\vec{r},t) - T_{e}\right] + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\alpha\beta} B_{\varepsilon_{\alpha\beta}}^{\lambda}(\vec{r}) \varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t) + \sum_{\eta=1}^{d} B^{\lambda\eta}(\vec{r}) \left[\mu^{\eta}(\vec{r},t) - \mu_{e}^{\eta}\right] \qquad (V - 27)$$

La dérivée par rapport au temps du potentiel thermodynamique relatif à l'orientation  $\lambda$  dépend donc

- des déformations

- de leurs dérivées par rapport au temps

- de la variation de température

- des variations de tous les potentiels thermodynamiques.

Nous avons déjà indiqué que l'on pouvait obtenir une relation entre les variables thermodynamiques en faisant une hypothèse d'adiabadicité ou d'isen-

- 105 -

tropie du processus. Nous supposerons désormais qu'une telle hypothèse a été faite et que nous avons supprimé la température de la liste des variables thermodynamiques dont dépend le système. Dès lors la relation (V - 27) est devenue

$$\frac{d}{dt} \mu^{\lambda}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha\beta} \left[ A^{\lambda}_{\alpha\beta}(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)}{dt} + G^{\lambda}_{\alpha\beta}(\vec{r}) \varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) \right] + \sum_{\eta=1}^{d} G^{\lambda\eta}(\vec{r}) \left[ \mu^{\eta}(\vec{r}, t) - \mu_{e}^{\eta} \right] \qquad (V - 28)$$

A partir du développement du tenseur des contraintes établi au chapitre précédent et compte-tenu d'une hypothèse d'adiabadicité ou d'isentropie afin d'éliminer la température, nous obtenons :

$$\langle \sigma^{\alpha\beta}(\vec{r},t) \rangle = \sum_{\gamma\delta} M^{\gamma\delta}_{\alpha\beta} \varepsilon_{\gamma\delta}(\vec{r},t) + \sum_{\lambda=1}^{d} M^{\lambda}_{\alpha\beta} \left[ \mu^{\lambda}(\vec{r},t) - \mu^{\lambda}_{e} \right] (V - 29)$$

Notre but est maintenant de résoudre ce système d'équations. Les potentiels thermodynamiques que nous avons introduits au chapitre II ne sont pas tous indépendants. Il existe entre eux une relation que nous avons déjà utilisée dans ce même chapitre. La définition de  $\mu^{\lambda}$  nous permet en effet d'écrire :

$$\sum_{\lambda=1}^{d} \mu^{\lambda}(\vec{r},t) \Gamma_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{d} \frac{div}{\theta_{i}} \left[ n^{\lambda}(\Gamma_{c};\vec{r}) f(\Gamma_{c},t) \overline{\mu_{i}} \right] d\Gamma_{c} = 0 \qquad (V - 30)$$

Limitons nous au cas de deux orientations distinctes afin de simplifier les calculs et aussi de pouvoir comparer plus directement nos résultats à ceux de la théorie phénoménologique. Dans ces conditions les équations (V - 28) et (V - 29) compte-tenu de (V - 30) prennent la forme

$$\frac{d}{dt} \mu = \sum_{\alpha\beta} \left[ A_{\alpha\beta} \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dt} + G_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \right] + \alpha(\mu - \mu_e) \qquad (V - 31)$$

$$\langle \sigma^{\alpha\beta} \rangle = \sum_{\gamma\delta} M_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta} + N_{\alpha\beta}(\mu - \mu_e) \qquad (V - 32)$$

Dans ces équations, µ désigne le potentiel thermodynamique de l'une des deux orientations (l'orientation 1 par exemple). Auquel cas, si on pose

$$a = \frac{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di \underbrace{v}_{\theta_{i}} \left( n^{1}(\Gamma_{c}; \hat{r}) f(\Gamma_{c}; t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right) d\Gamma_{c}}{\sum_{c} \int_{\Gamma_{c}} \sum_{i=1}^{N} di \underbrace{v}_{\theta_{i}} \left( n^{2}(\Gamma_{c}; \hat{r}) f(\Gamma_{c}; t) \overrightarrow{\mu_{i}} \right) d\Gamma_{c}}$$
(V - 33)

lors 
$$\alpha = G^{11} - a G^{12}$$
 (V - 34)

$$N_{\alpha\beta} = M_{\alpha\beta}^{1} - a M_{\alpha\beta}^{2} \qquad (V - 35)$$

Imaginons une excitation sinusoïdale appliquée progressivement depuis un instant infiniment lointain

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{r},t) = \varepsilon_{\alpha\beta}^{0}(\vec{r}) e^{\varepsilon t} e^{i\omega t}$$
 (V - 36)

où ε est une valeur positive très petite. Alors, la méthode de variation des constantes appliquée à l'équation (V - 31) nous conduit à

$$\mu - \mu_{e} = \sum_{\alpha\beta} \frac{(i\omega + \varepsilon)A_{\alpha\beta} + G_{\alpha\beta}}{i\omega + \varepsilon + \alpha} \varepsilon_{\alpha\beta}^{o}(\vec{r}) \left| e^{(\varepsilon + \alpha + i\omega)t} \right|_{-\infty}^{t} (v - 37)$$

Avant l'application de la perturbation  $(t \rightarrow -\infty)$  le système est en équilibre  $(\mu - \mu_e = 0)$ . Dans ces conditions, en faisant tendre  $\varepsilon$  vers zéro :

$$\mu - \mu_{e} = \frac{\sum \sum \alpha}{\alpha \beta} \frac{i\omega A \gamma \delta}{i\omega + \alpha} \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) \qquad (V - 38)$$

L'équation (V - 32) devient

а

$$\sigma^{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[ M^{\gamma\delta}_{\alpha\beta} + N_{\alpha\beta} \frac{i\omegaA_{\gamma\delta} + G_{\gamma\delta}}{i\omega + \alpha} \right] \varepsilon_{\gamma\delta}(\vec{r}, t) \qquad (V - 39)$$

- 108 -

Si la fréquence devient très grande

$$\sigma^{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[ M^{\gamma\delta}_{\alpha\beta} + N_{\alpha\beta} A_{\gamma\delta} \right] \epsilon_{\gamma\delta}(\vec{r}, t) \qquad (V - 40)$$
$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c^{\infty}_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} \qquad (V - 41)$$

Et pour une fréquence nulle

$$\sigma^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma \delta} \left[ M^{\gamma\delta}_{\alpha\beta} + N_{\alpha\beta} \frac{G^{\gamma\delta}}{\alpha} \right] \epsilon_{\gamma\delta}(\vec{r}, t) \qquad (v - 42)$$
$$= \sum_{\gamma \delta} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} c^{\circ}_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} \qquad (v - 43)$$

Alors

$$\sigma^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \left[ c^{\infty}_{\alpha\beta\gamma\delta} - \left( c^{\infty}_{\alpha\beta\gamma\delta} - c^{0}_{\alpha\beta\gamma\delta} \right) \frac{1}{1 + i \frac{\omega}{\alpha}} \right] \epsilon_{\gamma\delta} \qquad (v - 44)$$

Cette équation correspond exactement à celle établie par FONTAINE H. et FOURET R.

# C O N C L U S I O N

#### C O N C L U S I O N

Les cristaux plastiques constituent un état de la matière condensée encore mal connu, à fortiori lorsqu'ils sont thermodynamiquement hors d'équilibre. La difficulté provient de l'ignorance où nous sommes des processus d'échange d'énergie responsables des réorientations moléculaires qui jouent un rôle considérable dans la dynamique du cristal.

Nous ne prétendons pas avoir résolu le problème posé par la propagation des ondes acoustiques. Nous pensons cependant avoir contribué à sa clarification. Afin de suivre de près l'interprétation donnée par Fontaine H. et Fouret R. nous avons utilisé une méthode statistique inspirée de celle de Kirkwood |15|, que nous avons adaptée à notre problème particulier. Ceci a consisté à faire intervenir les coordonnées de rotation des molécules et à tenir compte des mouvements de réorientation. La prise en considération de tels mouvements dans une étude hydrodynamique d'un ensemble de molécules constitue à notre connaissance une hypothèse originale, qui nous a conduit à établir une loi d'évolution des variables dynamiques particulière à notre problème.

Nous avons alors défini un ensemble de grandeurs que nous avons convenu d'appeler "potentiels thermodynamiques". L'analyse des équations hydrodynamiques du mouvement montre que ces grandeurs jouent le rôle de véritables "potentiels chimiques" (au sens où on les entend habituellement) qui seraient attachés à chacune des orientations possibles des molécules. Cette étude hydrodynamique nous a aidé également à mieux comprendre certains processus qui entrent en jeu, notamment comment l'énergie cinétique de

- 109 -

translation se transforme en énergie cinétique de rotation, en passant d'abord sous la forme d'énergie potentielle.

Lorsque le choix d'un ensemble statistique s'est révélé nécessaire, nous avons montré que celui qui était adapté à notre problème était l'ensemble statistique grand-canonique (alors que l'on utilise habituellement l'ensemble canonique dans le cas de cristaux non plastiques). Après avoir considéré en détail le problème de l'équilibre local, nous avons introduit une fonction de distribution hors d'équilibre, que nous avons développé autour de l'équilibre en fonction des écarts des variables thermodynamiques locales à leurs valeurs à l'équilibre.

La loi d'évolution des potentiels thermodynamiques a fait l'objet d'un chapitre spécial en raison de son importance et nous avons montré comment on pouvait retrouver, à l'aide d'hypothèses simplificatrices, les résultats de la théorie phénoménologique.

Actuellement, la complexité des calculs nous conduit à ne pas pousser plus loin notre analyse. Cette complexité résulte d'abord de la méthode employée elle-même et aussi de sa généralité. Il est possible qu'une meilleure connaissance des cristaux plastiques nous permette certaines hypothèses simplificatrices. Nous pensons qu'il faudrait utiliser une forme explicite de l'Hamiltonien du système, en mettant en évidence le couplage entre les oscillations des molécules et leurs mouvements de réorientation. On pourrait alors à partir d'un hamiltonien de la forme

$$H = H + H$$
  
o couplage

**derire la dynamique du mouvement en traitant le terme**  $H_{couplage}$  comme un **terme de perturbation** |28 - 29|. Cette méthode constitue cependant une toute autre façon d'aborder le problème.

- 110 -

### A N N E X E

#### ANNEXE

Nous avons convenu au chapitre IV d'utiliser comme variables thermodynamiques la température, les déformations et les potentiels thermodynamiques.

Nous indiquons ici les calculs dans le cas où on utilise le nombre de molécules par unité de volume dans chacune des orientations au lieu des potentiels thermodynamiques.

Si nous développons la fonction de distribution de g molécules, nous obtenons :

$$fo_{h}^{g}(\overrightarrow{q_{1}}..\overrightarrow{\zeta_{g}}) = fe_{h}^{g}..h^{d} + \left(\frac{\partial fo_{1}}{h..h^{d}}\right)^{e} (T(\overrightarrow{r},t) - T_{e}) + \left(\frac{\partial fo_{1}}{h..h^{d}}\right)^{e} (A - 1) + \frac{\int_{\lambda=1}^{d} \left(\frac{\partial fo_{1}}{h..h^{d}}\right)^{e}}{\partial \gamma} (A - 1)$$

Les valeurs des dérivées sont prises à l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire lorsque  $\gamma = 0$ ,  $T(\vec{r},t) = T_e$  et  $\langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \langle n^{\lambda} \rangle_e$ .

Cependant les valeurs moyennes  $\langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle$  n'interviennent pas de façon explicite dans l'expression de la fonction de distribution. Elles sont données par la relation

$$\langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \begin{cases} 1 & (\vec{q}_{1}) & \vec{d\theta} \\ h^{\lambda} = 1 & \end{pmatrix}$$
 (A - 2)

- 111 -

#### ANNEXE

Nous avons convenu au chapitre IV d'utiliser comme variables thermodynamiques la température, les déformations et les potentiels thermodynamiques.

Nous indiquons ici les calculs dans le cas où on utilise le nombre de molécules par unité de volume dans chacune des orientations au lieu des potentiels thermodynamiques.

Si nous développons la fonction de distribution de g molécules, nous obtenons :

$$f_{0} \underset{h^{1} \dots h^{d}}{g} (\overrightarrow{q_{1}} \dots \overrightarrow{\zeta_{g}}) = f_{0} \underset{h^{1} \dots h^{d}}{g} + \left( \frac{\partial f_{0}}{h \dots h^{d}}{\partial T} \right)^{e} (T(\overrightarrow{r}, t) - T_{e}) + \left( \frac{\partial f_{0}}{h \dots h^{d}}{\partial Y} \right)^{e} (A - 1)$$

$$+ \sum_{\lambda=1}^{d} \left( \frac{\frac{\partial f \sigma_{1}}{h \cdot h^{d}}}{\frac{\partial \langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle}{\partial \langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle}} \right)^{e} \left[ \langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle - \langle n^{\lambda} \rangle_{e} \right]$$

Les valeurs des dérivées sont prises à l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire lorsque  $\gamma = 0$ ,  $T(\vec{r},t) = T_e$  et  $\langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle = \langle n^{\lambda} \rangle_e$ .

Cependant les valeurs moyennes  $\langle n^{\lambda}(\vec{r},t) \rangle$  n'interviennent pas de **façon explicite dans l'expression** de la fonction de distribution. Elles sont données par la relation

$$\langle \mathbf{n}^{\lambda}(\vec{\mathbf{r}},\mathbf{t})\rangle = \int_{\mathbf{h}^{\lambda}=1}^{1} (\vec{\mathbf{q}}_{1}) \vec{\mathbf{d}\theta}_{1}$$
 (A - 2)

Puisque ce sont les potentiels thermodynamiques qui interviennent de façon explicite dans les fonctions de distribution, nous sommes amenés à quelques transformations mathématiques utilisant les propriétés des jacobiens de manière à exprimer les dérivées qui nous intéressent en fonction de dérivées où interviennent les potentiels thermodynamiques.

$$\mathbf{fo}_{h}^{g} (\vec{q}_{1} \cdot \vec{\zeta}_{g}) = \mathbf{fe}_{h}^{g} (\vec{q}_{1} \cdot \vec{\zeta}_{g}) + \left[ \frac{\begin{array}{c} D(fo_{1}, d^{(1)}, (n^{(1)}), (n^$$

$$\frac{\begin{bmatrix} D(fo^{5}, \langle n^{1} \rangle, \ldots \langle n^{d} \rangle, T) \\ \frac{h^{1} \cdot h^{d}}{D(\gamma, \mu^{1}, \ldots , \langle n^{d} \rangle, T, \gamma)} \\ \frac{p(\langle n^{1} \rangle, \ldots , \langle n^{d} \rangle, T, \gamma)}{p(\mu^{1}, \ldots , \mu^{d}, T, \gamma)} \end{bmatrix}^{e} + \sum_{\lambda=1}^{d} \begin{bmatrix} \frac{D(\langle n^{1} \rangle, \ldots fo_{1}, \ldots \langle n^{d} \rangle, T, \gamma)}{h \cdot h^{d}} \\ \frac{D(\langle n^{1} \rangle, \ldots , \mu^{d}, T, \gamma)}{D(\langle n^{1} \rangle, \ldots , \langle n^{d} \rangle, T, \gamma)} \end{bmatrix}^{e} \\ \begin{bmatrix} \langle n^{\lambda}(\vec{r}, t) \\ -\langle n^{\lambda} \rangle_{e} \end{bmatrix}$$

~

 $D(fo_{1,\ldots,d}^{g}, \langle n^{1} \rangle, \ldots \langle n^{d} \rangle, \gamma)$ 

(A - 4)

D(T,

 $\mu^{1},\ldots,\mu^{d},\gamma)$ 

Dans cette expression apparemment compliquée, tous les termes sont cependant calculables aisément. Par exemple :

- 112 -

$$\frac{p(\varsigma_{n}^{1} \cdot \ldots, \varsigma_{n}^{d} \cdot \tau, \gamma)}{p(\mu^{1} \cdot \ldots, \mu^{d}, T, \gamma)} = \begin{pmatrix} \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{1}}{3\mu^{1}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{1}} \cdot \ldots \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d}}{3\mu^{1}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{1}} \cdot \ldots \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d}}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \\ \vdots & \vdots \\ \left(\frac{2 \varsigma_{n}^{1} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \ldots \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d}}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \\ \begin{pmatrix} \frac{2 \varsigma_{n}^{1} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \ldots \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d}}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \\ \begin{pmatrix} \frac{2 \varsigma_{n}^{1} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \ldots \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \\ \begin{pmatrix} \frac{2 \varsigma_{n}^{1} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{\lambda} \neq \mu^{d}} \cdot \left(\frac{3 \varsigma_{n}^{d} \cdot \ldots}{3\mu^{d}}\right)_{T, \gamma, \mu^{$$

Pour la plupart des cristaux plastiques, le nombre d'orientations discernables est peu élevé. En particulier, dans le cas de deux orientations distinctes  $\vec{\Omega}$  et  $\vec{\Omega}'$ , auxquelles correspondent respectivement les potentiels thermodynamiques  $\mu$  et  $\mu'$  et les densités <n> et <n'>, la fonction de distribution de g = h + h' molécules s'écrit :

$$\mathbf{fo}_{\mathbf{hh'}}^{\mathbf{g}} = \mathbf{fe}_{\mathbf{hh'}}^{\mathbf{g}} + \left( \frac{\partial \mathbf{fo}}{\partial \mathbf{h}} \right)_{\gamma \mu \mu'}^{\mathbf{g}} - \frac{1}{D} \left( \frac{\partial \mathbf{fo}}{\partial \mu} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{g}} \left[ \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial T} \right)_{\gamma \mu \mu}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu}^{\mathbf{e}} - \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} - \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'} \right)_{T \gamma \mu'}^{\mathbf{e}} \left( \frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle}{\partial \mu'}$$

$$+\frac{1}{\overline{D}}\left(\frac{\partial fo^{5}}{\partial \mu'}\right)^{e}_{T\gamma\mu}\left[\left(\frac{\partial \langle n\rangle}{\partial T}\right)^{e}_{\gamma\mu\mu'}\left(\frac{\partial \langle n'\rangle}{\partial \mu}\right)^{e}_{T\gamma\mu'}\left(\frac{\partial \langle n\rangle}{\partial \mu}\right)^{e}_{T\gamma\mu'}\left(\frac{\partial \langle n\rangle}{\partial \mu}\right)^{e}_{T\gamma\mu'}\left(\frac{\partial \langle n\rangle}{\partial T}\right)^{e}_{\gamma\mu\mu'}\right]\right)(T(\vec{r},t) - T_{e})$$

$$+\left(\begin{pmatrix}g\\\frac{\partial fo}{\partial \gamma}\\T\mu\mu'\end{pmatrix}^{e}-\frac{1}{D}\begin{pmatrix}\frac{\partial fo}{\partial \mu}\\\frac{hh'}{\partial \mu}\end{pmatrix}^{e}_{T\gamma\mu'}\left[\begin{pmatrix}\frac{\partial (n)}{\partial \gamma}\\T\mu\mu'\end{pmatrix}^{e}_{T\mu\mu'}\left(\frac{\partial (n)}{\partial \mu'}\right)^{e}_{T\gamma\mu}-\begin{pmatrix}\frac{\partial (n)}{\partial \mu'}\\\frac{\partial (n)}{\partial \mu'}\right)^{e}_{T\gamma\mu'}\left(\frac{\partial (n)}{\partial \gamma}\right)^{e}_{T\mu\mu'}\right]$$

+ 
$$\frac{1}{B} \left( \frac{\partial f o}{\partial \mu'} \right)^{e}_{T\gamma\mu} \left[ \left( \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \gamma} \right)^{e}_{T\mu\mu'} \left( \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} \right)^{e}_{T\gamma\mu'} - \left( \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} \right)^{e}_{T\gamma\mu'} \left( \frac{\partial \langle n' \rangle}{\partial \gamma} \right)^{e}_{T\mu\mu'} \right] \right)$$

$$+\frac{1}{9}\left(\left(\frac{\partial f o}{hh'}\right)^{e}_{T\gamma\mu'}\left(\frac{\partial \langle n'\rangle}{\partial \mu'}\right)^{e}_{T\gamma\mu'}\left(\frac{\partial \langle n\rangle}{\partial \mu'}\right)^{$$

- 114 -

- 115 -

De l'expression de la fonction de distribution four de g molé- $h^{l}$ ... $h^{d}$ 

cules, on a déduit assez aisément (relation IV - 12)

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f \circ_{1}}{h \cdot h^{d}} \\ \frac{h}{\partial \mu^{\lambda}} \end{pmatrix}^{e} = -\beta h^{\lambda} f e_{1}^{g} (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) - \beta \int \begin{pmatrix} g^{+1} \\ f e_{1} \\ h \cdot h^{\lambda+1} \end{pmatrix} (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g+1}}) d\beta (\overrightarrow{q_{1}} \cdot \overrightarrow{\zeta_{g}}) d\beta (\overrightarrow{q_$$

$$- \begin{array}{c} g \\ - fe \\ h^{l} \cdot h^{d} \end{array} \xrightarrow{(q_{1} \cdot \cdot \zeta_{g})} fe \\ h^{\lambda} = 1 \end{array} \xrightarrow{(q_{g+1}, \zeta_{g+1})} \left\{ \begin{array}{c} \overrightarrow{dq_{g+1}} & \overrightarrow{d\zeta_{g+1}} \\ \overrightarrow{dq_{g+1}} & \overrightarrow{d\zeta_{g+1}} \end{array} \right\}$$

Nous avons déjà indiqué (relation A - 2) que la densité de molécules situées au point  $\overrightarrow{r_1}$  et ayant l'orientation  $\overrightarrow{\Omega}^{\lambda}$  s'exprimait par

$$\langle n^{\lambda}(\overrightarrow{r_{1}}) \rangle_{e} = \int fe^{1} (\overrightarrow{q_{1}}, \overrightarrow{\zeta_{1}}) \overrightarrow{d\theta}_{1} \overrightarrow{d\zeta_{1}}$$

On obtient immédiatement, en appliquant la relation précédente

$$\frac{\partial \langle \mathbf{n}^{\lambda}(\overrightarrow{\mathbf{r}_{1}}) \rangle_{\mathbf{e}}}{\partial u_{\mathbf{e}}^{n}} = -\beta \int_{\mathbf{h}^{\lambda}=1}^{\mathbf{fe}^{1}} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\boldsymbol{\zeta}_{1}}) \overrightarrow{d\theta}_{1} \overrightarrow{d\zeta}_{1} - \beta \int_{\mathbf{h}^{n}+1}^{\mathbf{fe}^{2}} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\boldsymbol{\zeta}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\boldsymbol{\zeta}_{2}})$$

$$- fe^{1} (\overrightarrow{q_{1}}, \overrightarrow{\zeta_{1}}) fe^{1} (\overrightarrow{q_{2}}, \overrightarrow{\zeta_{2}}) \int \overrightarrow{d\theta_{1}} \overrightarrow{d\zeta_{1}} \overrightarrow{dq_{2}} \overrightarrow{d\zeta_{2}}$$
 (A - 9)  
h<sup>λ</sup>=1 h<sup>n</sup>=1

La notation fe<sup>2</sup> signifie fe<sup>2</sup> si  $\lambda = \eta$  et fe<sup>2</sup> si  $\lambda \neq \eta$ h<sup>n</sup>+1 h<sup> $\lambda$ </sup>=2 h<sup> $\lambda$ </sup>=1 h<sup> $\eta$ </sup>=1

En prenant pour fe  $(\overrightarrow{q_1}, ... \overrightarrow{\zeta_g})$  les valeurs particulières corresh<sup>1</sup>...h<sup>d</sup> pondant aux différentes orientations fe<sup>1</sup> nous pouvons obtenir les dérivées h<sup> $\lambda$ </sup>=1  $\langle n^{\lambda} \rangle$ par rapport à  $\gamma$  et à T à partir des relations (IV - 13) et (IV - 14)

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \mathbf{T}} & \lambda_{\mathbf{T}} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{T}} & \lambda_{\mathbf{T}} \end{pmatrix}^{\mathbf{e}} = \mathbf{k}\beta^{2} \int \left[ u_{\mathbf{e}}^{\lambda} + \frac{\left| \overrightarrow{\mathbf{p}_{1}} - \overrightarrow{\mathbf{m}_{1}} \right|^{2}}{2\mathbf{m}} + \frac{\left| \overrightarrow{\mathbf{u}_{2}} - \overrightarrow{\mathbf{L}_{\omega}} \right|^{2}}{2\mathbf{T}} \right]^{2} f_{\mathbf{h}_{1}=1}^{4} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}) \overrightarrow{\mathbf{d}}_{1}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{1}^{2}}$$

$$+ \mathbf{k}\beta^{2} \int \sum_{\lambda=1}^{d} \left( u_{\mathbf{e}}^{\lambda} + \frac{\left| \overrightarrow{\mathbf{p}_{2}} - \overrightarrow{\mathbf{m}_{1}} \right|^{2}}{2\mathbf{m}} + \frac{\left| \overrightarrow{\mathbf{u}_{2}} - \overrightarrow{\mathbf{L}_{\omega}} \right|^{2}}{2\mathbf{T}} \right) \left\{ \int_{\mathbf{h}_{2}=2}^{2} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}) \right\}$$

$$- \mathbf{f}e^{1} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}) \mathbf{f}e^{1} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}) \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}_{2}} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2}}$$

$$- \mathbf{f}e^{1} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}) \mathbf{f}e^{1} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}) \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}_{2}} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2} \overrightarrow{\mathbf{d}}_{2}^{2}$$

$$+ \mathbf{k}\beta^{2} \int \sum_{n=1}^{d} v_{nn}^{\mathbf{e}} (1, 2) \mathbf{f}e^{2} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}}) \mathbf{f}e^{2} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}})$$

$$+ \mathbf{k}\beta^{2} \int \sum_{n=1}^{d} v_{nn}^{\mathbf{e}} (2, 3) \left\{ \mathbf{f}e^{3} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}} \right\} - \mathbf{f}e^{2} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}})$$

$$\mathbf{x} \mathbf{f}e^{2} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}) \left\} \overrightarrow{\mathbf{d}}\overrightarrow{\mathbf{q}_{2}} \overrightarrow{\mathbf{d}}\overrightarrow{\mathbf{t}_{2}} \overrightarrow{\mathbf{d}}\overrightarrow{\mathbf{t}_{1}} + \frac{\mathbf{k}\beta^{2}}{2} \mathbf{n}, \underbrace{\sum}_{n=1}^{d} \int v_{nn'}^{\mathbf{e}} (2, 3)$$

$$\left\{ \mathbf{f}e^{3} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}} \right\} - \mathbf{f}e^{2} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}} \right)$$

$$\left\{ \mathbf{f}e^{3} (\overrightarrow{\mathbf{q}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{1}}, \overrightarrow{\mathbf{q}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}} \right\} - \mathbf{f}e^{2} (\overrightarrow{\mathbf{t}_{2}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}}, \overrightarrow{\mathbf{t}_{3}} \right\}$$

 $\overrightarrow{d\zeta_2} \overrightarrow{d\theta_1} \overrightarrow{d\zeta_1}$ 

et

$$\left( \frac{\partial \langle \mathbf{n}^{\lambda} \rangle}{\partial \gamma} \right)^{\mathbf{e}} = -\beta \int_{\eta=1}^{d} v_{\lambda\eta}^{\mathbf{p}}(1,2,t) f_{\mathbf{e}}^{2} \xrightarrow{(q_{1},\zeta_{1},q_{2},\zeta_{2})} \overrightarrow{dq_{2}d\zeta_{2}} \overrightarrow{d\theta_{1}d\zeta_{1}}$$

- 116 -

$$-\frac{\beta}{2} \int_{\eta=1}^{d} \int_{\eta=1}^{p} v_{\eta\eta}^{p}(2,3,t) \left\{ \int_{\eta=1}^{3} (\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{1}},\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) - \int_{\eta=1}^{2} (\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) \right\}$$

$$\times \int_{\eta=1}^{1} (\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{1}}) \int_{\eta=2}^{2} (\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) - \int_{\eta=1}^{2} (\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) \right\}$$

$$\times \left\{ \int_{\eta=1}^{4} (\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{1}}) \int_{\eta=2}^{2} (\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) - \int_{\eta=1}^{2} (\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) \int_{\eta=1}^{2} (\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{1}}) \right\} \right\}$$

$$\times \left\{ \int_{\eta=1}^{4} (\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{1}},\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) - \int_{\eta=1}^{2} (\overrightarrow{q_{2}},\overrightarrow{\zeta_{2}},\overrightarrow{q_{3}},\overrightarrow{\zeta_{3}}) \int_{\eta=1}^{1} (\overrightarrow{q_{1}},\overrightarrow{\zeta_{1}}) \right\} \right\} \left\{ \frac{d}{dq_{2}} \left\{ \frac{d}{d\zeta_{2}} \right\} \right\}$$

On peut dès lors reporter les expressions des dérivées précédentes dans celles des discriminants et obtenir le développement de la fonction de distribution à partir de la relation (A - 3).



- 117 -

## B I B L I O G R A P H I E

- 118 -

	FONTAINE H.				
	Thèse Université de Lille	1973			
2	LONGUEVILLE W.				
	Thèse 3e cycle Université de Lille	1 <b>97</b> 0			
3	DESCAMPS M.				
	Thèse 3e cycle Université de Lille	1973			
4	FONTAINE H., LONGUEVILLE W. et WALLART	ſF.			
	J. de Chim. Phys.	1971	68	n°11-12	1593
5	FONTAINE H. et MORIAMEZ C.				
	J. de Chim. Phys.	1968	65	n°5	969
6	FONTAINE H. et BEE M.				
	Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.	1972	95		441
7	FONTAINE H. et FOURET R.				
	Adv. Mol. Relax. Proc.	1973	5		391
8	LONGUEVILLE W., FONTAINE H. et CHAPOTON	IA.			
	J. de Chim. Phys.	1968	68	n° 3	436
9	ADAM M., BOYER L., VACHER R., BERGER F	). et	CECC	HI L.	
	J. de Phys. Colloque C 5 a	1971	32		233
10	BOYER L., VACHER R., ADAM M. et CECCHI	L.			
	Proceedings of the second internation	onal co	nfere	ence on	
	light scattering in solids				
	Ed. Flammarion Paris	1971			498
11	BOMMEL et DRANSFELD K.				
	Phys. Rev.	1960	117		1245

12	MONTROSE C. J. et LITOWITZ T. A.				
	Neutron inelastic scattering Vienne	1968	1		
13	LEADBETTER A. J. et TURNBULL A.				
	3e Int. Symp. Chem. of Organ				
	Solid State	1972	58		
14	FONTAINE H., FOURET R., BOYER L. et VA	CHER	R.		
	J. de Phys.	1972	33	n°11-12	1115
15	J. H. IRVING et JOHN G. KIRKWOOD				
	J. of Chem. Physics	1950	18	n° 6	817
16	JOHN G. KIRKWOOD et DONALD D. FITTS				
	J. of Chem. Physics	1960	33	n° 5	1317
17	MELVILLE S. GREEN				
	J. of Chem. Physics	1954	22	n° 3	398
18	SCHOFIELD P.				
	Proc. Phys. Soc.	1966	88		149
1 9	KUAN-SHIH YUAN WU et FRED M. SNELL				
	J. of Chem. Phys.	1972	57	n° 1	103
20	DE GROOT et MAZUR				
	Non equilibrium thermodynamics				
	North-Holland Publishing Company				
21	J. K. PERCUS dans H. L. FRISH et J. L.	LEBO	WITZ		
	The equilibrium theory of classical	fluids			

W. A Benjamin INC

- 119 -

22	MASSIGNON D.				
	Mécanique statistique des fluides				
	Dunod				
23	FRANK P. BUFF et FRED M. SCHINDLER				
	J. of Chem. Phys.	1958	<u>29</u>	n° 5	
24	J. A BARKER et D. HENDERSON				
	J. of Chem. Phys.	1967	47	n°11	
25	W. R SMITH, D. HENDERSON et J. A BARK	KER			
	J. of Chem. Physics	1971	55	n°8	
26	K. E GUBBINS, W. R SMITH, M. K THAM,	Е. W Т	IEPE	L	
	Molecular Physics	1971	22	n°6	1089
27	K. E GUBBINS, C. G GRAY				
	Molecular Physics	1972	23	n° 1	187
28	E. PYTTE				
	Physical Review B	1973	8	n° 8	3954
29	E. PYTTE				
	Physical Review B	1973	8	n°8	3978

- 120 -

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Physique du Solide (Dynamique des réseaux) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur FOURET qui a bien voulu me confier ce travail et m'a sans cesse conseillé dans sa réalisation.

Je remercie également Monsieur le Professeur PICK d'avoir accepté d'examiner mon travail avant son achèvement. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour ses nombreux conseils.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur BILLARD qui a bien voulu accepter la présidence du jury.

Monsieur FONTAINE m'a fait bénéficier de son expérience. Je lui suis reconnaissant d'avoir toujours su trouver le temps de répondre à mes questions concernant les techniques expérimentales.

Madame WARLOUZE a spontanément accepté de se charger d'un travail de dactylographie souvent pénible. Je serais inorat de ne pas la remercier ici.

Mes ultimes remerciements vont à Monsieur RAFFAUT qui s'est chargé des croquis, au personnel du Département de Physique ainsi qu'à tous mes camarades de laboratoire.