

# Ch 2 : Milieux diélectriques

Bibliographie du chapitre :

- BFR, électromagnétisme IV, milieux matériels
- Kittel, physique de l'état solide
- Diu, physique statistique
- Cohen Tannoudji, mécanique quantique
- Perez, électromagnétisme

## I – Polarisation induite

### I.1 – Susceptibilité électrique (statique)

Un isolant plongé dans un champ électrique se polarise.

Dans le cas de champs suffisamment faibles, la réponse du milieu est linéaire et la relation entre P et E est tensorielle. On écrit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 [\chi_e] \vec{E} \quad \text{susceptibilité électrique : } [\chi_e]$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + [\chi_e]) \vec{E} \quad \text{permittivité} \quad \epsilon = \epsilon_0 (1 + [\chi_e])$$

Dans un cristal, D et E ne sont pas colinéaires (biréfringence).

Pour un milieu linéaire homogène et isotrope (LHI), on aura  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$

On définit alors la permittivité relative  $\epsilon_r = 1 + \chi_e$

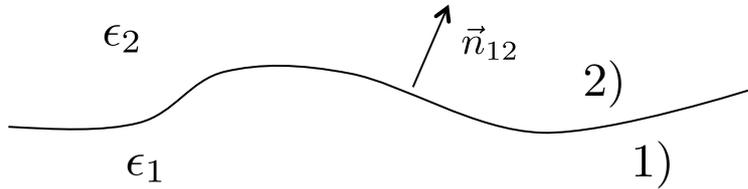
Elle varie fortement avec la densité

$$\text{Gaz (1 bar)} \quad \chi_e \sim 10^{-3} \quad \text{Matière condensée} \quad \chi_e \sim 1 - 100$$

Dans un milieu inhomogène, la susceptibilité peut dépendre de l'espace mais la relation reste locale.

## I.2 – Relations de passage entre deux milieux diélectriques

Elles relient les composantes de E, D, B, H à l'interface entre 2 milieux



Relations de passage générale (à partir des eq. de Maxwell du ch1) :

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n}_{12} = \sigma_{\text{libre}}$$

$$(\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \vec{n}_{12} = 0$$

$$\vec{E}_{\parallel,2} - \vec{E}_{\parallel,1} = \vec{0}$$

$$\vec{H}_{\parallel,2} - \vec{H}_{\parallel,1} = \vec{J}_s \times \vec{n}_{12}$$

Appliqué au cas de diélectriques LHI :

$$(\epsilon_2 \vec{E}_1 - \epsilon_1 \vec{E}_1) \cdot \vec{n}_{12} = \sigma_{\text{libre}}$$

$$\vec{E}_{\parallel,2} - \vec{E}_{\parallel,1} = \vec{0}$$

## II.3 – Résoudre un problème d'électrostatique

Que valent les champs dans tout l'espace en présence d'un diélectrique ?  
Pb à champ imposé (loin), potentiel imposé, charges imposées ...

Méthode rigoureuse :

i) Trouver la forme de la solution  $\vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{\nabla} V) = 0$

ii) Raccorder loin de l'objet (si besoin)  $-\vec{\nabla} V = \vec{E}_{\infty}$

iii) Utiliser les relations de passage pour raccorder aux interfaces

Méthode perturbative (champ imposé) :

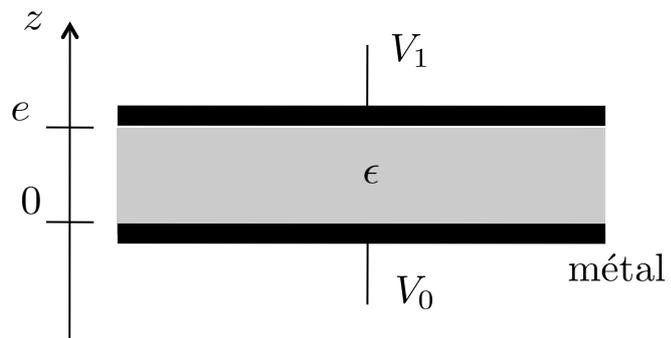
$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \dots \quad \vec{E}_0 = \vec{E}_{\infty} \quad \vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$$

$$\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \dots \quad \vec{P}_i = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}_{i-1}$$

Il faut calculer  $\vec{E}_{i+1}$   $\vec{P}_i$

P1 est uniforme, mais pas les ordres supérieurs (sauf sphère et plaque plane)

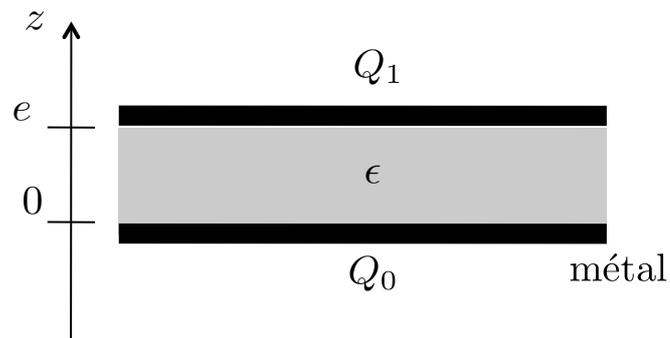
### I.3.A – application au condensateur, potentiel imposé



- 1) Calculer le champ dans le condensateur
- 2) Calculer la capacité du condensateur

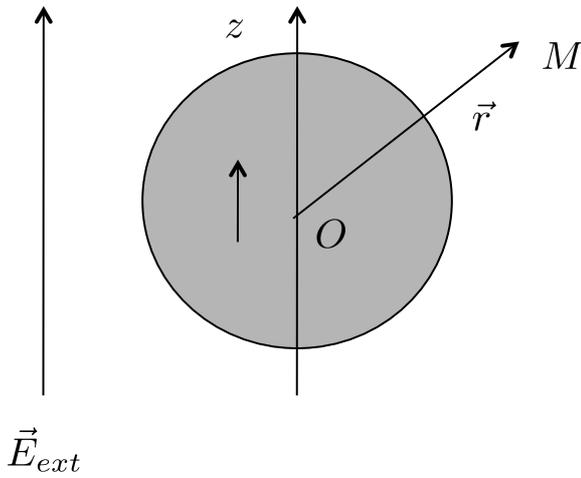
$$Q_0 = C(V_0 - V_1)$$

### I.3.B – application au condensateur, charges imposées



- 1) Calculer le champ dans le condensateur sans diélectrique.
- 2) Calculer le champ avec le diélectrique.
- 3) Retrouver la capacité du condensateur

### I.3.C – Polarisation induite d'une sphère



Champ extérieur appliqué loin de la sphère  
Calcul perturbatif pour une réponse faible

$$\chi_e \ll 1$$

On pose :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \dots$$

$$\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \dots$$

1) Montrer que  $\vec{P}_i = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}_{i-1}$

2) Obtenir P sous forme d'une série. Montrer que l'on a dans une certaine gamme

$$\vec{P} = \epsilon_0 \frac{\chi_e}{1 + \chi_e/3} \vec{E}_{ext}$$

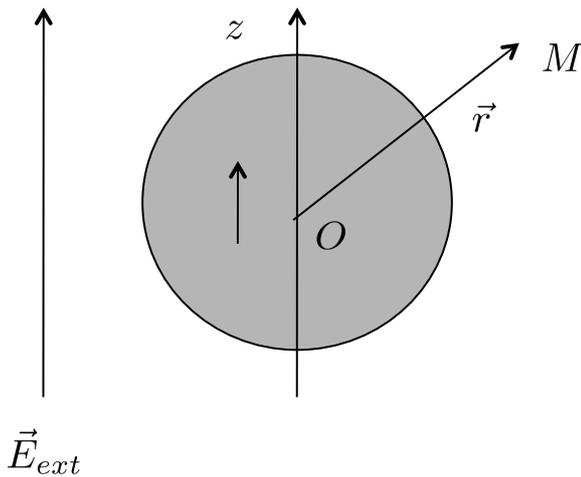
Remarque : dans le cas d'une plaque épaisse.  
Seul le champ perpendiculaire à la plaque dépolairise.

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_0 \chi_e}{1 + \chi_e} \vec{E}_\perp + \epsilon_0 \chi_e \vec{E}_\parallel$$

### I.3.D – Force subie dans un champ extérieur

Une fois que l'on connaît la relation entre P et E, on peut calculer la force subie par la sphère dans un champ inhomogène.

Une application classique : pinces optiques (laser).



On suppose que le champ extérieur varie sur une échelle  $L \gg R$

La force subie est : 
$$\vec{F} = \iiint_V (\vec{P} \cdot \nabla) \vec{E}_{ext} d\tau$$

Cas d'une petite sphère : 
$$\vec{P} = \epsilon_0 \frac{\chi_e}{1 + \chi_e/3} \vec{E}_{ext}$$

$$\vec{F} = \frac{2}{3} \pi R^3 \frac{3\chi_e}{3 + \chi_e} \vec{\nabla} |E_{ext}|^2 = 2\pi R^3 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \vec{\nabla} |E_{ext}|^2$$

Attiré vers les zones de champ intense, P et F saturent si  $\chi_e \gg 1$   
 Pour une sphère le moment en O est nul ( $\vec{P} \times \vec{E} = 0$ )

Remarque : dans le cas d'une plaque épaisse, on trouve un moment non nul car  $\vec{P} \times \vec{E}$  est non nul.

## II – Régimes variables

### II.1 – Susceptibilité complexe d'un milieu linéaire et isotrope

Les diélectriques sont utilisés sur une immense gamme de fréquences qui s'étend de la statique jusqu'aux fréquences optiques. La permittivité dépend donc fortement de la fréquence.

On introduit donc les TF des champs E et P

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}_\omega(\vec{r}) e^{i\omega t} d\omega \quad \vec{P}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{P}_\omega(\vec{r}) e^{i\omega t} d\omega$$

Attention :  $\vec{P}_\omega(\vec{r})$   $\vec{E}_\omega(\vec{r})$  ne sont pas homogène à P et E

La relation n'est simple que dans l'espace de Fourier

$$\vec{P}_\omega(\vec{r}) = \epsilon_0 \underline{\chi}_e(\vec{r}, \omega) \vec{E}_\omega(\vec{r}) \quad \underline{\chi}_e = \underline{\chi}_e' + i\underline{\chi}_e''$$

$$\underline{\epsilon}_r = 1 + \underline{\chi}_e \quad \underline{\epsilon}_r = \underline{\epsilon}_r' + i\underline{\epsilon}_r''$$

La relation reste locale (en espace) entre les champs

### II.2 – Réponse à un champ polychromatique

Dans le cadre de la réponse linéaire, la relation est une convolution

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \frac{\epsilon_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t \vec{E}(\vec{r}, \tau) G(\vec{r}, t - \tau) d\tau$$

La valeur de P dépend des valeurs de E aux instants antérieurs

G est la fonction réponse, liée à la susceptibilité complexe

$$\underline{\chi}_e(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

C'est une transformée de Hilbert et non une TF (causalité).

La susceptibilité est une fonction analytique, ses parties réelles et imaginaires sont liées par les relations de Kramers-Krönig.

$$\chi_e'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\Omega \chi_e''(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad \chi_e''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\chi_e'(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$

La partie imaginaire « ressemble » à la dérivée de la partie réelle. Elles portent la même information, on ne peut les modéliser indépendamment.

## Vérification du lien entre $\mathbf{G}$ et la susceptibilité : le système d'ordre 1

Décrit assez bien la dynamique temporelle du mécanisme de polarisation d'orientation. L'équation d'évolution est :

$$\tau_p \frac{d\vec{P}}{dt} + \vec{P} = \epsilon_0 \chi_0 \vec{E}$$

- 1) Résoudre l'équation dans l'espace de Fourier
- 2) Résoudre directement l'équation dans l'espace physique
- 3) Vérifier la relation entre  $\mathbf{G}$  et la susceptibilité

## II.3 – Considérations énergétiques

Extension du théorème de Poynting

Bilan de puissance transmise aux charges libres :  $\mathcal{P}_v = -\vec{J}_{\text{libre}} \cdot \vec{E}$

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = -\vec{J}_{\text{libre}} \cdot \vec{E}$$

Démonstration à partir des équations de Maxwell

$$E \cdot \nabla \times H = J_{\text{libre}} \cdot E + E \cdot \partial_t D \quad (1)$$

$$H \cdot \nabla \times E = -H \cdot \partial_t B \quad (2)$$

$$(1) - (2) \quad E \cdot \partial_t D + H \cdot \partial_t B + \boxed{H \cdot \nabla \times E - E \cdot \nabla \times H} = -J_{\text{libre}} \cdot E$$

Analyse vectorielle  $\boxed{\nabla \cdot (E \times H)} = H \cdot \nabla \times E - E \cdot \nabla \times H$

**Dans le vide, la situation était très claire puisque le terme**

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{\partial u_{em}}{\partial t}$$

est la dérivée temporelle de la densité volumique d'énergie électromagnétique

$$u_{em} = \frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}$$

**Dans un diélectrique (non magnétique) la situation est plus complexe :**

Le vecteur de Poynting reste bien  $\vec{R} = \vec{E} \times \vec{H} \simeq \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}$

Mais i) D et E ne sont pas proportionnels :  ~~$\vec{D}(\vec{r}, t) = [\epsilon] \vec{E}(\vec{r}, t)$~~

ii) Il faut que la permittivité soit une constante (champ quasi-statique), ou que la gamme de fréquence soit réduite (quasi-monochromatique) pour que l'on puisse toujours écrire la densité d'énergie comme

$$u_{em} \simeq \frac{\epsilon E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}$$

**Ce n'est pas vrai en général !**

# III – Mécanismes de polarisation

## III.1 – Polarisabilité

Une entité microscopique se modifie en présence d'un champ électrique extérieur, elle acquiert un moment dipolaire.

$$\vec{p} = \epsilon_0[\alpha]\vec{E}_{loc}$$

$[\alpha]$  Tenseur polarisabilité. Homogène à un volume  $[m^3]$

$\vec{E}_{loc}$  Champ local vu par l'atome ou la molécule.  
C'est le champ extérieur dans un gaz, mais pas dans un corps dense ...

Grands types de mécanismes :

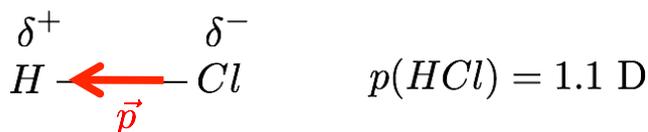
Polarisation d'orientation (molécules polaires)

Polarisation électronique (déformation de la fonction d'onde)

Polarisation ionique (déformation de la structure cristalline)

### III.1.A – Polarisabilité d'orientation

Ce mécanisme concerne les liquides ou les gaz composés de molécules possédant un moment dipolaire permanent.



C'est un effet de compétition entre orientation et agitation thermique qui se modélise bien dans le cadre de la statistique de Boltzmann. On considère ici N dipôles.

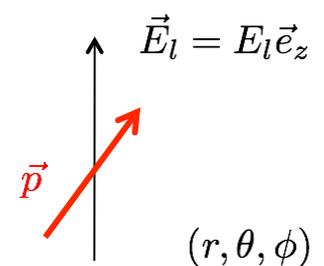
L'énergie d'interaction d'un dipôle avec le champ local est

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E}_l = -pE_l \cos \theta$$

On ignore les interactions dipôle-dipôle (sinon int. van der Waals, livre Atkins)

On suppose qu'il y a séparation des interactions entre particules sans champ et du potentiel U. l'énergie potentiel du dipôle i s'écrit :

$$U_i = U_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \vec{p}_i \cdot \vec{E}_l$$



## Quelques propriétés importantes pour ce type de modèles

Le hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum \frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_{loc} \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}_0 = \sum \frac{1}{2} m v_i^2 + U_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

C'est la somme du hamiltonien en champ nul  $\mathcal{H}_0$  (indépendant des orientations des dipôles) et d'une énergie potentielle d'interaction dipôle-champ

Deux conséquences :

i) La fonction de partition se sépare en un produit.  $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 \mathcal{Z}_{Ndipoles}$

L'énergie libre est donc la somme de deux termes.  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_{Ndipoles}$

ii) Les dipôles étant indépendants, on a  $\mathcal{Z}_{Ndipoles} = (\mathcal{Z}_{1dipoles})^N$

$$\mathcal{F}_{Ndipoles} = -NkT \log \mathcal{Z}_{1dipoles}$$

On ne cherche ici qu'à obtenir l'expression du moment dipolaire moyen d'un dipôle. i) et ii) montrent qu'on peut le faire en moyennant directement sur les configurations d'énergie  $U$  et en ignorant les autres degrés de liberté du système (position et impulsion)

La probabilité d'un état d'énergie  $U$  s'écrit :

$$dP(U) = A e^{-\frac{U}{k_B T}} \sin \theta d\theta d\phi \quad \theta \in [0, \pi] \quad \phi \in [0, 2\pi[$$

Avec la normalisation :  $A \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\frac{U}{k_B T}} \sin \theta d\theta d\phi = 1$

Si on choisit l'axe  $z$  tel que  $\vec{E}_l = E_l \vec{e}_z$ , on aura :

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \langle p \vec{e}_r \cdot \vec{e}_x \rangle \\ \langle p_y \rangle &= \langle p \vec{e}_r \cdot \vec{e}_y \rangle \\ \langle p_z \rangle &= \langle p \vec{e}_r \cdot \vec{e}_z \rangle \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \langle f(\theta, \phi) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\theta, \phi) \exp\left(-\frac{U(\theta)}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta d\phi}{2\pi \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U(\theta)}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

$$U(\theta) = -pE_l \cos \theta$$

**Exercice** : ce problème possède une solution analytique faisant intervenir la Fonction de Langevin

$$\langle p_z \rangle = p \mathcal{L} \left( \frac{p E_l}{kT} \right) \quad \mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

**On suppose que la température est telle que l'on ait**  $U \ll k_B T$

**Montrer que l'on a :**  $\langle \vec{p} \rangle \simeq \frac{p^2}{3k_B T} \vec{E}_l$

**Cette hypothèse n'est pas restrictive**

ODG : ddp de 100 V sur 100 microns,  $pE \sim 10^{-23} \text{ j} \ll kT \sim 10^{-21} \text{ j}$

La dépendance en température, bien vérifiée expérimentalement, est le signe d'un effet statistique.

Modèle dynamique de type visqueux :  $\tau_{or} \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} + \langle \vec{p} \rangle = \epsilon_0 \alpha_{or} \vec{E}_l$   
Les molécules doivent tourner



### III.1.B – Polarisabilité électronique

Le modèle phénoménologique de l'électron élastiquement lié rend bien compte du phénomène.

L'électron est lié au proton par une interaction **effective** de type élastique

$$\vec{f}_{el} = -m_e \omega_0 \vec{r}$$

Le dissipation est modélisée par une force de frottement visqueuse

$$\vec{f}_d = -\frac{m_e}{\tau} \dot{\vec{r}}$$

Si l'échelle spatiale des variations du champ est grande devant le rayon atomique, le champ semble homogène ( $k \cdot a_0 \ll 1$ ).

$$m_e \ddot{\vec{r}} + \frac{m_e}{\tau} \dot{\vec{r}} + m_e \omega_0^2 \vec{r} = -e \vec{E}_l(t)$$

En complexes :

$$\underline{p}(\omega) = -e \underline{r}(\omega) = \frac{e^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \underline{E}_l(\omega)$$

$$\underline{\alpha}(\omega) = \frac{\frac{e^2}{\epsilon_0 m_e}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}}$$

A fréquence nulle, la polarisabilité électronique est :

$$\alpha_e = \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e \omega_0^2}$$

Attention, personne ne dit que l'électron est élastiquement lié au noyau. Il s'agit d'un modèle phénoménologique, « ça se passe comme si ». On ne connaît pas la pulsation de résonance, toutefois on peut l'obtenir à partir d'arguments quantiques à l'aide d'une analyse d'ordre de grandeur.

Pour l'atome hydrogénoïde, on trouve que  $\frac{\alpha_e}{4\pi} = \frac{a_0^3}{Z^4} \sim 1 \text{Å}^3$

qui fait intervenir le rayon de Bohr  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$

### Exercice : analyse dimensionnelle sur l'équation de Schrödinger

On considère un électron soumis à une Ep d'interaction  $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Pour obtenir un ordre de grandeur de l'énergie de transition  $\hbar\omega_0 = \Delta E$

**Conseil** : utiliser l'équation de Schrödinger  
« comme en mécanique des fluide »

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

pour trouver le rayon de Bohr et montrer que  $\frac{\alpha_e}{4\pi} = \frac{a_0^3}{Z^4} \sim 1\text{Å}^3$   $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$

**Application** : comment change la polarisabilité lorsque l'on passe d'une couche électronique à la suivante ? Lorsqu'on passe d'une colonne à une autre ?

## Polarisabilité électronique de quelques éléments (BFR T.4)

---

H	0,67									He	0,21				
Li	12	Be	5,6	B	3,1	C	1,7	N	1,1	O	0,72	F	0,51	Ne	0,38
Na	27			Al	8,8	Si	5,5	P	3,5	S	2,7	Cl	1,95	Ar	1,62
K	34													Kr	2,46
														Xe	3,99

---

Tableau périodique : alpha augmente en ligne et diminue en colonne

### Cas d'un atome poly-électronique :

Les polarisabilités s'ajoutent  $\alpha_e = \sum_l \alpha_{e,l}$

$$\alpha_{e,l} = \frac{N_l q^2}{m_e \epsilon_0} \frac{1}{\omega_l^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau_l}}$$

Il y a une forte influence de la fréquence avec des résonance qui correspondront au phénomène d'absorption. On verra le lien avec la permittivité et l'optique à la section suivante.

**Le modèle est phénoménologique**, l'électron n'est pas élastiquement lié.

**La température n'a aucun rôle** dans le mécanisme de polarisation électronique, ce n'est pas un effet statistique.

**Un traitement quantique (non résonnant) donne un résultat analogue**

$$\alpha_{e,l} = \frac{N_l 2m_e \omega_{0l}}{\hbar^2} |\langle 0|Z|l \rangle|^2 \frac{1}{\omega_{0l}^2 - \omega^2} \quad (\text{Livre C.T. p.1297 T.2})$$

**Un traitement quantique (non résonnant) donne un résultat analogue**

### III.1.C – Polarisabilité ionique

Le traitement est similaire, mais les masses plus grandes. Les fréquences sont dans l'IR.

### III.2 – Le champ local

Quel est le lien entre la susceptibilité, grandeur accessible expérimentalement à l'aide de mesures (électroniques, guide d'onde, optique ...), et la polarisabilité qui elle se définit bien mais ne se mesure pas directement ?

Pour lier ces deux grandeurs, il faut vraiment connaître le champ localement ressenti par un atome :  $\vec{E}_l$

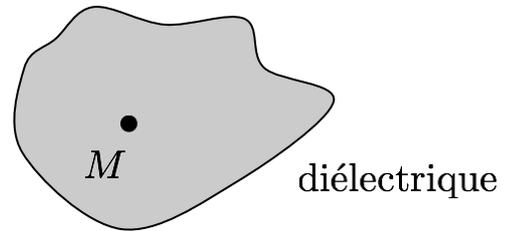
Ce champ local peut être différent du champ extérieur (lissé) si les atomes sont proches, i.e. dans les phases condensées

Prenons un morceau de diélectrique baignant dans un champ électrique macroscopique. Au point M, ce champ est la somme d'un champ extérieur imposé par l'extérieur et celui créé en réponse par la matière

$$\text{On a : } \vec{E}_{\text{macro}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_P$$

$\vec{E}_{\text{ext}}$  Créé par des charges extérieures

$\vec{E}_P$  Créé par les charges liées du diélectrique  
[champ lissé]



Ces quantités sont par définition lissées puisqu'elles sont mesurables macroscopiquement

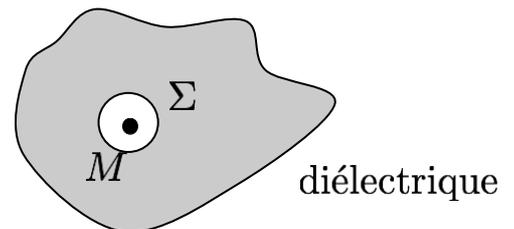
Le champ réellement ressenti par un atome placé en un point M est potentiellement différent puisqu'il est influencé par ses voisins les plus proches, par les autres, et par l'extérieur. Creusons une petite cavité sphérique autour de M pour distinguer le champ créé par les atomes très proches de M et celui créé par les atomes en dehors (plus lointains).

$\vec{E}_{\Sigma,i}$  Créé par les charges proches situées dans la sphère  
[on tient compte de la position des atomes]

$\vec{E}_{\Sigma,e}$  Créé par les charges à l'extérieur de la sphère  
[charges éloignées, champ lissé]

Le champ local au point M s'écrit alors

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\Sigma,i} + \vec{E}_{\Sigma,e}$$



Ces différents champs ne sont pas tous indépendants. Par exemple la réponse lissée et le champ par tous les voisins moins la sphère sont reliés par la relation :

$$\vec{E}_{\Sigma,e} = \vec{E}_P - \vec{E}_{\text{sphère}} :$$

Puisque la sphère que l'on a enlevée est petite, on peut la supposer uniformément polarisée pour obtenir que le champ qu'elle créerait est

$$\vec{E}_{\text{sphère}} = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad \longrightarrow \quad \vec{E}_{\Sigma,e} = \vec{E}_P - \vec{E}_{\text{sphère}} = \vec{E}_P + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Dont on tire la relation

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{macro}} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} + \vec{E}_i$$

Le champ local ne diffère du champ macroscopique que par le champ créé par les charges très proches moins celui que créerait une sphère uniformément polarisée.

De manière intéressante, le champ produit par les proches voisins est nul dans deux cas extrêmes, celui d'un **solide cubique face centré** et celui d'un **liquide isotrope**. On a alors :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{macro}} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Dans le cas des phases condensées constitués d'éléments non polaires, le terme  $E_i$  sera proportionnel à la polarisation et on pourra écrire :

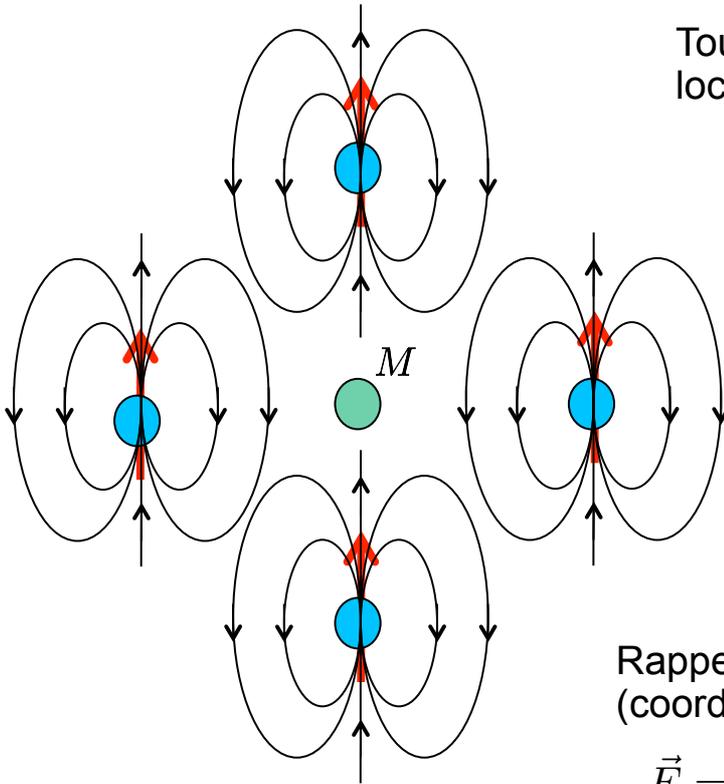
$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{macro}} + \left( \frac{1}{3} + s \right) \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$$

Avec  $s$  une constante, de l'ordre de l'unité, qui peut être nulle.

Dans le cas des phases condensées polaires, ce terme n'est pas nul en général et peut être grand du fait de l'auto-organisation locale (penser à la glace pour laquelle les molécules sont orientées localement).

## Revenons au cas du système cubique pour prouver que $E_i$ est nul

Dans un cristal cubique, chaque atome a 6 voisins (haut, bas, 4 côtés)



Tous les dipôles ont la même orientation locale dans un champ extérieur

On suppose  $\vec{p} = p\vec{e}_z$

$$\vec{E}(M) = \vec{E}_{\text{bas}} + \vec{E}_{\text{haut}} + 4 \vec{E}_{\text{côté}}$$

Rappel : champ créé par 1 dipôle  
(coordonnées sphériques centrées sur lui)

$$\vec{E} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta \vec{e}_r + \sin \theta \vec{e}_\theta)$$

Les champs produits en M par les voisins sont selon z et on a

$$E_z(M) = 2 \frac{2p}{4\pi\epsilon_0 d^3} - 4 \frac{p}{4\pi\epsilon_0 d^3} = 0$$

Le résultat est vrai aussi pour le cas des orientations

$$\vec{p} = p\vec{e}_x \qquad \vec{p} = p\vec{e}_y$$

La constante  $s$  est donc nulle pour le cristal cubique face centré car les contributions « champ proche » se compensent.

On a un résultat similaire dans le cas d'un liquide isotrope mais c'est un effet de compensation statistique, donc différent de celui évoqué ici.

### III.3 – Relation entre polarisabilité et susceptibilité

#### III.3.A – Milieux peu denses

La réponse de la matière est d'autant plus grande que le nombre d'atomes par unité de volume est grand. Dans un gaz, celle-ci est donc très faible et l'on aura

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{macro}} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \simeq \vec{E}_{\text{macro}}$$

Pour une densité atomique  $N/V$ , la polarisation s'écrit

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \langle \vec{p} \rangle$$

Introduisant la polarisabilité, on aura alors dans l'espace de Fourier

$$\vec{P}(\omega) = \frac{N}{V} \alpha(\omega) \epsilon_0 \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega)$$

avec

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) = 1 + \frac{N}{V} \left( \alpha_e + \alpha_{ion} + \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 kT} \right)$$

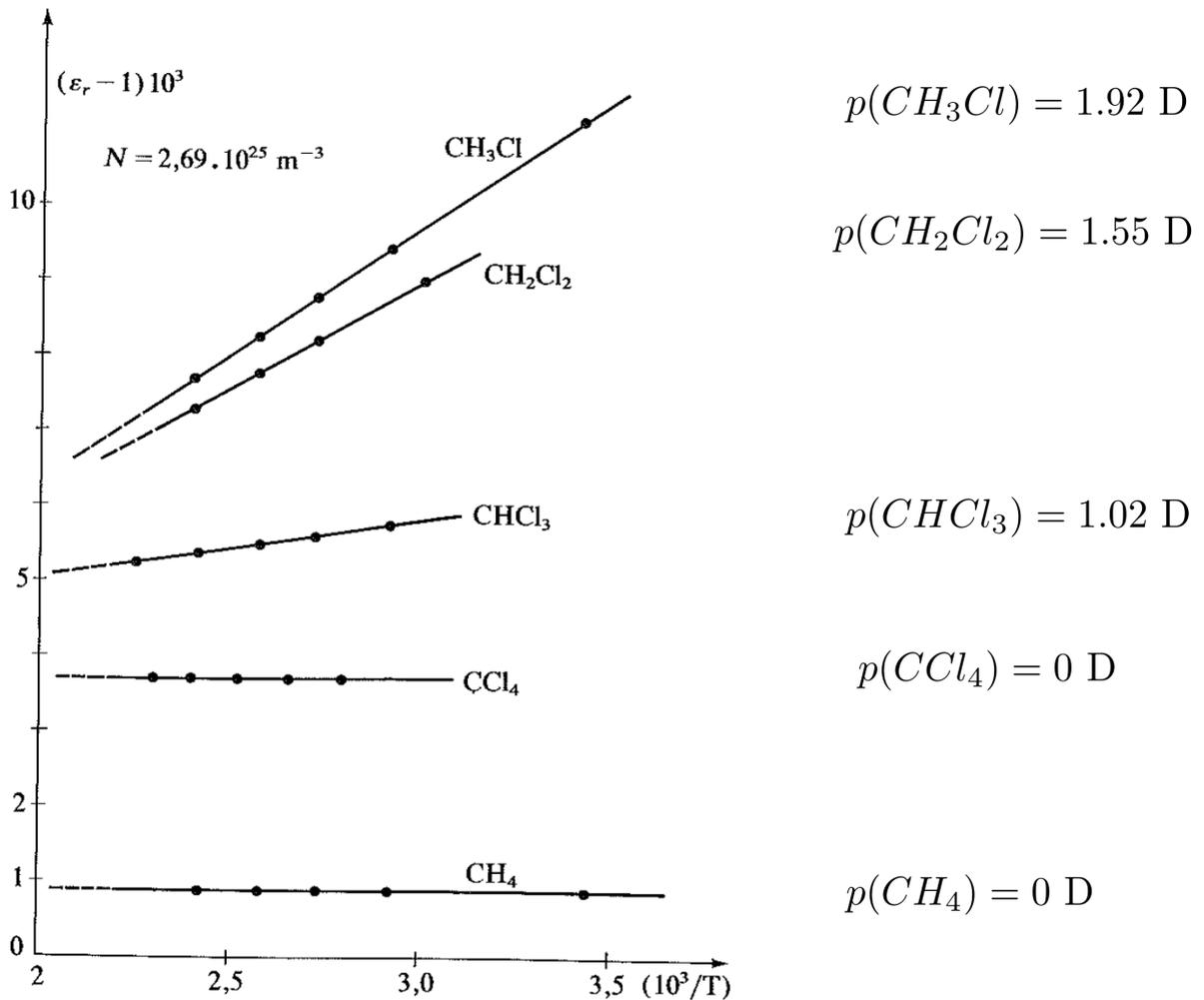
Dans le cas des milieux peu denses, la mesure de la permittivité est une mesure directe de la polarisabilité.

L'écart à l'unité est proportionnel à la masse volumique  $\rho = \frac{N}{V} \frac{M}{\mathcal{N}_A}$

On a alors la relation

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\rho} = \frac{\mathcal{N}_A}{M} \alpha(\omega, T)$$

Dépendance en température de quelques gaz polaires  
(BFR, électromagnétisme, T4)



**Fig. 5.** Susceptibilité électrique des dérivés chlorés du méthane. Effet de la température (les valeurs expérimentales ont été ramenées à une densité moléculaire normale :  $N = \mathcal{N} V_m^0$  soit 1 mole pour  $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ).

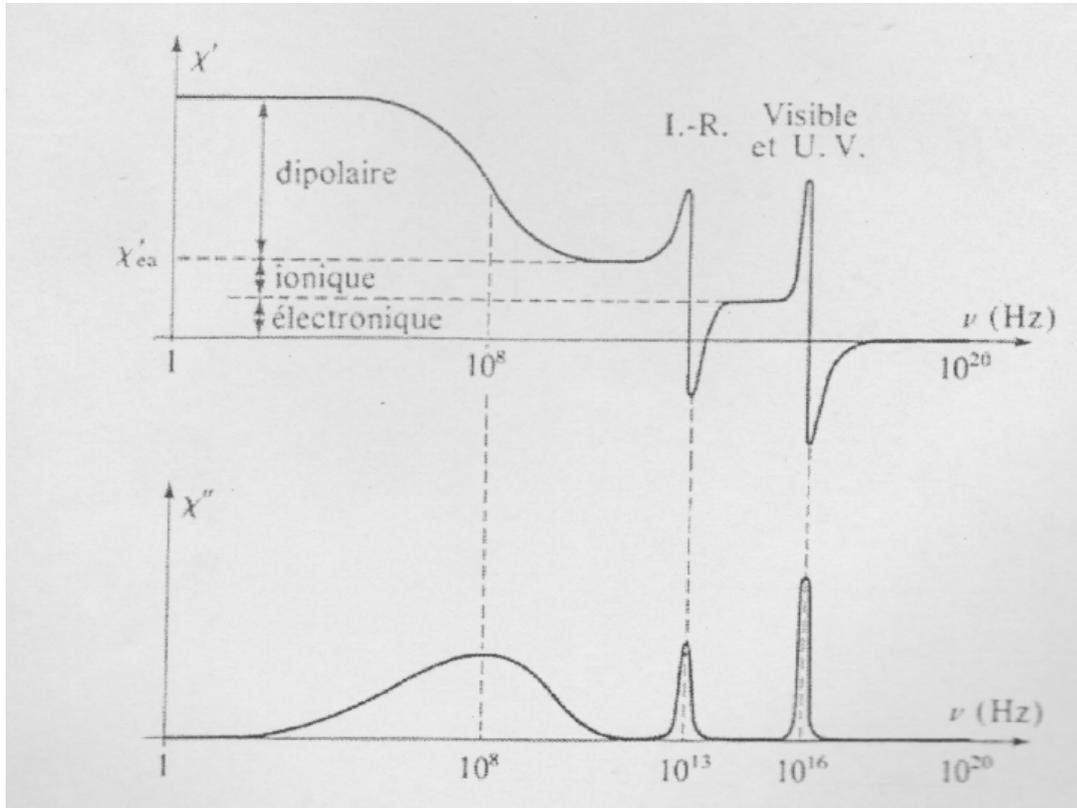
La dépendance en température est le signe d'un effet statistique de compétition avec l'agitation thermique.

Dans le cas de la polarisation, c'est le signe que le mécanisme dominant est celui d'orientation, et la loi en  $1/T$  est bien vérifiée, avec une pente d'autant plus grande que le moment dipolaire des molécules est grand.

Pour autant cette figure n'est pas une preuve directe que le modèle de polarisation d'orientation, déroulé dans les pages précédentes, est valable.

## Dépendance en fréquence (BFR T.4)

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) = 1 + \frac{N}{V} \left( \alpha_e + \alpha_{ion} + \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 kT} \right)$$



Partie réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique en fonction de la fréquence. Elles font apparaître les différents mécanismes de polarisabilité et l'on voit que la partie imaginaire, reliée à l'absorption, ressemble à la dérivée de la partie réelle

$$\chi'_e(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} G(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \quad \chi''_e(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} G(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau$$

Les courbes expérimentales sont presque impossibles à trouver dans des articles car elles couvrent 20 décades en fréquence. Aucune technique expérimentale n'est capable de couvrir une telle gamme.

Jusqu'à quelques MHz, la spectroscopie d'impédance est utilisée (mesure de résistance/capacité d'un condensateur)  
Ensuite, c'est le domaine de la spectro THz (radio), puis spectro IR, puis optique (UV visible).

### III.3.B – Milieux denses, relation de Clausius - Mossotti

Cas des gaz à sous forte pression, des liquide, des solides (non polaires)

Le champ local n'est pas le champ macroscopique

$$\vec{P}(\omega) = \frac{N}{V} \alpha(\omega) \epsilon_0 \vec{E}_{\text{loc}}(\omega) \quad \vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{macro}} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \frac{\frac{N}{V} \alpha(\omega)}{1 - \frac{N}{V} \frac{\alpha(\omega)}{3}} \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega)$$

Polarisabilité et susceptibilité ne sont pas proportionnelles

$$\frac{\chi_e(\omega)}{3 + \chi_e(\omega)} = \frac{N}{3V} \alpha(\omega) = \frac{\rho \mathcal{N}_A}{3M} \alpha(\omega)$$

On obtient la relation de Clausius-Mossotti

$$\frac{\epsilon_r(\omega) - 1}{\epsilon_r(\omega) + 2} = \frac{\rho \mathcal{N}_A}{3M} \alpha(\omega)$$

qui est assez bien vérifiée expérimentalement pour les fluides **non polaires**

**Tableau IV** Azote. Susceptibilité diélectrique. Effet de la pression

0°C	p (atm)	10	60	100	150	200	250
10 <sup>3</sup> (ε <sub>r</sub> - 1)		6,09	37,32	62,62	93,43	121,7	147,3
M/ρ (cm <sup>3</sup> )		2231	367,4	220,7	149,5	115,9	96,84
(ε <sub>r</sub> - 1)M/3 ρ		4,53	4,57	4,61	4,66	4,70	4,76
(ε <sub>r</sub> - 1)M/(ε <sub>r</sub> + 2) ρ		4,52	4,51	4,51	4,52	4,52	4,53

Cas de l'azote entre 10 et 250 bars (BFR). On voit bien que la susceptibilité n'est pas proportionnelle à la densité. En revanche (dernière ligne), on voit que la relation de Clausius-Mossotti est bien vérifiée puisque la dépendance en pression disparaît.

Le même livre montre que la relation n'est pas très bien vérifiée dans le cas du CO<sub>2</sub> qui est une molécule polaire.

#### IV – Propagation dans les milieux diélectriques (cas monochromatique)

On considère un milieu LHI, non magnétique, non conducteur

$$\underline{\vec{D}}(\omega) = \epsilon_0 \underline{\epsilon_r}(\omega) \underline{\vec{E}}_\omega \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{\vec{E}}(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega$$

- 1) Ecrire correctement les équations de Maxwell
- 2) Obtenir l'équation vérifiée par  $\underline{\vec{E}}(\vec{r}, \omega)$
- 3) Obtenir la vitesse de phase et l'indice de réfraction pour une propagation en milieu illimité et une permittivité réelle.

1) Equations de Maxwell :

Attention à ne pas mélanger des dérivées temporelles (espace physique) et l'utilisation de quantités définies dans le domaine fréquentiel (espace de Fourier)

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \underline{\vec{E}}(\omega) &= -i\omega \underline{\vec{B}}(\omega) & \vec{\nabla} \cdot \underline{\vec{B}}(\omega) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \frac{\underline{\vec{B}}(\omega)}{\mu_0} &= i\omega \underline{\vec{D}}(\omega) & \vec{\nabla} \cdot \underline{\vec{D}}(\omega) &= 0 \end{aligned}$$

2) On utilise l'égalité :  $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B}$

$$\nabla^2 \underline{\vec{B}}(\omega) = -i\mu_0\omega \vec{\nabla} \times \underline{\vec{D}}(\omega) = -i\mu_0\omega \vec{\nabla} \times (\underline{\epsilon}(\omega) \underline{\vec{E}}(\omega))$$

Dans le cas d'une perméabilité homogène, on obtient :

L'équation de Helmholtz.  $\nabla^2 \underline{\vec{B}}(\omega) + \mu_0 \underline{\epsilon}(\omega) \omega^2 \underline{\vec{B}}(\omega) = 0$

En l'absence de C.L. les solutions sont les ondes planes

En passant aussi dans l'espace de Fourier en espace (base des ondes planes)

$$\underline{\vec{B}}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint \underline{\vec{B}}(\vec{k}, \omega) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{k}$$

On obtient la relation de dispersion :

$$\nabla^2 \underline{\vec{B}}(\omega) + \mu_0 \underline{\epsilon}(\omega) \omega^2 \underline{\vec{B}}(\omega) = 0 \quad \longleftrightarrow \quad (\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \omega^2 - k^2) \underline{\vec{B}}(\vec{k}, \omega) = \vec{0}$$

Cas d'une perméabilité réelle :

$$k = \pm \sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r} \omega \quad \text{vitesse de phase} \quad \vec{v}_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{n}$$

Indice optique :  $n = \sqrt{\epsilon_r}$   $k = nk_0$

La fréquence est inchangée, la longueur d'onde diminue par rapport au vide.

Structure de l'onde :  $\vec{k} \cdot \underline{\vec{B}}(\vec{k}, \omega) = 0$   $\vec{k} \cdot \underline{\vec{D}}(\vec{k}, \omega) = 0 = \vec{k} \cdot ([\epsilon] \underline{\vec{E}}(\vec{k}, \omega))$

$$\langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{\mu_0} \underline{\vec{E}}(\vec{k}, \omega) \times \underline{\vec{B}}(\vec{k}, \omega)^*$$

E n'est transverse que si le milieu est isotrope, B et D sont toujours transverse.

Attention ceci n'est vrai qu'en absence de Conditions aux Limites (cf guide d'onde)

Dans le cas d'une permittivité complexe :

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon'_r + i \epsilon''_r \quad \text{avec} \quad \epsilon'_r \gg \epsilon''_r$$

- 1) Trouver le vecteur d'onde complexe  $\underline{k} = k' + i k''$
- 2) Donner la structure de l'onde pour une propagation selon z
- 3) Donner l'indice de réfraction complexe
- 4) Calculer la puissance moyenne communiquée au milieu

$$\mathcal{P}_V = -\langle \vec{J}_{\text{lié}} \cdot \vec{E} \rangle_{\text{temps}}$$

- 1) Cas d'une absorption faible  $\epsilon'_r \gg \epsilon''_r$

$$\underline{k} = k' + i k'' \quad k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\epsilon}_r \simeq k'^2 + 2i k' k''$$

$$k' = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon'_r} = \pm n' k_0$$

$$k'' = \mp \frac{\omega}{c} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\epsilon'_r}}{\epsilon''_r} = \mp n'' k_0$$

- 2) Structure de l'onde :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-n'' k_0 z} \cos(n' k_0 z - \omega t)$$

- 3) Indice optique complexe :  $\underline{n} = n' - i n''$

- 4) Puissance cédée par unité de volume

$$\mathcal{P}_V = -\langle \vec{J}_{\text{lié}} \cdot \vec{E} \rangle_{\text{temps}} = \left\langle \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \cdot \vec{E} \right\rangle_{\text{temps}}$$

$$= \frac{1}{2} \text{Re} \left( i \omega \vec{P}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega)^* \right) = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \omega \chi_e''(\omega) |\vec{E}(\omega)|^2$$

On voit que la partie imaginaire de la susceptibilité est liée à l'absorption