

Ch 1 – Milieux diélectriques

V – Mécanismes de polarisation

1 – Polarisabilité

Une entité microscopique se modifie en présence d'un champ électrique extérieur, le matériau 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.

Grands types de mécanismes :

Polarisation d'orientation (molécules polaires)

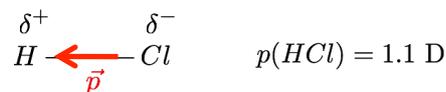
Polarisation électronique (déformation de la fonction d'onde)

Polarisation ionique (structure cristalline)

Ch 1 – Milieux diélectriques

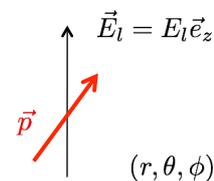
1.A – Polarisabilité d'orientation

Concerne les liquides ou les gaz composés de molécules possédant un moment dipolaire permanent.



Energie d'interaction dans un champ extérieur.

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



Système en contact avec un thermostat (statistique de Boltzmann).
Compétition alignement, agitation thermique.

$$dP(U) = A e^{-\frac{U}{k_B T}} \sin \theta d\theta d\phi$$

On suppose $U \ll k_B T$, montrer que $\langle \vec{p} \rangle = \frac{p^2}{3k_B T} \vec{E}$

Ch 1 – Milieux diélectriques

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 ($k \cdot a_0 \ll 1$).

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

En complexes :

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

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

1.B – Polarisabilité électronique

A fréquence nulle, la polarisabilité électronique est :

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

Un peu d'analyse dimensionnelle sur le modèle semi-classique

1) Evaluer la fréquence $\hbar \omega_0 = \Delta E$

Potentiel hydrogénoïde
$$V = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Conseil : utiliser l'équation de Schrödinger « comme en mécanique des fluides »
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

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

2) Comment augmente a_0 lorsque l'on passe d'une couche électronique à la suivante ?

Ch 1 – Milieux diélectriques

Polarisabilité électronique de quelques éléments (BFR T.4)

Tableau I Quelques polarisabilités atomiques $\tilde{\alpha}_e = \alpha_e / 4\pi$ exprimées en angströms cubes ($1 \text{ \AA}^3 = 1.10^{-30} \text{ m}^3$).

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

1.B – Polarisabilité électronique

Remarques :

Cas d'un atome poly-électronique : $\alpha_e = \sum_l \alpha_{e,l}$

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

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

La température n'a aucun rôle (pas un effet statistique)

Un traitement quantique (non résonnant) donne un résultat analogue

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

1.C – Polarisabilité ionique

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

2 – Le champ local

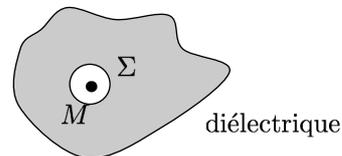
Pour connaître la réponse de la matière, il faut connaître le champ localement ressenti par un atome : \vec{E}_l

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

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

\vec{E}_{ext} Créé par les charges extérieures

\vec{E}_P Créé par les charges liées du diélectrique



Champ vu par un atome en M $\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\Sigma,i} + \vec{E}_{\Sigma,e}$

$\vec{E}_{\Sigma,i}$ Créé par les charges proches situées dans la sphères

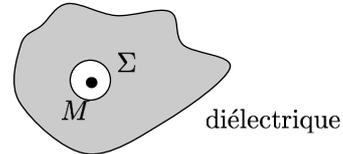
$\vec{E}_{\Sigma,e}$ Créé par les charges à l'extérieur de la sphère

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

2 – Le champ local

Il faut assembler toutes les contributions :



$$\vec{E}_{\text{macro}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{P}}$$

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

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

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

Phase liquide, ou solide à symétrie cubique

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

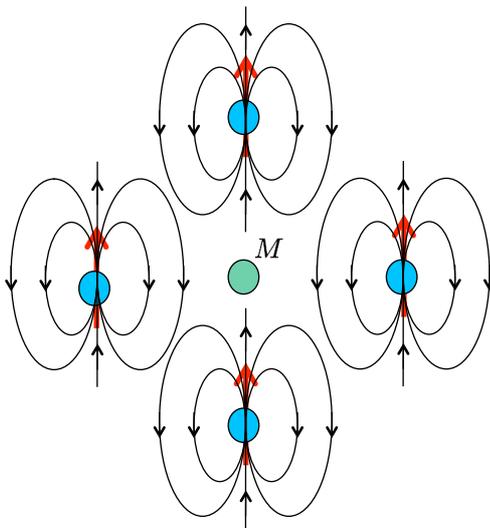
En général : $\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{macro}} + \left(\frac{1}{3} + s\right) \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$

s est une constante, de l'ordre de l'unité, qui peut être nulle

Ch 1 – Milieux diélectriques

Contribution des voisins les plus proches

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



Tous les dipôles sont localement alignés

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

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

Les champs en M sont selon z

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

Le résultat est vrai aussi pour

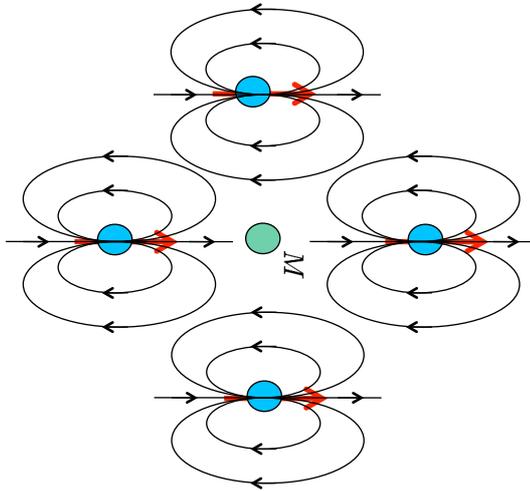
$$\vec{p} = p\vec{e}_x \quad \vec{p} = p\vec{e}_y$$

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

Contribution des voisins les plus proches

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



Tous les dipôles sont localement alignés

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

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

Les champs en M sont selon z

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

Le résultat est vrai aussi pour

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

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

3 – Relation entre polarisabilité et susceptibilité

3.A – Milieux peu denses

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

Pour une densité atomique N/V $\vec{P} = \frac{N}{V} \langle \vec{p} \rangle$

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

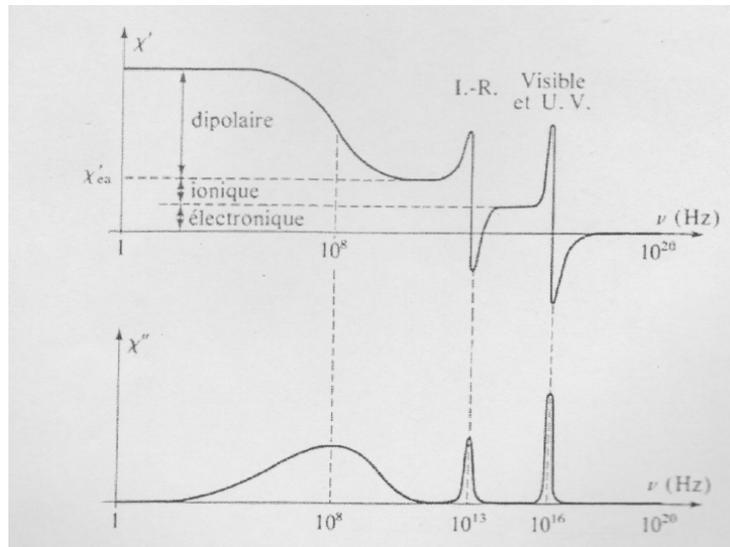
$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) = 1 + \frac{N}{V} \left(\alpha_e + \alpha_{\text{ion}} + \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 kT} \right)$$

La mesure de la permittivité est une mesure de la polarisabilité. L'écart à l'unité est proportionnel à la densité

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\rho} = f(\omega, T) \quad \rho = \frac{N}{V} \frac{M}{N_A}$$

Ch 1 – Milieux diélectriques

Dépendance en fréquence de la susceptibilité (BFR T.4)

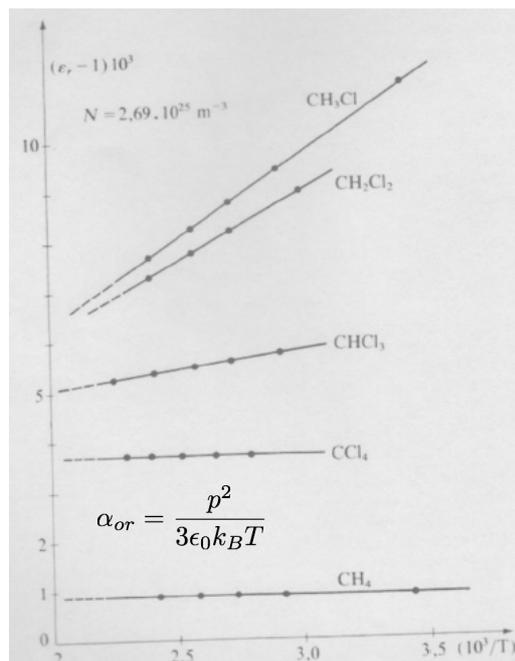


Lien entre les parties réelle et imaginaire (Kramers-Kronig)

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

Ch 1 – Milieux diélectriques

Dépendance en température de quelques gaz polaires



$$p(\text{CH}_3\text{Cl}) = 1.92 \text{ D}$$

$$p(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1.55 \text{ D}$$

$$p(\text{CHCl}_3) = 1.02 \text{ D}$$

$$p(\text{CCl}_4) = 0 \text{ D}$$

$$p(\text{CH}_4) = 0 \text{ D}$$

Ch 1 – Milieux diélectriques

3.A – Milieux denses, relation de Clausius - Mossotti

Cas des gaz à sous forte pression, des liquide, des solides

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 proportionnels

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

Relation de Clausius-Mossotti

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

Assez bien vérifiée expérimentalement pour les fluides non polaires

Ch 1 – Milieux diélectriques

Relation de Clausius-Mossotti

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

Tableau IV Azote. Susceptibilité diélectrique. Effet de la pression

0°C	p (atm)	10	60	100	150	200	250
$10^3 (\epsilon_r - 1)$		6,09	37,32	62,62	93,43	121,7	147,3
$M/\rho \text{ (cm}^3\text{)}$		2 231	367,4	220,7	149,5	115,9	96,84
$(\epsilon_r - 1)M/3 \rho$		4,53	4,57	4,61	4,66	4,70	4,76
$(\epsilon_r - 1)M/(\epsilon_r + 2) \rho$		4,52	4,51	4,51	4,52	4,52	4,53

Tableau V Méthane. Susceptibilité diélectrique. Effet de la pression

100°C	p (atm)	20	60	100	125	150	175
$10^3 (\epsilon_r - 1)$		13,45	41,64	71,13	90,05	108,9	127,5
$M/\rho \text{ (cm}^3\text{)}$		1 511	493,3	291,9	232,6	193,5	166,3
$(\epsilon_r - 1)M/3 \rho$		6,77	6,85	6,92	6,98	7,02	7,07
$(\epsilon_r - 1)M/(\epsilon_r + 2) \rho$		6,75	6,75	6,76	6,78	6,78	6,78

Ch 1 – Milieux diélectriques

4 – Propagation dans les milieux diélectriques (cas monochromatique)

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.

Ch 1 – Milieux diélectriques

Traiter le cas d'une permittivité complexe :

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon'_r + i \epsilon''_r \quad \text{dans le cas} \quad \epsilon'_r \gg \epsilon''_r$$

- 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

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