

= modèle de diélectrique polarisable

- susceptibilité diélectrique

On définit la polarisabilité d'un édifice élémentaire ( atome , ion , molécule ..) par la relation  $\mathbf{p}(\mathbf{E}) = \alpha \mathbf{E}$  ; lorsque celui ci est placé dans un diélectrique , le champ qui agit sur lui est le **champ local** ; on a donc un moyen d'évaluer la polarisation par unité de volume .

Toutes les grandeurs étant colinéaires :

$$P = n p = n\alpha E_{\text{loc}} = n \alpha \left( E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \right) ;$$

Cette relation est une relation de « self consistance » , c'est à dire qu'elle relie une quantité inconnue , P , à une fonction de cette même inconnue ; on déduit :

$$P = \frac{\frac{n \alpha}{1 - \frac{n \alpha}{3\epsilon_0}} E = \epsilon_0 \chi E$$

On a pris en effet l'habitude d'écrire la constante diélectrique en définissant une susceptibilité diélectrique  $\chi$  par la relation :

$$\epsilon_r = 1 + \chi$$

On arrive finalement au résultat connu sous le nom de “ formule de Clausius-Mossoti ” :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n \alpha}{3\epsilon_0} \quad \chi = \frac{\frac{n\alpha}{\epsilon_0}}{1 - \frac{1}{3} \frac{n\alpha}{\epsilon_0}} \quad P = \epsilon_0 \chi E$$

Remarque : si au lieu de calculer la susceptibilité du matériau en passant par l'intermédiaire du champ local on s'était contenté de dire que chaque dipôle est soumis au champ macroscopique on aurait trouvé le résultat “ faux ” :

$$\chi_{(0)} = \frac{n \alpha}{\epsilon_0}$$

Le champ local a pour effet d'augmenter la susceptibilité ; pour une concentration de dipôles faible , l'erreur n'est pas grande ; il est des cas où elle est fatale !

- Calcul classique de la polarisabilité  $\alpha$  d'un atome ;

En l'absence de champ appliqué et donc de champ local , le centre de gravité du nuage électronique ( charge totale  $-Q$  ) est confondu avec celui du noyau ( charge  $Q$  ) ; sous l'influence du champ local le nuage électronique , que l'on suppose indéformable , de densité uniforme et de rayon  $R$  , se déplace d'une quantité  $l$  de sorte que la force de rappel électrostatique du noyau soit égale et opposée à celle qu'exerce le champ local ; le déplacement du nuage étant faible , il faut appliquer le théorème de Gauss pour calculer cette force de rappel :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \left( \frac{Ql^3}{R^3} \right) Q \right] \frac{1}{l^2} = QE_{loc}$$

le moment induit dans ces conditions est :  $p = Ql = \alpha E_{loc}$

on en conclut :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3$$

= Modèle de diélectrique à moments permanents ( voir aussi cours de statistique thermodynamique)

Il existe de nombreux corps diélectriques qui contiennent des moments dipolaires permanents : l'eau en est l'exemple le plus fameux ; on appellera  $\mathbf{p}_0$  ce moment permanent . En l'absence de champ local , sous l'influence de l'agitation thermique ,  $\mathbf{p}_0$  est orienté avec une égale probabilité dans toutes les directions ; en présence de champ local , l'énergie d'un dipôle est :

$$W = -\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}_{loc}$$

La probabilité pour qu'il soit orienté dans la direction  $\mathbf{u}$  est donnée par la loi de Boltzmann :

$$\text{Pr}(\mathbf{u}) d\Omega = \kappa \exp[(\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}_{loc} \mathbf{u} \cdot \mathbf{x}) / kT] d\Omega$$

$\kappa$  est une constante de normalisation de la loi de probabilité telle que :

$$\kappa = \frac{\xi}{4\pi \operatorname{sh}(\xi)} \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{p_0 \cdot E_{\text{loc}}}{kT}$$

Si donc  $n$  est le nombre de dipôles par unité de volume et si  $dn(\mathbf{u})$  est le nombre de dipôles par unité de volume dans la direction  $\mathbf{u}$  :

$$dn(\mathbf{u}) = n \kappa \exp(\xi \mathbf{u} \cdot \mathbf{x}) d\Omega$$

Ainsi la polarisation dans la direction  $\mathbf{x}$  (celle du champ local) est :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{x} = n \int p_0 \cdot \mathbf{x} \operatorname{Pr}(\mathbf{u}) d\Omega$$

$$\mathbf{P} = n p_0 \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right)$$

On nomme “fonction de Langevin” la fonction  $L(\xi) = \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right)$  dont les

développements asymptotiques sont :

pour  $\xi \rightarrow 0$  (champ local petit ou température élevée)  $L(\xi) \rightarrow \xi/3 \rightarrow 0$  ;

pour  $\xi \rightarrow \infty$  (champ local grand ou température très basse)  $L(\xi) \rightarrow 1$  .

A température assez grande, le moment dipolaire moyen par unité de volume est

$$\mathbf{P} = n \langle p_0 \rangle \mathbf{E}_{\text{loc}} = n \frac{p_0^2}{3kT} \mathbf{E}_{\text{loc}}$$

dans un langage déjà employé on peut dire que la polarisabilité d'orientation est

$$\alpha = \frac{p_0^2}{3kT}$$

Il y a donc une différence importante entre le cas des diélectriques “induits” et “permanents” : ici, l'expression de la susceptibilité est :

$$\chi(T) = \frac{\chi(0)}{1 - \frac{1}{3}\chi(0)} \quad \text{mais avec} \quad \chi(0) = \frac{n}{\epsilon_0} \frac{p_0^2}{3kT}$$

de sorte qu'il y a toujours une température assez basse où la susceptibilité  $\chi$  diverge , entraînant ce que l'on appelle un changement de phase .

### Susceptibilité en régime dépendant du temps

Le régime dépendant du temps pose à la susceptibilité de nouveaux problèmes ; la question est : avec quelle rapidité un dipôle induit atteint -il sa valeur à l'équilibre sous champ ; avec quelle rapidité un dipôle permanent se réoriente-t-il pour atteindre son orientation d'équilibre stable ?

Quelques principes guident la mise en forme de ce problème . On admettra d'abord que la polarisation à un instant donné  $t$  ne peut dépendre que des valeurs du champ à des instants antérieurs : c'est le " principe de causalité " ; si ensuite on considère un diélectrique " linéaire " , c'est à dire que la polarisation dépend linéairement du champ antérieur , on a un cadre général qui permet de traiter bien des phénomènes .

= réponse temporelle et susceptibilité diélectrique

Si  $\mathbf{E}(\mathbf{M}, t)$  est le champ appliqué en  $\mathbf{M}$  la polarisation  $\mathbf{P}(\mathbf{M}, t)$  , en accord avec les deux principes précédents sera :

$$\mathbf{P}(\mathbf{M}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi(t, t') \mathbf{E}(\mathbf{M}, t') dt'$$

dans la formule ci dessus  $\chi(t, t')$  est la susceptibilité temporelle ;

: elle généralise l'expression valable en statique :  $\mathbf{P}(\mathbf{M}) = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{M})$  ;

: comme elle , c'est une propriété locale , qui relie le champ en  $\mathbf{M}$  et la polarisation au même point ;

: l'intégrale est limitée à  $t'=t$  pour respecter la causalité ;

: enfin  $\chi$  est un scalaire :  $\mathbf{P}$  est parallèle à  $\mathbf{E}$  : le diélectrique est de symétrie " isotrope " ; on s'affranchira de cette simplification ultérieurement lorsque l'on examinera les propriétés des cristaux .

: on ajoute souvent que le système est " invariant par translation dans le temps " ; c'est à dire que partant d'une situation d'équilibre , à chaque fois que l'on impose une " cause "  $\mathbf{E}(\mathbf{M}, t')$  la réponse  $\mathbf{P}(\mathbf{M}, t)$  ne dépend que de la différence  $(t-t')$  : la réponse ne dépend pas séparément de chacune des deux quantités  $t$  ou  $t'$  . Ainsi:

$$\mathbf{P}(\mathbf{M}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{M}, t') dt'$$

on conviendra, conformément à la physique, que  $\chi(t) = 0$  pour  $t < 0$ ; soit donc comme définition générale :

$$\mathbf{P}(\mathbf{M}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{M}, t') dt'$$

$$\chi(t) = 0 \text{ pour } t < 0$$

En termes mathématiques la formule ci dessus est une **convolution**

= régime sinusoïdal

Très souvent le champ appliqué est sinusoïdal ; pour se conformer à l'usage on introduira les notations complexes suivantes :

$$\mathbf{E}(\mathbf{M}, t) = \text{Re} [ \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{M}, \omega) \exp(i\omega t) ]$$

$$= \frac{1}{2} [ \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{M}, \omega) \exp(i\omega t) + \tilde{\mathbf{E}}^*(\mathbf{M}, \omega) \exp(-i\omega t) ]$$

on imposera la propriété :  $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{M}, \omega) = \tilde{\mathbf{E}}^*(\mathbf{M}, -\omega)$  pour prolonger la définition de  $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{M}, \omega)$  aux fréquences négatives et donner un sens aux transformées de Fourier  $\tilde{\chi}(\omega)$  de  $\chi(t)$  via la relation :

$$\tilde{f}(\omega) = \int f(t) \exp(i\omega t) dt$$

cette définition des transformées de Fourier tend à prévaloir chez les physiciens ; moyennant quoi :

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int \chi(t) \exp(i\omega t) dt$$

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{M}, \omega) = \epsilon_0 \tilde{\chi}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{M}, \omega)$$

la constante diélectrique obéit aux mêmes transformations de Fourier :

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}(\omega) &= \tilde{\chi}'(\omega) - i \tilde{\chi}''(\omega) \\ \tilde{\epsilon}(\omega) &= \epsilon_0 [1 + \tilde{\chi}(\omega)] = \tilde{\epsilon}'(\omega) - i \tilde{\epsilon}''(\omega) \\ \tilde{\epsilon}'(\omega) &= \epsilon_0 [1 + \tilde{\chi}'(\omega)] \\ \tilde{\epsilon}''(\omega) &= \epsilon_0 \tilde{\chi}''(\omega)\end{aligned}$$

= Modèle de susceptibilité dépendante du temps

Le modèle le plus simple, et pas très éloigné de la réalité, est celui de la polarisabilité d'un atome, déjà rencontré, à condition d'y ajouter la loi de la dynamique. Sous l'influence d'un champ local et de la force  $QE_{loc}$ , de l'inertie des charges  $M \frac{d^2l}{dt^2}$ , d'une viscosité, le déplacement  $l$  du centre de gravité des charges par rapport au centre de rappel (l'ion du réseau) obéit à l'équation :

$$QE_{loc} - \eta \frac{dl}{dt} = \frac{Q^2 l}{\alpha} + M \frac{d^2 l}{dt^2}$$

la fréquence propre du mouvement de la charge électronique est  $\omega_0^2 = \frac{Q^2}{\alpha M}$

et pour un champ appliqué  $E_{loc}(t) = \tilde{E}_{loc}^0(\omega) \exp(i\omega t)$

on trouve que la composante de Fourier  $\tilde{p}(\omega)$  du moment dipolaire est :

$$\tilde{p}(\omega) = Q \tilde{l}(\omega) = \alpha \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\eta\omega}{M}} \tilde{E}_{loc}^0(\omega)$$

comme dans le cas statique cette relation définit une polarisabilité microscopique .

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \alpha \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\eta\omega}{M}}$$

ou encore pour revenir au formalisme du deuxième paragraphe :

$$\tilde{\chi}_{(0)}(\omega) = \frac{n}{\epsilon_0} \tilde{\alpha}(\omega) = \frac{n}{\epsilon_0} \alpha \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\eta\omega}{M}} = \chi \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\eta\omega}{M}}$$

$\chi$  est la susceptibilité statique que nous avons déjà calculée !

= Discussion du modèle

On donne dans les courbes ci dessous les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique , courbes qu'il faudrait prolonger par symétrie vers les fréquences négatives

- A basse fréquence , champ et polarisation sont en phase ; à la limite on retrouve le résultat déjà élaboré en statique où l'absorption est nulle ; d'ailleurs :  $\chi''(\omega = 0) = 0$  .

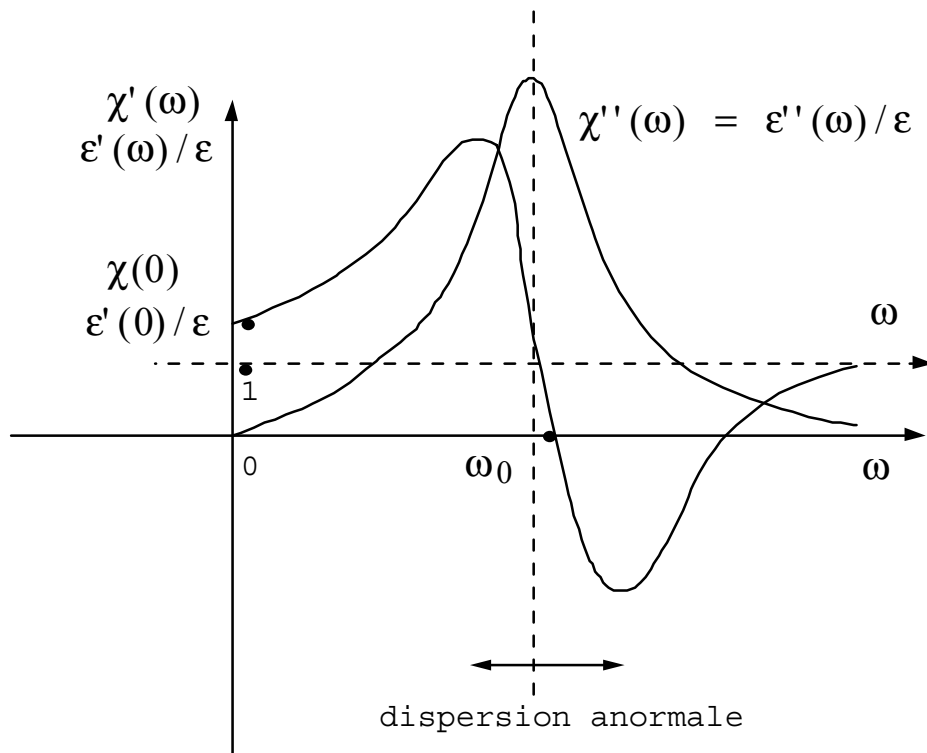
Dans un modèle plus réaliste il n'y a pas seulement une fréquence de résonance de polarisation électronique ( $10^{15}$  c/s) mais aussi une fréquence de polarisation ionique , beaucoup plus faible :  $10^{12}$  c/s ; chacun de ces effets s'ajoute pour donner une variation où les diverses contributions sont assez lisibles .

Remarque : le résultat donné ici ne s'applique que si la polarisation induite est faible et si le champ local diffère peu du champ macroscopique ; sinon il faut reprendre le calcul comme nous l'avons fait en statique .

- A haute fréquence ( $\omega \gg \omega_0$ )  $\tilde{\chi}'(\omega) \rightarrow 0$  le milieu est transparent ; il en est de même pour les gammes de fréquences éloignées des bandes d'absorption :

$$\tilde{\chi}(\omega) = \chi \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} > 0$$

ce qui veut aussi dire que  $\tilde{\epsilon}_r(\omega) > 1$  et que cette quantité est réelle .



## Relations de Kramers-Krönig

Ces relations sont générales dès que l'on exprime la "réponse" d'une grandeur à une "perturbation" appliquée. L'exemple typique est celui de la susceptibilité diélectrique : la réponse est la polarisation ; elle répond au champ électrique. Les propriétés analytiques de cette réponse sont dépendantes d'hypothèses très générales en physique : "causalité de la réponse" et "linéarité" de cette réponse. Le théorème de K-K est la conséquence directe de ces deux principes. ( voir démonstration dans le cours de mathématiques )

= propriétés temporelles de la susceptibilité

- première relation

La causalité exige que  $\chi(t)$  soit nulle pour  $t < 0$  ;

$$P(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi(t-t') E(t') dt'$$

Si l'on suppose qu'un champ  $E$  constant est appliqué depuis un temps infini, il est raisonnable de penser que l'équilibre a été établi, quel que soit l'instant  $t$  où l'on mesure  $P(t)$  ; et donc :

$$P = \epsilon_0 \int_{-\infty}^0 \chi(-t') E dt' = \epsilon_0 \chi E$$

cette remarque fournit donc une relation intégrale relative à  $\chi(t)$

$$\int_0^{\infty} \chi(t) dt = \chi$$

- deuxième forme de la réponse

Supposons qu'ayant atteint la réponse statique à un champ statique, à l'instant ( $t=0$ ) on coupe le champ appliqué  $E$  ; il doit y avoir un retour vers l'équilibre où  $P=0$ .

$$P(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^0 \chi(t-t') E dt = \epsilon_0 E \left( \chi - \int_0^t \chi(t) dt \right)$$

Cette expression montre que la susceptibilité ne peut avoir de singularité mathématique pour  $t > 0$  par valeur positive puisque, physiquement,  $P$  doit être continue. En particulier il ne peut y avoir de discontinuité pour  $t=0$  ; et donc pas de fonction  $\delta(t)$

On peut donc sans ennui écrire que :

$$\chi(t) = \chi(t) Y(t)$$

où  $Y(t)$  est l'échelon unité :  $=0$  pour  $t < 0$  et  $=1$  pour  $t > 0$

= réponse en fréquence

- symétrie



Pour garder un sens physique à la réponse , on a imposé que :

$$\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}^*(-\omega)$$

il en résulte que

$$\tilde{\chi}'(\omega) = \tilde{\chi}'(-\omega) \quad \text{et} \quad \tilde{\chi}''(\omega) = -\tilde{\chi}''(-\omega)$$

- prolongement analytique

puisque l'on a défini

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) \exp(i\omega t) dt$$

on est en droit d'étendre  $\omega$  dans le demi plan complexe supérieur : l'intégrale restera convergente pour  $t \rightarrow +\infty$ .

- transformée de Fourier

La transformée de Fourier de la " fonction "  $Y(t)$  est :

$$\tilde{Y}(\omega) = \frac{-i}{\omega} + \pi\delta(\omega)$$

Par ailleurs , la transformée de Fourier d'un produit étant la convolution des deux transformées de Fourier :

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \tilde{\chi}(\omega) * \tilde{Y}(\omega)$$

$$\tilde{\chi}(\omega) = -i \text{ pp} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\chi}(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'$$

en prenant les parties réelles et imaginaires des deux membres on trouve les relations de KK ; on retrouvera cette démonstration dans le cours de mathématiques .

$$\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}'(\omega) - i \tilde{\chi}''(\omega)$$

$$\tilde{\chi}'(\omega) = - \text{pp} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \quad \tilde{\chi}''(\omega) = \text{pp} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\chi}'(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'$$

Le fait qu'il y ait une relation analytique entre partie réelle et imaginaire de la susceptibilité est la grande nouveauté ; autrement dit : en mesurant la partie réelle sur toute la

gamme de fréquence , jusqu'à une fréquence infinie , on est dispensé de mesurer la partie imaginaire .

= retour sur le modèle de relaxation

Nous avons calculé la constante diélectrique pour un modèle de dipôles induits :

$$\tilde{\chi}(\omega) = \chi \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\eta\omega}{M}}$$

Il est aisé de vérifier que ce résultat obéit à toutes les conditions générales que nous avons imposées à  $\tilde{\chi}(\omega)$  : symétrie en fréquence , comportement à l'infini ; ce même modèle est également valable lorsque la relaxation domine les forces de rappel : on néglige le premier terme du dénominateur ; on obtient un modèle dit de relaxation pour les diélectriques à moments permanents