



TD 6 -L3- module LP353 Année Universitaire 2012-2013

Champ local et mécanismes de polarisation

Dans ce TD nous montrons dans une première partie que le champ électrique “vu” par une molécule dans la matière dense (fluide dense, solide) diffère du champ électrique extérieur appliqué. L’expression de ce champ local peut être calculée dans des cas simples.

Le milieu diélectrique considéré dans la première partie présente une polarisation volumique sous l’effet d’un champ électrique extérieur. Nous nous intéresserons à l’un des mécanisme microscopique à l’origine de cette polarisation.

1 Champ électrique local dans un matériau diélectrique. Relation de CLAUSIUS-MOSSOTI

On considère un matériau diélectrique homogène isotrope. On assimilera la réponse d’un tel matériau au champ électrique extérieur comme étant équivalente à celle d’une assemblée de dipôles (les molécules d’un gaz dense par exemple). On suppose implicitement que *l’approximation dipolaire est valable*, c’est à dire que la distance inter-dipôles sont suffisamment grandes devant la taille des dipôles (celle des molécules par exemple).

1.1 Champ local

En un point M du matériau le champ électrique n’est pas rigoureusement égal au champ macroscopique $\mathbf{E}^{\text{macro}}(M)$ défini dans le cours. En effet, la contribution des dipôles voisins de M est différente de la moyenne macroscopique. Le champ électrique exact au point M est appelé *champ local* et noté $\mathbf{E}_\ell(M)$.

Pour déterminer l’expression de $\mathbf{E}_\ell(M)$, nous considérons que les dipôles voisins de M susceptibles de conduire à une expression du champ électrique différente de celle du champ macroscopique sont situés dans une sphère de rayon R grand devant la distance inter-dipôles mais suffisamment faible pour que l’on puisse considérer que la polarisation volumique \mathbf{P} à l’intérieur de la sphère soit constante.

Une telle polarisation volumique uniforme est associée à une distribution surfacique de charges liées $\sigma = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$ de charges de polarisation à la surface de la sphère, où \mathbf{n} est la normale sortante à la sphère en tout point de sa surface.

Nous faisons en outre l’hypothèse que le milieu est non polaire, c’est à dire qu’il ne possède pas de polarisation permanente.

Le champ local $\mathbf{E}_\ell(M)$ est décomposé de la manière suivante :

$$\mathbf{E}_\ell(M) = \mathbf{E}^{\text{macro}}(M) + \left[\mathbf{E}_{\text{dip.}}^{\text{proche}}(M) - \mathbf{E}_{\text{sph.}}^{\text{macro}}(M) \right], \quad (1)$$

où $\mathbf{E}_{\text{dip.}}^{\text{proche}}(M)$ est le champ électrique exact en M dû à l'assemblée de dipôles situés dans la sphère de rayon R et $\mathbf{E}_{\text{sph.}}^{\text{macro}}(M)$ est le champ correspondant à la contribution au champ macroscopique en M de la sphère uniformément polarisée de rayon R .

1. Montrer que $\mathbf{E}_{\text{sph.}}^{\text{macro}}(M) = -\frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}$
2. On considère tout d'abord le cas où le diélectrique est un **gaz dense de molécules**. Montrer que $\mathbf{E}_{\text{dip.}}^{\text{proche}}(M) \equiv 0$. En déduire que $\mathbf{E}_\ell = \mathbf{E}^{\text{macro}}(M) + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}$
On rappelle que le champ électrique crée par un dipôle \mathbf{p} en $M(\mathbf{r})$ vaut

$$\mathbf{E}_{\text{dip}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{r^5}. \quad (2)$$

On supposera également que tous les dipôles sont équivalents et possèdent la même orientation imposée par le champ électrique extérieur.

3. Montrer qu'alors la quantité $n\alpha$, où n est la densité de molécules et α la polarisabilité d'une molécule vérifie la relation :

$$\frac{n\alpha}{3} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}. \quad (3)$$

Il s'agit de la relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI reliant la polarisabilité moléculaire à la constante diélectrique ε_r , qui est une grandeur macroscopique.

4. Reprendre le calcul du champ $\mathbf{E}_{\text{dip.}}^{\text{proche}}(M) \equiv 0$ dans le cas d'un ensemble de dipôles \mathbf{p} identiques situés aux sommets d'un réseau cubique de paramètre de maille a . Vous montrerez à nouveau que ce champ est nul.

2 Polarisation moléculaire α . Exemple de calcul dans le cas d'un cristal ionique moléculaire

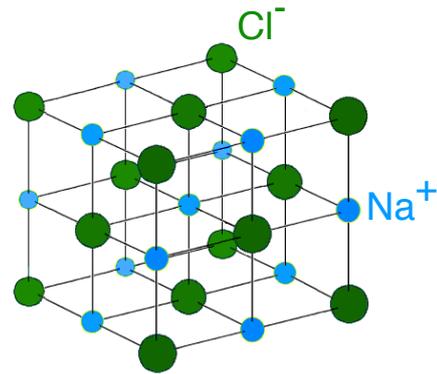
Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la polarisabilité α selon le type de milieu :

- dans le cas d'**atome** la polarisation statique ou dynamique est due au déplacement de la densité de probabilité électronique par rapport au noyau, les deux densités de charges opposées restant liées par l'attraction coulombienne ;
- dans le cas d'un **cristal ionique** ce sont les ions de charges opposées qui s'écartent de leur position d'équilibre sous l'effet du champ extérieur et conduisent alors à une polarisabilité non nulle ;
- enfin, si le milieu est polaire (i.e. chaque molécule possède un moment dipolaire permanent) alors la polarisation est due à une orientation moyenne qui contrebalance l'agitation thermique. La théorie de LANGEVIN permet de traiter ce cas.

On traite plus en détail maintenant la deuxième situation en considérant le modèle simple d'un cristal ionique de maille élémentaire cubique face centrée, comme le chlorure de sodium (figure ci-contre). Par raison de symétrie le moment dipolaire permanent du cristal est nul.

Lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué, les ions acquièrent un moment dipolaire, d'une part en raison de la déformation de leurs nuages électroniques, d'autre part du fait de leurs déplacements relatifs par rapport à leurs positions d'équilibre.

Le milieu cristallin étant un milieu dense, il faut prendre en considération le champ local \mathbf{E}_ℓ . On utilise à nouveau l'expression établie dans la première partie.



Structure cristalline cubique face centrée de NaCl.

On suppose que les ions se déplacent sous l'action du champ électrique local et des forces d'interaction élastiques avec les plus proches voisins seulement. On notera k la constante élastique, q ($-q$) la charge du cation (de l'anion), et μ la masse réduite d'un couple anion-cation.

1. Écrire les équations différentielles satisfaites par les déplacements \mathbf{u}_n des ions autour de leurs positions d'équilibre.
2. On suppose que $\mathbf{u}_n = \mathbf{u}_{n+2}$ pour tout n et on se place dans le cas d'une excitation forcée du système à la pulsation ω . Montrer que donc des solutions de la forme $u_n = u_1 e^{j\omega t}$ et $u_{n+1} = u_2 e^{j\omega t}$ conviennent et donner alors les expressions de u_1 et de u_2 en fonction des masses de l'anion (M) et du cation (m), de k et de q .
3. Donner l'expression du moment dipolaire \mathbf{p} associé à une paire d'ions.
4. En déduire la polarisabilité ionique à la pulsation ω et dans le cas statique ($\omega \rightarrow 0$).

★ ★ ★