

LP 37 Notions sur les processus microscopiques de polarisation des milieux diélectriques en régime statique

Introduction: Lorsque l'on introduit un diélectrique entre les armatures d'un condensateur, la capacité de celui-ci s'en trouve modifiée. On interprète ce phénomène par l'apparition d'un champ électrique dans le diélectrique de sens opposé à celui du champ électrique appliqué. Une description macroscopique montre que ce champ, appelé *champ de polarisation*, est dû à l'apparition d'un moment dipolaire volumique, ou *moment dipolaire*, résultant du déplacement des charges dans la matière.

Par ailleurs, on décrit le lien entre \vec{P} et le champ électrique total \vec{E} par la relation constitutive $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E}$, où χ est appelé la susceptibilité diélectrique et ϵ_r la permittivité diélectrique relative.

Avant de procéder à l'analyse macroscopique de ce phénomène, nous allons nous intéresser au processus microscopiques en régime statique qui mènent à l'apparition d'une polarisation volumique.

Nous allons donc ici nous intéresser à tous les diélectriques, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Nous étudierons comment ils se comportent lorsqu'ils sont soumis à un champ local, puis nous étudierons la relation entre ce champ local et le champ macroscopique afin de relier les grandeurs microscopiques à ϵ_r .

A) Différents mécanismes de polarisation microscopique:

La relation phénoménologique qui caractérise la polarisation est donnée par, lorsque le champ qui agit localement sur l'édifice est faible:

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_l$$

où α , homogène à un volume, est appelée *polarisabilité* de l'édifice. Celle-ci est toujours positive car le moment dipolaire induit est toujours orienté dans le sens de \vec{E}_l .

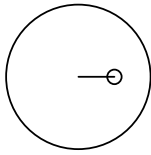
Il existe trois mécanismes de polarisation microscopique: la polarisation électronique, la polarisation atomique et la polarisation d'orientation. Nous allons les étudier un par un.

1) Polarisation électronique

Cette polarisation est liée à la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ou ion. Elle est donc toujours présente quel que soit l'état du matériau considéré. On définit alors la polarisabilité électronique du matériau par le coefficient α_e tel que:

$$\vec{p} = \alpha_e \epsilon_0 \vec{E}_l$$

Nous pouvons interpréter quantitativement cette polarisabilité en utilisant le modèle classique de Mossotti, bien que seule une analyse quantique permette vraiment de retrouver précisément les valeurs expérimentales. Le modèle utilisé ici n'en fournira donc que l'ordre de grandeur.



Considérons atome, assimilé à un noyau ponctuel de charge Ze et à une distribution de charge électronique sphérique uniforme de rayon a .

La nouvelle position d'équilibre est obtenue en écrivant que la somme des forces agissant sur le noyau est nulle. Le champ électrique créé par le nuage est donné par le théorème de Gauss et vaut $\vec{E} = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{a^3}$.

L'équilibre du noyau s'écrit donc:

$$Ze \left(\vec{E}_l - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 a^3} \vec{r} \right) = \vec{0}, \text{ soit donc } \vec{r} = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{Ze} \vec{E}_l. \text{ Le moment dipolaire s'écrit alors}$$

$$\vec{p} = Ze\vec{r} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \vec{E}_l. \text{ On aura alors :}$$

$$\alpha_e = 4\pi a^3 = 3V$$

où V est le volume de la sphère électronique.

Pour l'hydrogène dans son état fondamental, on a $a = a_0 = 53 \text{ pm}$, on a:

$$(\alpha_e)_{\text{exp}} = 8,42 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$(\alpha_e)_c = 1,86 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$(\alpha_e)_q = 8,371 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

Empiriquement, on constate que la polarisabilité augmente lorsque l'on descend une colonne du tableau périodique et diminue lorsque l'on parcourt une ligne de gauche à droite, ce qui est normal étant donné qu'un changement de ligne vers le bas correspond à l'occupation de niveaux plus éloignés du noyau et que le parcours d'une ligne correspond au rapprochement des niveaux déjà occupés, et donc à une diminution du "volume" du noyau.

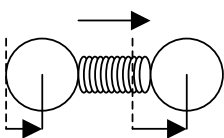
Pour les ions, le modèle de Mossotti donne également le bon ordre de grandeur, et on constate que la polarisabilité est plus grande pour les anions que pour les cations, ce qui est normal vu que leur "volume" est plus grand étant donné que les électrons de valence sont moins liés au noyau dans les anions que dans les cations.

2) Polarisation atomique:

Cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans l'édifice auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin). Elle est d'autant plus marquée que la liaison présente un caractère ionique. C'est pour cette raison qu'elle est absente dans les liaisons covalentes. Elle est caractérisée, dans l'approximation linéaire, par $\vec{p} = \alpha_a \epsilon_0 \vec{E}_l$, qui s'ajoute à la polarisation électronique.

Considérons une molécule hétéroatomique, telle que HCl. Sous l'action du champ électrique local le long de l'axe de la molécule, les deux atomes de masse m_A et m_B porteurs de charges opposées $+q$ et $-q$, se déplacent de \vec{r}_A et \vec{r}_B par rapport à leur position d'équilibre. Le moment dipolaire est alors pour expression $\vec{p} = q(\vec{r}_A - \vec{r}_B)$. En désignant par K la constante de rappel de la force élastique modélisant la liaison entre les atomes, l'équilibre se traduit par:

$$-K(\vec{r}_A - \vec{r}_B) + q\vec{E} = \vec{0}$$



La constante K peut être exprimée en fonction des caractéristiques de la molécule. En effet, en l'absence de champ, la molécule vibre autour de sa position d'équilibre avec la pulsation

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}} ; \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \text{ On a alors } \vec{p} = \frac{q^2}{\omega_0^2 \mu} \vec{E}_l, \text{ soit}$$

$$\alpha_a = \frac{q^2}{\epsilon_0 \mu \omega_0^2}.$$

On a le même résultat pour des cristaux ioniques, avec $\mu = \frac{m_n m_{n+1}}{m_n + m_{n+1}}$.

On a donc $\vec{p} = \left(\sum_i \alpha_{e,i} + \alpha_A \right) \vec{E}$, les moments dipolaires s'ajoutant.

Par exemple, pour un cristal comme le chlorure de césium, on a $\alpha_e(\text{Cs}^+) = 42.10^{-30} \text{ m}^3$, $\alpha_e(\text{Cl}^-) = 37,32.10^{-30} \text{ m}^3$ et $\alpha_i \approx 100.10^{-30} \text{ m}^3$, soit $\alpha = 180.10^{-30} \text{ m}^3$.

3) Polarisabilité d'orientation:

Ceci concerne les édifices atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent, comme H_2O , HCl ... Donnons pour commencer un ordre de grandeur du moment dipolaire permanent.

Comme la charge du dipôle moléculaire et la distance interatomique sont respectivement de l'ordre de $q = e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$ et $a = 0,1 \text{ nm}$, le moment dipolaire permanent est de l'ordre de 10^{-29} C.m .

L'action d'un champ électrique local sur un dipôle moléculaire de moment \vec{p}_0 se traduit par un moment $\vec{p}_0 \wedge \vec{E}_l$. Les dipôles ont donc tendance à s'aligner avec le champ \vec{E}_l . Cependant, l'agitation thermique tend à les répartir de manière isotrope. Ainsi la grandeur caractéristique de l'orientation de ces dipôles est la projection selon z , direction du champ, du moment dipolaire, ou plutôt sa valeur moyenne $\langle p_{oz} \rangle$. Dans l'hypothèse linéaire, on définit alors une polarisabilité d'orientation par:

$$\langle P_{0z} \rangle = \alpha_{or} \epsilon_0 \vec{E}_l.$$

Une étude thermodynamique dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzmann montre alors que, à moins que la température soit très basse ou le champ électrique local très intense, on a:

$$\langle p_{0z} \rangle = \frac{p_0^2}{3k_B T} \vec{E}_l, \text{ où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann. On en tire que}$$

$$\alpha_{or} = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 k_B T}$$

On remarque alors que la polarisabilité d'orientation dépend de la température, contrairement aux deux autres polarisabilités. A 300K et pour , on a . Elle est donc bien supérieure aux autres polarisabilités.

B) Lien avec les grandeurs macroscopiques:

Dans un milieu matériel, le champ local est en général différent du champ macroscopique \vec{E} . Ce dernier est en effet un champ moyen sur une longueur grande devant la distance qui sépare en moyenne deux éléments polarisables.

On adopte en général deux expressions pour le champ local. La première provient du modèle de Lorentz et la seconde du modèle d'Onsager. C'est la première qui est le plus utilisée, notamment pour le cas de molécules non polaires. Nous verrons par la suite que ce modèle tombe en défaut dès que les molécules présentent un moment dipolaire permanent dans un milieu dense.

1) Modèle de Lorentz

Dans le modèle de Lorentz, on admet que la présence ou non de l'élément polarisable ne modifie pas la valeur de \vec{E}_l au point où il se trouve.

Considérons alors une cavité sphérique de rayon R , centrée au point M où l'on veut calculer \vec{E}_l . R est choisi grand devant la distance moyenne qui sépare deux atomes mais petit à l'échelle des variations du champ macroscopique.

Le champ local dans la cavité est tel que $\vec{E}_l = \vec{E} + \vec{E}_s$, où \vec{E} est la somme du champ appliqué et de la réponse de la matière hors de la sphère, et \vec{E}_s est le champ produit par la sphère.

Rappelons qu'on a $\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E}$.

Comme la sphère est petite devant les variations du champ macroscopique, on peut la supposer uniformément polarisée. On peut alors montrer que le champ produit par cette cavité

$$\text{vaut } \vec{E}_s = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}.$$

On a donc l'expression du champ local de Lorentz:

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Par ailleurs, le vecteur polarisation volumique est relié au moment dipolaire \vec{p} par la relation $\vec{P} = n\vec{p} = n\alpha\epsilon_0\vec{E}_l$, où n est le nombre d'éléments polarisables par unité de volume.

La relation entre la polarisation volumique et le champ macroscopique s'écrit alors:

$$\vec{P} = n\alpha\epsilon_0\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}\right) \text{ et donc } \vec{P} = \frac{n\alpha\epsilon_0}{1 - n\alpha/3}\vec{E}.$$

Pour les milieux très dilués, ayant $n \ll 1$ ou, ce qui revient au même $\vec{E}_l = \vec{E}$, on a $\vec{P} = n\alpha\epsilon_0\vec{E}$.

2) Cas des gaz dilués:

Dans le cas de diélectriques sous faible pression, on a la relation $\vec{P} = n\alpha\epsilon_0\vec{E}$. Pour justifier cette hypothèse, considérons le champ produit par une molécule de moment dipolaire \vec{p} à une distance d égale à la distance entre deux molécules. Il vaut approximativement $\frac{\alpha E}{4\pi d^3}$.

L'hypothèse sur la dilution s'écrit alors $\frac{\alpha E}{4\pi d^3} \ll E$, soit comme $\alpha \approx \alpha_e \approx 4\pi a^3 d \gg a$. Ainsi cette hypothèse est valable tant que la distance entre les atomes est très grande devant leur taille.

Le moment dipolaire moyen d'une molécule s'écrit alors $\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$, avec $\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{or}$. On a alors, comme $\vec{P} = n \alpha \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E}$ et $n = \frac{N_A \rho}{M}$, la formule de Langevin Debye:

$$\boxed{(\epsilon_r - 1) \frac{M}{\rho} = N_A \alpha}$$

Pour tester la validité de cette formule, on trace $(\epsilon_r - 1) \frac{M}{\rho}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Le coefficient directeur donne alors immédiatement accès à α_{or} et donc à p_0 , et l'ordonnée à l'origine donne les deux autres polarisabilité. On a pu ainsi confirmer le caractère non polaire de certaines molécules et déterminer le moment dipolaire permanent de certaines molécules $p_{HCl} = 1D$; $p_{H_2O} = 1,86D$.

3) Gaz denses et liquides.

On se place tout d'abord dans le cas de gaz non polaires. Le champ local de Lorentz vaut ici $\vec{P} = \frac{n \alpha \epsilon_0}{1 - n \alpha / 3} \vec{E}$. Sachant que $\vec{P} = (1 - \epsilon_r) \epsilon_0 \vec{E}$, on obtient la formule de Clausius – Mossotti :

$$\boxed{\epsilon_r - 1 = \frac{n \alpha}{1 - n \alpha / 3}}$$

ou, si l'on veut la polarisabilité $\alpha = \alpha_e + \alpha_a = \frac{3 \epsilon_r - 1}{n \epsilon_r + 2}$.

On vérifie la validité du modèle de Lorentz et donc de la formule de Clausius – Mossotti en déterminant la polarisation molaire $\Pi = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = N_A \frac{\alpha}{3}$ à différentes températures, pression et états. On s'aperçoit alors que dans le cas de molécules non polaires, Π ne varie pratiquement pas.

Dans le cas de molécules polaires, le modèle de Lorentz est mis en défaut. En effet, appliquons la formule de Clausius – Mossotti dans ce cas.

Il vient $\epsilon_r = \frac{3 + 2n\alpha}{3 - n\alpha}$, avec $\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{or}$. Or $\alpha_{or} = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 k_B T}$, et donc on devrait observer, pour une température telle que $n\alpha = 3$ soit $T_c = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 k_B} \left(\frac{1}{3/n - (\alpha_e + \alpha_a)} \right)$, une valeur très importante de ϵ_r , phénomènes jamais observés notamment dans des fluides tels que l'eau où la température T_c est de l'ordre de la température ambiante.

Ceci est interprété par un autre modèle, le modèle d'Onsager, dont nous donnerons ici juste l'expression du champ local $E_{On} = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \bar{E} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)R^3}$.

4) Cas des solides:

Dans le cas des cristaux moléculaires non polaires, le comportement diélectrique est globalement le même que celui des fluides correspondants. La permittivité diélectrique est pratiquement indépendante de la température et la formule de Clausius – Mossoti est généralement satisfaite.

Pour les cristaux à molécules polaires, le comportement est radicalement différent des fluides. En effet, le "gel" de l'orientation des molécules polaires fait que la polarisabilité d'orientation n'intervient plus dans le cristal. On a alors une susceptibilité diélectrique pratiquement constante pour le solide, alors qu'elle varie en $1/T$ conformément à la polarisabilité d'orientation pour une température supérieure à la température de fusion.

En ce qui concerne les cristaux ioniques, la formule de Clausius – Mossoti s'applique toujours $\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3}$. Cependant, il faut prendre en compte dans α trois termes:

- la polarisabilité électronique des cations
- la polarisabilité électronique des anions
- la polarisabilité ionique due au déplacement des atomes sous l'effet du champ.

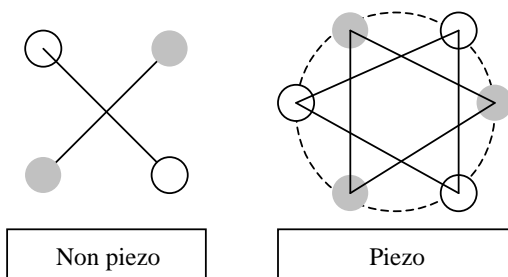
On a alors $\alpha = \alpha_{e^+} + \alpha_{e^-} + \alpha_i$.

5) Autres types de cristaux:

Signalons pour finir deux autres types de cristaux. D'une part les cristaux *ferroélectriques*, qui possèdent une permittivité électrique très importante (de l'ordre de 1000), appelés ainsi par analogie avec les matériaux ferromagnétiques bien que ceux-ci ne contiennent pas de fer. Le premier ferroélectrique rencontré est le tartrate double de sodium et de potassium, ou sel de Seignette, de formule $COOK - CHOH - CHOH - COONa, 4H_2O$.

Ces cristaux ont la particularité de présenter une température critique avant laquelle ils sont ferroélectrique, et au delà de laquelle il ne le sont plus. Ce phénomène est interprété par le champ local de Lorentz.

D'autres part les cristaux piezo-électriques, qui ont la propriété de modifier leur polarisation sous l'effet d'une contrainte et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on change leur polarisation. On peut simplement interpréter cet effet, et en particulier pourquoi il n'existe pas pour les cristaux à centre de symétrie électrique.



Lorsque l'on applique une déformation, les barycentres des charges + et - continuent de coïncider, alors que dans le second ce n'est pas le cas, d'où l'apparition d'une polarisation. Ces substances ont de très nombreuses applications, notamment la mesure des forces, des pressions, dans la réalisation de capteurs électromécaniques (diamant de platine)...