

II - Electrostatique des milieux diélectriques

1. Introduction

- Les équations de Maxwell sont toujours vraies.
 - On va s'intéresser à des **moyennes** des champs locaux \vec{e} et \vec{b} sur des volumes macroscopiques **petits** mais comportant un grand nombre de molécules.
 - On ne s'intéresse pas aux variations locales rapides de \vec{e} à l'échelle de 1 Å
 - le volume doit être assez petit pour que la variation de $\langle \vec{e} \rangle$ soit négligeable.
- De même pour le champ magnétique

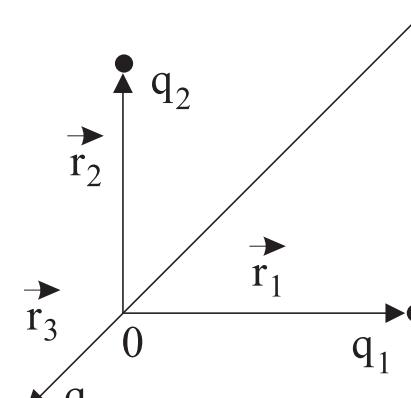
$$E(t, \vec{r}) = \langle \vec{e}(t, \vec{r} + \delta \vec{a}) \rangle_{\delta \vec{a}}$$

$$\vec{B}(t, \vec{r}) = \langle \vec{b}(t, \vec{r} + \delta \vec{a}) \rangle_{\delta \vec{a}}$$

2. Développement multipolaire du potentiel

Le potentiel électrostatique créé par une distribution de charges

$$4\pi\epsilon_0 U(\vec{x}) = \sum \frac{q_i}{|\vec{x} - \vec{r}_i|} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_i|} = \frac{1}{|\vec{x}|} - \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{|\vec{x}|} \right) + \frac{1}{2} r_i^k r_i^\ell \partial_k \partial_\ell \left(\frac{1}{|\vec{x}|} \right)$$



$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{|\vec{x}|} \right) = -\frac{\vec{n}}{|\vec{x}|^2}$$

$$\partial_k \left(\frac{1}{|\vec{x}|} \right) = -\frac{n_k}{|\vec{x}|^2}$$

$$\partial_k \partial_\ell \left(\frac{1}{|\vec{x}|} \right) = -\frac{\delta_{k\ell}}{|\vec{x}|^3} + \frac{3x_\ell x_k}{|\vec{x}|^5}$$

$$4\pi\epsilon_0 U(\vec{x}) = \frac{1}{|\vec{x}|} \sum q_i + \left(\sum \vec{r}_i q_i \right) \cdot \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|^3}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\sum q_i r_i^k r_i^\ell \right) \frac{(3x_k x_\ell - |\vec{x}|^2 \delta_{k\ell})}{|\vec{x}|^5} + \dots$$

$$Q = \sum q_i$$

$$\vec{P} = \sum q_i \vec{r}_i \quad \text{dipôle électronique du système de charges}$$

$$Q_{k\ell} = \sum q_i (3r_i^k r_i^\ell - (\vec{r})^2 \delta_{k\ell}) : \text{quadrupôle}$$

Développement multipolaire

$$4\pi \epsilon_0 U(\vec{x}) = \frac{Q}{|\vec{x}|} + \frac{\vec{p} \cdot \vec{x}}{|\vec{x}|^3} + \frac{1}{2} Q_{k\ell} \frac{x_k x_\ell}{|x|^2} + \dots$$

Pour des molécules neutres : $Q = 0$, $Q_{k\ell}$ petit et le terme dominant sera en général $\frac{\vec{p} \cdot \vec{x}}{|\vec{x}|^3}$.

3. Polarisation du diélectrique

Un diélectrique est un milieu neutre qui sera décrit par une distribution de dipôles élémentaires (modèle raisonnable) ou un vecteur polarisation représentant le moment dipolaire de l'unité de volume.

Molécules élémentaires $\vec{p}(\vec{x})$, densité $\rho(\vec{x})$:

$$4\pi \epsilon_0 U(\vec{r}) = \frac{\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{x})}{|\vec{r} - \vec{x}|^3} \quad \text{pour 1 dipôle en } \vec{x}$$

Pour une distribution de dipôles : $\langle \vec{p}(\vec{x}) \rangle$:

$$4\pi \epsilon_0 U(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) \frac{\vec{p}(\vec{x}) \cdot (\vec{r} - \vec{x})}{|\vec{r} - \vec{x}|^3} d^3 x$$

Mais $\frac{\vec{r} - \vec{x}}{|\vec{r} - \vec{x}|^3} = \vec{\nabla}_x \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{x}|} \right)$. On peut le montrer directement en utilisant les coordonnées ou se servir du gradient d'une fonction $f(R(\vec{x}))$:

$$\vec{\nabla} f = \frac{\partial f}{\partial R} \vec{\nabla}_x (R) \quad R = |\vec{r} - \vec{x}|$$

$$f = \frac{1}{R} \quad \frac{\partial f}{\partial R} = -\frac{1}{R^2} \quad \vec{\nabla}_x (\vec{x} - \vec{r}) = -\vec{n} \quad \text{où} \quad \vec{n} = \frac{\vec{r} - \vec{x}}{R}$$

$$4\pi \epsilon_0 U(\vec{r}) = \int \rho(\vec{x}) \vec{p}(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla}_x \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{x}|} \right)$$

on définira le vecteur $\vec{P}(\vec{x}) = \rho(\vec{x}) \langle \vec{p}(\vec{x}) \rangle$.

$\vec{p}(\vec{x})$ est la polarisation moyenne en \vec{x} des molécules.

ρ est leur densité.

\vec{P} le vecteur polarisation.

\vec{P} est le moment dipolaire de l'unité de volume en \vec{x}

où l'on a utilisé

$$\vec{\nabla} \cdot (f \vec{v}) = f \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + (\vec{\nabla} f) \cdot \vec{v}$$

U se met alors sous la forme

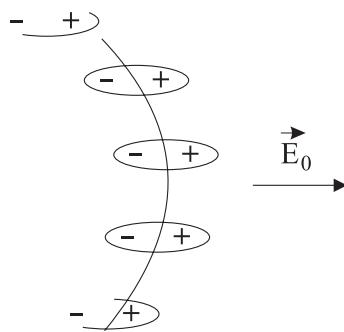
$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_s \frac{\vec{P} \cdot \vec{n}}{|\vec{r} - \vec{x}|} d^2x - \int \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{P} d^3x}{|\vec{r} - \vec{x}|} \right]$$

S est la surface **externe** du volume diélectrique, \vec{n} la normale.

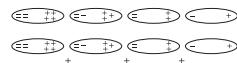
Le potentiel d'une distribution de dipôles est le même que celui produit par la somme de deux distributions de charges (fictives)

- une distribution de volume de densité $\bar{\rho} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$
- une distribution de surface $\sigma = +\vec{P} \cdot \vec{n}$

Les distributions de charges équivalentes **fictives** sont produites par les charges réelles présentes dans le diélectrique



on voit comment le champ uniforme \vec{E} fait apparaître des charges de surfaces $\vec{P} \cdot \vec{n}$.



Dans un **gradient** de polarisation il n'y a pas compensation locale des charges.

Remarque : Le développement dipolaire n'était applicable qu'à grande distance

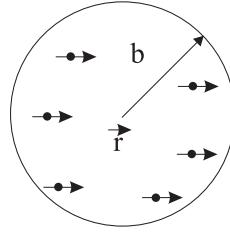
$$|\vec{r} - \vec{x}| \gg a \gg |\vec{x}|$$

et dans le diélectrique, nous l'appliquons à petite distance.

Dans un petit volume entourant \vec{r} : $\bar{\rho} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$ est constant.

$$\delta U = \vec{P} \cdot \int \frac{\vec{x} d^3x}{|\vec{x}|^3} = 0$$

Dans une sphère de rayon $b \gg a$, où a est la taille du dipôle mais tel que $(\vec{\nabla} \cdot \vec{P})b \ll |\vec{P}|$.



Le petit volume local ne contribue pas en symétrie sphérique.

4. Le vecteur induction électrique \vec{D}

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho - \vec{\nabla} \cdot \vec{P}) \quad \vec{P} : \text{vecteur polarisation}$$

vraies charges
charges fictives

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \right) = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

On définit le vecteur induction électrique \vec{D}
 \vec{D} vérifie

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{\text{réelles}}$$

A/ Dans un milieu isotrope

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e(E) \vec{E} \quad \text{où} \quad \vec{E} = \text{champ électrique}$$

$$\chi_e(E) : \text{suscéptibilité diélectrique}$$

$$\implies \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e(E)) \vec{E}$$

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad \epsilon : \text{constante diélectrique}$$

Si le champ \vec{E} est variable et que ϵ est fonction de $|\vec{E}|$, ϵ est fonction du temps, donc de la fréquence.

χ_e (ou ϵ) sont des caractéristiques du milieu dépendant de la structure **atomique**.

B/ Dans un milieu anisotrope

La relation entre \vec{D} et \vec{E} restera linéaire si \vec{E} est assez faible

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j$$

ϵ_{ij} : réels, symétriques : tenseur diélectrique

1 + 2 + 3 = 6 composants

3 : propriétés intrinsèques

3 : orientation du milieu.

La plupart des cristaux devront être décrits de cette manière s'ils n'ont pas la symétrie cubique. Il en résultera des propriétés de biréfringences dans la propagation des ondes électromagnétiques.

5. Le champ local

La polarisation \vec{P} est reliée à la valeur moyenne du dipôle **élémentaire**. Celui-ci peut s'exprimer à l'aide du champ électrique moyen et d'un modèle moléculaire, mais diverses corrections sont nécessaires car c'est le champ **local** qui agit sur la molécule et il diffère (en général) du champ électrique moyen.

$$\vec{E} = \vec{E}_o + \vec{E}_1$$

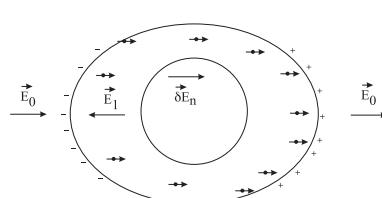
champ moyen	externe uniforme	champ de dépolarisation (charges de surface lointaines)
-------------	------------------	--

$$\vec{E} = \vec{E} + \delta \vec{E} \quad (\text{approx. dipolaire injustifiée dans le voisinage}$$

et la molécule elle-même doit-être soustraite)

local agisst/molécule	champ moyen	correction de voisinage
-----------------------	-------------	-------------------------

On va revenir à la définition initiale pour évaluer $\delta \vec{E}$



$$U = \int \vec{P} \cdot \vec{x} / |\vec{x}|^3 = \int_{\text{vois}} + \int_{\text{extérieur}}$$

$$\int_{ext} = \int_{\text{2surfaces}}$$

$$\delta \vec{E} = \delta_S \vec{E} + \delta_V \vec{E}$$

$\delta_S \vec{E}$ = contribution de surface

$\delta_V \vec{E}$ = contribution de volume des atomes voisins.

\vec{E}_1 dépolarisant correspond à la surface externe (déjà prise en compte).

On remplace l'intégrale de voisinage par une \sum discrète/les atomes. Il reste à tenir compte de la surface sphérique proche.

. Nous avons déjà vu que pour une symétrie sphérique ou cubique $\delta_V \vec{E} = 0$.

. $\delta_S \vec{E}$ peut être calculé en fonction du vecteur \vec{P} .

. Au centre de la sphère évidée

$$4\pi\epsilon_o \delta U = -P \int \frac{\cos\theta d\cos\theta}{R} R^2 d\phi$$

$$4\pi\epsilon_o \delta_S \vec{E} = +P \int \frac{\cos\theta \vec{n}}{R^2} R^2 d\varphi d\cos\theta$$

$P \cos\theta$ est la densité équivalente de charge, \vec{n} le vecteur normal unitaire.

En projetant sur \vec{P} :

$$4\pi\epsilon_o \delta_S \vec{E} \cdot \frac{\vec{P}}{P} = \frac{P}{R^2} \int_{-1}^1 \cos\theta \cos\theta R^2 d\cos\theta d\varphi$$

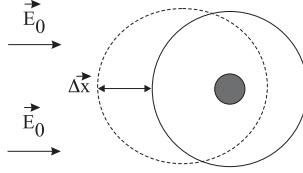
$$\delta_S \vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \times \frac{4\pi}{3} \vec{P} = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_o}$$

$\vec{E}_{\text{local}} \simeq$	\vec{E}_o	$+$	\vec{E}_1	$+$	$\frac{\vec{P}}{3\epsilon_o}$
	externe		depol.		voisinage

(Dans un milieu isotrope, seule la composante locale $||\vec{P}$ va contribuer). La somme $\vec{E}_o + \vec{E}_1 = \vec{E}$, où \vec{E} est le champ électrique dans le diélectrique tel qu'il résulte de l'équation (2.1) qui donne le potentiel, $\vec{P}/3\epsilon_o$ tient compte (approximativement) des effets de surface d'une cavité sphérique creusée : \vec{e} est alors le champ dans la cavité.

6. Modèle moléculaire

On décrira la molécule comme un oscillateur harmonique déformé par le champ externe \vec{E}_o



$$\vec{F} = -m\omega_o^2 \vec{x}$$

Sous l'action de \vec{E}_o :

$$-m\omega_o^2 \Delta\vec{x} + q\vec{E}_o = 0$$

$$\Delta\vec{x} = \frac{q\vec{E}_o}{m\omega_o^2}$$

Le dipôle moléculaire élémentaire pour l'électron est alors :

$$\vec{p} = q\vec{\Delta}x = \frac{q^2\vec{E}_o}{m\omega_o^2}$$

et pour les $Z e^-$ d'un atome

$$\vec{p} = q \sum_i \Delta \vec{x}_i = \frac{q^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2} \vec{e}_{\text{local}}$$

f_i : force d'oscillateur est le nombre d'électrons sur le niveau i .

le vecteur polarisation : $\vec{P} = \rho(\vec{x})\vec{p}$

ρ : nombre de molécules/unité de volume

$$\gamma_m = \frac{q^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2}$$

$$\vec{P} = \rho\gamma_m \vec{E}_{\text{local}}$$

(\vec{E}_{local} parce que la charge due à l'électron doit être ignorée.)

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi \vec{E} = \rho \gamma_m \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_o} \right) \quad \text{avec} \quad \left(\vec{E} = \vec{E}_o + \vec{E}_1 \right)$$

$$\vec{P} \left(1 - \frac{\rho\gamma_m}{3\epsilon_o} \right) = \rho\gamma_m \vec{E} = \epsilon_o \chi \vec{E} \left(1 - \frac{\rho\gamma_m}{3\epsilon_o} \right)$$

On posera $\gamma = \frac{\gamma_m}{\epsilon_o}$

$$\rho\gamma\vec{E} = \chi\vec{E} \left(1 - \frac{\rho\gamma}{3}\right)$$

$$\chi = \frac{\rho\gamma}{1 - \frac{\rho\gamma}{3}}$$

ρ : nombre de molécules/unité de vol

$\gamma = \frac{\gamma_m}{\epsilon_o}$ coefficient de pol. moléculaire diélectrique.

En introduisant la constante diélectrique relative : $\epsilon = 1 + \chi$

$$\epsilon - 1 = \frac{\rho\gamma}{1 - \frac{\rho\gamma}{3}}$$

$$\rho\gamma \left(1 + \frac{1}{3}(\epsilon - 1)\right) = \epsilon - 1$$

$$\rho\gamma = \frac{3(\epsilon - 1)}{2 + \epsilon}$$

Relation de Clausius Mossotti.

En particulier comme γ est une C^{te} : $\frac{\epsilon - 1}{2 + \epsilon}$ doit être proportionnelle à la densité du matériau.

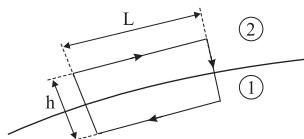
La relation est bien vérifiée pour les milieux **dilués** (gaz), moins bien pour les liquides et solides, surtout pour ϵ grand. Notons que nous avons négligé l'interaction des dipôles proches (hypothèse de symétrie sphérique).

7. Conditions aux limites

- On a déjà vu que

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \wedge \vec{E}$$

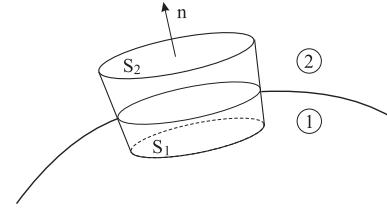
$$(E_t)_1 - (E_t)_2 = 0$$



Reste vrai à une interface diélectrique.

On ne peut plus utiliser $\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ mais

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{\text{réelle}}$$



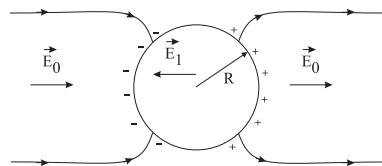
les charges de volume $\bar{\rho} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$ et les charges de surface $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$ n'apparaissent pas directement comme sources de \vec{D} .

\Rightarrow pour des diélectriques **neutres** (cas usuel) $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$

\Rightarrow la composante normale de \vec{D} est continue (Théorème de Gauss)

$$\vec{D} \cdot \vec{n}(1) = \vec{D} \cdot \vec{n}(2)$$

8. Application à la sphère diélectrique



On recherchera **la** solution où la polarisation est uniforme (comme il n'y en a qu'une, c'est la seule).

A l'extérieur, pour $r > R$, la sphère apparaît comme un dipôle de moment dipolaire $\vec{p} = \frac{4}{3}\pi R^3 \vec{P}$ (\vec{p} est le moment dipolaire total, \vec{P} le vecteur polarisation)

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \vec{E}_o + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{4}{3}\pi R^3 \left[\frac{3(\vec{P} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2 \vec{P}}{r^5} \right]$$

où \vec{P} est le vecteur de polarisation diélectrique

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \vec{E}_o + \left(\frac{R}{r} \right)^3 \frac{1}{3\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{P} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2 \vec{P}}{r^2} \right)$$

le champ interne résulte d'une polarisation \vec{P} uniforme : seule la **surface** contribue, et comme il s'agit d'un diélectrique plein et non d'une cavité, l'effet de \vec{P} est dépolarisant.

$$\vec{E}_{\text{int}} = \vec{E}_o - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \chi}$$

$$\frac{\vec{P}}{\epsilon_o} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{\chi} \right) = \vec{E}_o$$

$$\vec{P} = \frac{3\epsilon_o\chi}{3+\chi} \vec{E}_o$$

$$\vec{E}_{\text{int}} = \vec{E}_o \left(1 - \frac{\chi}{3+\chi} \right) = \vec{E}_o \left(\frac{3}{3+\chi} \right)$$

vérifions les conditions limites à $\theta = 0$

$$E_{\text{int}} = \frac{3E_o}{3+\chi}$$

$$E_{\text{ext}} = E_o \left(1 + \frac{2\chi}{3+\chi} \right) = 3 \left(\frac{1+\chi}{3+\chi} \right) E_o$$

$$\vec{D}_{\text{int}} = \epsilon_o \vec{E}_{\text{int}} + \vec{P} = \epsilon_o E_o \left(\frac{3}{3+\chi} + \frac{3\chi}{3+\chi} \right) = 3 \frac{1+\chi}{3+\chi} \epsilon_o E_o$$

$$\vec{D}_{\text{ext}} = E_o \vec{E}_{\text{ext}} = 3 \left(\frac{1+\chi}{3+\chi} \right) \epsilon_o E_o$$

On a bien la continuité de la composante normale de D .

On vérifie la continuité de la composante tangentielle à $\theta = \pi/2$.

$$E_{\text{int}} = \vec{E}_o \frac{3}{3+\chi}$$

$$E_{\text{ext}} = \vec{E}_o - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_o} = \vec{E}_{\text{int}}$$

Remarque : la solution pour le potentiel de l'ellipsoïde diélectrique est, pour une **sphère** :

$$\left. \begin{array}{l} U^e = -\vec{E}_o \cdot \vec{r} + \frac{1}{3\epsilon_o} \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{r^3} \\ U^i = -\frac{3}{3+\chi} (\vec{E}_o \cdot \vec{r}) \end{array} \right\} \text{pour retrouver ce résultat}$$

on peut utiliser deux constantes arbitraires

$$\left\{ \begin{array}{l} U^e = -\vec{E}_o \cdot \vec{r} + A \frac{\vec{E}_o \cdot \vec{r}}{r^3} \quad r > R \\ U^i = -B(\vec{E}_o \cdot \vec{r}) \quad r < R \end{array} \right.$$

seule solution régulière linéaire en \vec{E}_o , et on impose le **continuité**.

Les conditions aux limites peuvent ainsi s'exprimer de deux façons équivalentes :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\text{continuité de } U \\ -\text{continuité de } D_n (\text{ou } E_r) \end{array} \right.$$

9. Energie électrostatique

Pour amener une charge normale au potentiel U

$$\delta W = \int \delta \rho U d^3x = \int (\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{D}) U d^3x$$

$$\int \vec{\nabla} \cdot (\delta \vec{D}) U d^3x = \int \vec{\nabla} \cdot (U \delta \vec{D}) d^3x - \int (\vec{\nabla} U \cdot \delta \vec{D}) d^3x$$

$$\delta W = \int_S U (\delta \vec{D} \cdot \vec{n}) d\sigma + \int \vec{E} \cdot \delta \vec{D} d^3x$$

L'intégrale de surface se va pas contribuer pour une configuration réaliste où $U \rightarrow 0 \left(\frac{1}{r} \right)$ et $\delta \vec{D} \rightarrow 0 \left(\frac{1}{r^2} \right)$. Il restera :

$$\delta W = \int \vec{E} \cdot \delta \vec{D} d^3x$$

Si la relation entre \vec{E} et \vec{D} est **linéaire**, l'énergie électrostatique W_{el} est donnée par :

$$W_{el} = \frac{1}{2} \int \vec{E} \cdot \vec{D} d^3x$$