

expression correspondante  $\delta w_e = \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D}$ . L'utilisation d'une telle densité permet d'alléger la présentation des calculs et est d'usage assez courant. Le lecteur doit cependant bien garder à l'esprit que seule l'intégrale  $\delta W_e$  de  $\delta w_e$  sur tout le volume du système possède une signification physique non ambiguë. Signalons (cf. appendice A) que d'autres expressions de  $\delta W_e$  rigoureusement équivalentes peuvent être obtenues.

### 3. POLARISABILITÉ ÉLECTRONIQUE

diélectrique.  
e de perte.

notre étude au cas  
gène, ce qui nous a  
sippée par le diélectri-  
ducteurs et diélectri-  
étude énergétique des  
dehors du cadre de  
nergétique des autres  
se un point de vue  
tte étude se reportera  
essentiels; nous n'en

able en toute généra-  
où tous les éléments  
l'exprimer en fonction

système fixes

$\delta Q_i$  des charges libres  
limité en pratique au  
celle obtenue au § 2-3

rellement à la notion  
et à prendre comme

Les électrons ayant une masse très faible, il est compréhensible que les effets d'inertie ne se manifestent qu'à très haute fréquence; il faut des champs électriques oscillant à des fréquences « optiques », soit  $10^{14}$  à  $10^{16}$  Hz, pour les observer. Les longueurs d'onde correspondantes sont de 3 à  $3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ ; bien que faibles elles restent suffisamment grandes devant les dimensions d'un atome, ou d'une petite molécule, pour qu'on puisse considérer l'atome comme soumis à un champ uniforme et décrire les effets à l'aide du moment dipolaire induit.

Toute théorie quantitative du phénomène sort du cadre de cet ouvrage, mais nous pouvons nous baser sur les résultats expérimentaux pour en faire une approche phénoménologique. Envoyons une onde électromagnétique optique, de pulsation  $\omega$ , dans une enceinte contenant des atomes en phase vapeur, par exemple du sodium, et faisons varier continûment  $\omega$ ; cela est facile aujourd'hui à l'aide d'un laser « à colorant ». On constate que, pour une pulsation  $\omega_0$ , les atomes soumis au champ électrique oscillant réémettent un rayonnement électromagnétique à la même fréquence, avec une intensité qui décroît très rapidement dès que  $\omega$  s'écarte de  $\omega_0$ . Le rayonnement réémis a toutes les caractéristiques (diagramme d'émission et polarisation) du rayonnement émis par un dipôle électrique oscillant et que l'on sait calculer. On est amené à considérer que le dipôle atomique, excité à  $\omega$ , se met à vibrer intensément pour  $\omega$  voisin de  $\omega_0$ ; on dit qu'il y a « résonance optique » (fig. 4).

De plus lorsque les atomes sont « excités » avec la pulsation  $\omega_0$  et que l'on coupe brutalement (en un temps inférieur à la nanoseconde) le faisceau lumineux excitateur, on constate que l'intensité du rayonnement de pulsation  $\omega_0$  émis par les atomes, décroît exponentiellement, avec une constante de temps de l'ordre de  $10^{-8}$  s, très grande devant la période du rayonnement. Pour résumer les phénomènes observés, on peut dire que le dipôle atomique se comporte comme un oscillateur harmonique très peu amorti.

Prenons le modèle simple d'un atome à un électron et supposons la distribution électronique rigide mais pouvant osciller « en bloc » de part et d'autre de sa position d'équilibre. En désignant par  $\delta$  son déplacement, on peut interpréter les phénomènes expérimentaux en postulant que  $\delta$  obéit à



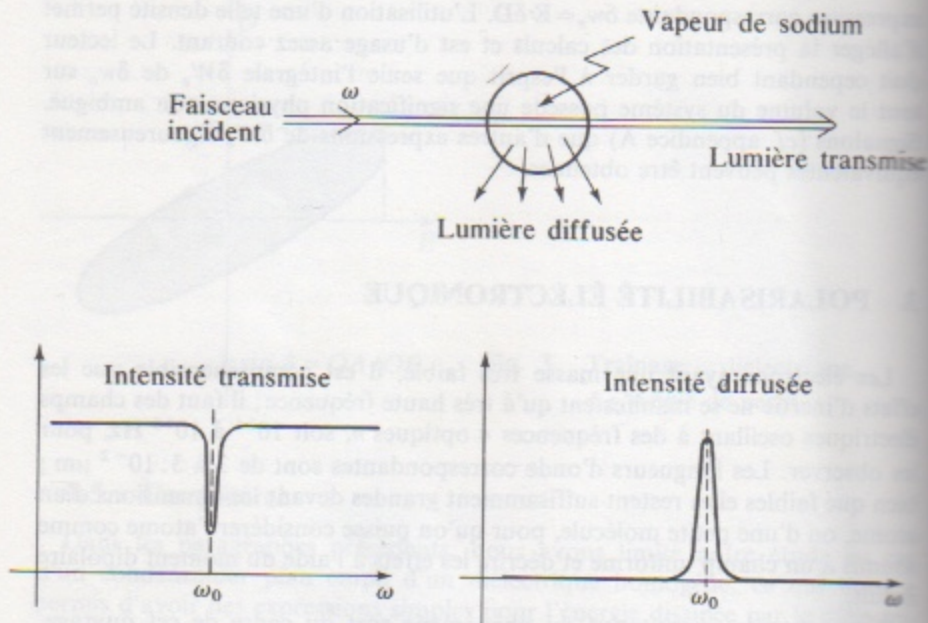


Fig. 4. Phénomène de « résonance optique ».

l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique amorti soumis à une force extérieure  $-e \mathbf{E}(t)$  due au champ électrique externe  $\mathbf{E}(t)$ , soit :

$$m \ddot{\delta} + f \dot{\delta} + k \delta = -e \mathbf{E}(t).$$

C'est le modèle de « l'électron élastiquement lié » introduit par Lorentz. Le dipôle électrique correspondant est  $\mathbf{p} = -e \delta$  d'où pour  $\mathbf{p}$  l'équation :

$$\ddot{\mathbf{p}} + \gamma \dot{\mathbf{p}} + \omega_0^2 \mathbf{p} = \frac{e^2}{m} \mathbf{E}(t).$$

En utilisant la notation complexe, avec un champ électrique  $\mathbf{E}$ , donc un dipôle  $\mathbf{p}$ , évoluant en  $e^{-i\omega t}$ , on obtient une polarisabilité électronique complexe, définie par  $\mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha(\omega) \mathbf{E}$  et donnée par :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}.$$

Loin de la résonance, c'est-à-dire pour  $|\omega_0 - \omega| \gg \gamma$ , on peut négliger le terme dû à l'amortissement et écrire :

$$\alpha(\omega) \simeq \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

La polarisabilité est al  
d'énergie par les atome  
à la polarisabilité statiq  
le champ ; au contraire,  
elle) est négatif (oppo  
 $\omega \rightarrow \infty$ .

Pour  $\omega$  voisin de  $\omega_0$ , l  
avec :

$$\alpha'(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m}$$

$$\alpha''(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m}$$

En général  $\gamma \ll \omega_0$   
 $|\omega - \omega_0|/\omega_0 \ll 1$ , en utili

$$\alpha'(\omega) \simeq \frac{e^2}{2 \epsilon_0}$$

$$\alpha''(\omega) \simeq \frac{e^2}{2 \epsilon_0}$$

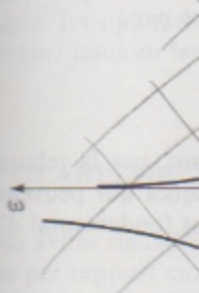


Fig. 5. Variation de



de sodium

mière transmise

ffusée

si soumis à une  
, soit :

uit par Lorentz  
l'équation :

que E, donc un  
lectronique com-

peut négliger le

La polarisabilité est alors réelle, et il n'y a pratiquement pas d'absorption d'énergie par les atomes. De plus pour  $\omega \ll \omega_0$ , la polarisabilité devient égale à la polarisabilité statique (cf. chap. 3, § 1-3), la distribution électronique suit le champ; au contraire, pour  $\omega \gg \omega_0$ , l'inertie des électrons est prépondérante,  $\alpha(\omega)$  est négatif (opposition de phase entre  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{E}$ ) et tend vers zéro pour  $\omega \rightarrow \infty$ .

Pour  $\omega$  voisin de  $\omega_0$ , la polarisabilité est complexe, soit  $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$  avec :

$$\alpha'(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2},$$

$$\alpha''(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

En général  $\gamma \ll \omega_0$  ce qui permet de simplifier ces expressions pour  $\omega_0 - \omega / \omega_0 \ll 1$ , en utilisant  $(\omega_0^2 - \omega^2) \simeq (\omega_0 - \omega) 2\omega_0$  :

$$\alpha'(\omega) \simeq \frac{e^2}{2\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2/4},$$

$$\alpha''(\omega) \simeq \frac{e^2}{2\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\gamma/2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2/4}.$$

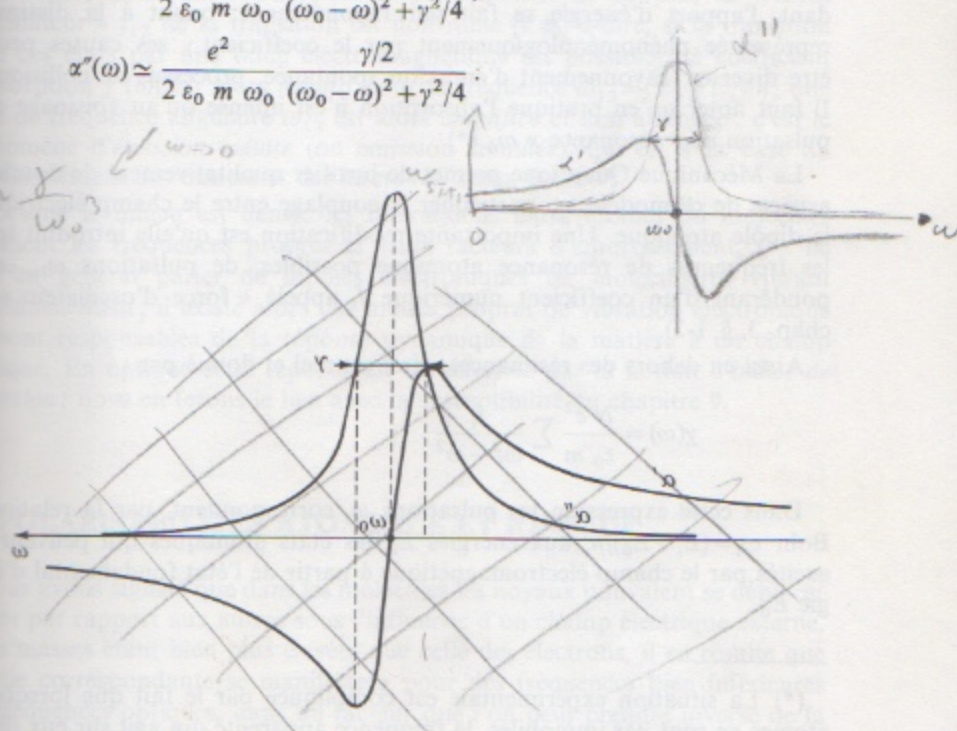


Fig. 5. Variation de  $\alpha'$  et  $\alpha''$  au voisinage d'une fréquence de résonance.



L'allure des graphes de  $\alpha'(\omega)$  et de  $\alpha''(\omega)$  est représentée sur la figure 5. Notez que la partie réelle  $\alpha'$  décroît beaucoup moins vite que la partie imaginaire  $\alpha''$  lorsque  $\omega$  s'écarte de  $\omega_0$ . Pour préciser les ordres de grandeur, pour une résonance isolée dans le domaine optique,  $\gamma$  vaut typiquement de  $10^7$  à  $10^9$  s<sup>-1</sup> et  $\omega_0$  de  $10^{14}$  à  $10^{16}$  rad/s.

Pour une vapeur diluée, la susceptibilité s'obtient en multipliant  $\alpha(\omega)$  par la densité d'atomes  $N$ :  $\chi(\omega) = N\alpha(\omega)$ , d'où la constante diélectrique complexe :

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}.$$

Au voisinage d'une résonance, plus précisément pour  $|\omega - \omega_0|/\omega_0 \ll 1$  on peut donner l'expression approchée :

$$\epsilon_r \simeq 1 + \frac{Ne^2}{2m\epsilon_0\omega_0} \frac{1}{(\omega_0 - \omega) - i\gamma/2}.$$

Le lien entre  $\chi''$  et l'absorption d'énergie a été établi au § 2-4 pour des champs lentement variables ce qui n'est pas le cas ici ; le lien subsiste cependant, l'apport d'énergie se fait par rayonnement ; quant à la dissipation représentée phénoménologiquement par le coefficient  $\gamma$  ses causes peuvent être diverses (rayonnement d'émission spontanée, processus de collisions...). Il faut noter qu'en pratique l'absorption n'est intense qu'au voisinage de la pulsation de « résonance »  $\omega_0$  (\*).

La Mécanique Quantique permet de justifier qualitativement de nombreux aspects de ce modèle, en particulier le couplage entre le champ électrique et le dipôle atomique. Une importante modification est qu'elle introduit toutes les fréquences de résonance atomique possibles, de pulsations  $\omega_i$ , en les pondérant d'un coefficient numérique  $f_i$  appelé « force d'oscillateur » (cf. chap. 3, § 1-3).

Ainsi en dehors des résonances,  $\chi(\omega)$  est réel et donné par :

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}.$$

Dans cette expression les pulsations  $\omega_i$  correspondent, par la relation de Bohr  $\omega_i = (E_i - E_0)/\hbar$ , aux énergies  $E_i$  des états atomiques qui peuvent être excités par le champ électromagnétique à partir de l'état fondamental d'énergie  $E_0$ .

(\*) La situation expérimentale est compliquée par le fait que lorsque les atomes ne sont pas immobiles, la fréquence apparente qui agit sur eux diffère légèrement de la fréquence appliquée ; c'est l'effet Doppler.

Une autre modifi  
Quantique ; dans l'ex  
étant la densité d'atom  
d'énergie  $E_i$  ; au voisi

$$\epsilon_r \sim 1 +$$

Dans les condition  
d'où la validité de l'e  
intense, à l'aide d'un  
 $N_i$  très importante,  
une densité  $N_i \simeq N_0$  ;  
l'absorption pour c  
coefficient  $\chi''(\omega)$  dim

Une autre conséq  
par un processus pl  
on soit arrivé à o  
d'atomes  $N_2$  plus é  
on a réalisé ainsi  
d'oscillateur »  $f_{12}$  c  
entre ces états par  
d'absorption  $\chi''(\omega)$   
onde de fréquence  
phénomène d'émissi  
fonctionnement de

Lorsque le milie  
modifie les fréq  
peut en général p  
individuellement ;  
qui sont responsa  
appliqué. En opti  
réfraction ; nous e

#### 4. POLARISA

Nous avons sign  
les uns par rappo  
Leurs masses étan  
l'inertie correspon  
aux fréquences op  
racine carrée de  
le domaine infrar



sur la figure 5.  
que la partie  
es de grandeur,  
typiquement de

multipliant  $\alpha(\omega)$   
nte diélectrique

$-\omega_0/\omega_0 \ll 1$  on

§ 2-4 pour des  
n subsiste cepen-  
à la dissipation  
causes peuvent  
de collisions...)  
à voisinage de la

ent de nombreux  
amp électrique et  
e introduit toutes  
ations  $\omega_i$ , en les  
« oscillateur » (cf.

r :

par la relation de  
qui peuvent être  
fondamental d'éner-

it que lorsque les  
git sur eux diffère

Une autre modification fondamentale est apportée par la Mécanique Quantique; dans l'expression de  $\epsilon_r$ ,  $N$  doit être remplacé par  $N_0 - N_i$ ,  $N_0$  étant la densité d'atomes dans l'état fondamental et  $N_i$  celle dans l'état excité d'énergie  $E_i$ ; au voisinage de la fréquence  $\omega_i$ :

$$\epsilon_r \sim 1 + \frac{(N_0 - N_i) e^2}{2 m \epsilon_0 \omega_i} \frac{f_i}{(\omega_i - \omega) - i \gamma_i/2} \quad \text{pour } \omega \sim \omega_i$$

Dans les conditions habituelles d'absorption,  $N_i$  reste très faible et  $N_0 \simeq N$ , d'où la validité de l'expression donnée plus haut pour  $\epsilon_r$ . Mais sous irradiation intense, à l'aide d'un faisceau laser par exemple, on peut obtenir une densité  $N_i$  très importante, et à la limite, en tenant compte de ce que  $N_0 + N_i = N$ , une densité  $N_i \simeq N_0 \simeq N/2$ ; on dit qu'il y a alors *saturation* de la transition; l'absorption pour  $\omega = \omega_i$  est donc fonction de l'intensité du faisceau, le coefficient  $\chi''(\omega)$  diminuant lorsque l'intensité augmente.

Une autre conséquence tout aussi fondamentale en découle. Supposons que par un processus physique (pompage optique, collisions dans une décharge) on soit arrivé à obtenir dans un état atomique d'énergie  $E_2$  une densité d'atomes  $N_2$  plus élevée que la densité  $N_1$  d'un état d'énergie inférieure  $E_1$ ; on a réalisé ainsi une « *inversion de population* ». Si de plus la « force d'oscillateur »  $f_{12}$  de la transition est non nulle (c'est-à-dire, si la transition entre ces états par une onde électromagnétique est possible), le coefficient d'absorption  $\chi''(\omega)$  est alors *négligé* pour la fréquence  $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/h$ ; une onde de fréquence angulaire  $\omega_{12}$  est alors *amplifiée* et non atténuée: c'est le phénomène d'*émission induite* (ou *émission stimulée*), qui est à la base du fonctionnement des masers et des lasers (cf. chap. 9, ex. 9).

Lorsque le milieu est dense, les interactions entre atomes ou molécules modifient les fréquences propres et leurs facteurs d'amortissement. On ne peut en général parler de dipôles électroniques ou moléculaires vibrant individuellement; il existe alors des modes propres de vibration électronique qui sont responsables de la réponse dynamique de la matière à un champ appliqué. En optique cette réponse est caractérisée par la notion d'*indice de réfraction*; nous en ferons le lien avec la susceptibilité au chapitre 9.

#### 4. POLARISABILITÉS ATOMIQUE ET IONIQUE

Nous avons signalé que dans les molécules les noyaux pouvaient se déplacer les uns par rapport aux autres sous l'influence d'un champ électrique externe. Leurs masses étant bien plus élevées que celle des électrons, il en résulte que l'inertie correspondante se manifestera pour des fréquences bien inférieures aux fréquences optiques, dans un facteur que l'on peut prendre inverse de la racine carrée de celui des masses, ce qui donne  $10^{13}$  Hz environ, donc dans le domaine infrarouge. Ce sont les fréquences propres de vibration des noyaux



de la molécule qui vont jouer un rôle important et le modèle du paragraphe précédent peut être utilisé qualitativement; une absorption importante se manifeste chaque fois que la fréquence du champ électromagnétique incident est égale à une fréquence propre possible associée à une transition entre deux états rovibrationnels de la molécule; en dehors de ces « résonances », l'absorption est faible, mais la partie réelle de la susceptibilité en reste fortement influencée.

Dans les solides ioniques en plus de la polarisabilité électronique certains modes de vibration du réseau cristallin jouent un rôle important, ceux qui modifient le dipôle électrique d'une maille élémentaire du cristal. Par exemple les cristaux d'halogénures d'alcalins ont tous des bandes d'absorption dans l'infrarouge, entre  $3 \cdot 10^{12}$  et  $10^{13}$  Hz; elles correspondent à une vibration du réseau des ions positifs par rapport à celui des ions négatifs telle que le centre de masse de chaque maille reste immobile.

## 5. POLARISATION D'ORIENTATION

La création d'une orientation moléculaire moyenne dans les fluides sous l'effet d'un champ électrique statique appliqué ne peut être instantanée; elle exige en effet la rotation des molécules, rotations qui sont perturbées par les chocs intermoléculaires. Il en résulte une croissance continue de la polarisation jusqu'à sa valeur d'équilibre. De même, à la suppression brusque du champ, la polarisation doit s'annuler progressivement. Ces évolutions temporelles, que l'on appelle « relaxation », sont décrites par la fonction  $F(\theta)$  introduite au § 1-3.

Expérimentalement les temps caractéristiques de ces évolutions sont compris entre plusieurs jours (pour des molécules pratiquement bloquées) et  $10^{-12}$  s pour les évolutions les plus rapides. Nous avons vu, dans les deux paragraphes précédents, qu'à ces échelles de temps les polarisations électronique et atomique apparaissent instantanément et suivent sans retard le champ. Par conséquent, dans ce paragraphe, la susceptibilité correspondante à ces deux polarisations  $\chi_{ea}$  et la permittivité associée  $\epsilon_{ea}$  sont considérées comme indépendantes de la fréquence et réelles.

Suivant le travail original de Debye, choisissons un facteur de retard exponentiel :  $F(\theta) = a \exp(-\theta/\tau)$ , où  $\tau$  est un « temps de relaxation », caractéristique du diélectrique, fonction *a priori* de la température. Le lecteur pourra vérifier, en dérivant l'expression générale de  $\mathbf{P}(t)$  du § 1-3 après avoir effectué le changement de variable  $t' = t - \theta$ , que ce choix est équivalent à l'hypothèse que  $\mathbf{P}$  obéit à l'équation différentielle :

$$\tau \frac{d\mathbf{P}}{dt} + \mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \chi_{or}(0) \mathbf{E}(t),$$

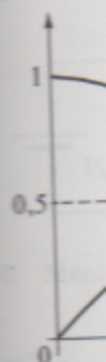


Fig. 6. Suscep  
fréquence.

Pour des ch  
telle à  $\chi'_{or}$ , cr  
des condensat  
points d'impéd

De la suscep

$\epsilon_0$

Designons par

$\epsilon_s$



avec  $a = \chi_{or}(0)/\tau$ . Calculons la susceptibilité complexe soit en cherchant la solution forcée en  $e^{-i\omega t}$  de cette équation différentielle :

$$(1 - i\omega\tau) \mathcal{P}_\omega e^{-i\omega t} = \varepsilon_0 \chi_{or}(0) \mathcal{E}_\omega e^{-i\omega t},$$

soit en utilisant les formules du § 1-3 :

$$\chi_{or}(\omega) = \int_0^\infty a e^{-\theta/\tau} e^{i\omega\theta} d\theta = \chi_{or}(0) \frac{1}{1 - i\omega\tau}.$$

Pour  $\omega \rightarrow 0$ , on retrouve la susceptibilité statique d'orientation  $\chi_{or}(0)$ . On en déduit :

$$\chi'_{or}(\omega) = \chi_{or}(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \chi''_{or}(\omega) = \chi_{or}(0) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Les graphes correspondants sont reproduits sur la figure 6.

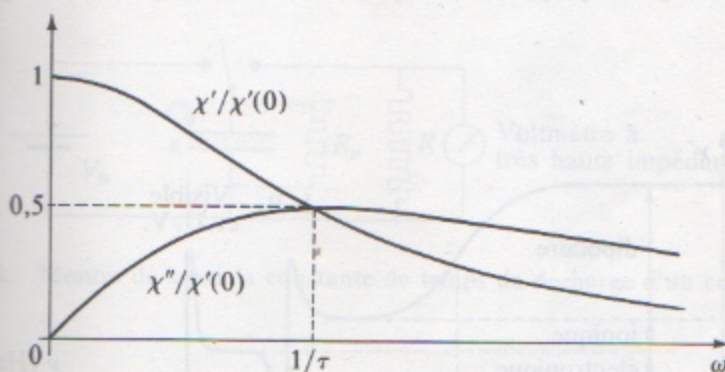


Fig. 6. Susceptibilité diélectrique d'orientation. Variation de  $\chi'$  et  $\chi''$  avec la fréquence.

Pour des champs de basse fréquence, la dissipation d'énergie, proportionnelle à  $\chi''_{or}$ , croît linéairement avec la fréquence; les pertes correspondantes des condensateurs à diélectriques y sont facilement mesurables à l'aide des ponts d'impédances.

De la susceptibilité, on peut déduire facilement la permittivité  $\varepsilon(\omega)$ ;

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(1 + \chi_{or} + \chi_{ea}) = \varepsilon_{ea} + \varepsilon_0 \chi_{or} \Rightarrow \varepsilon_{ea} = \varepsilon_0(1 + \chi_{ea})$$

Désignons par  $\varepsilon_s$  la permittivité statique :

$$\varepsilon_s = \varepsilon(0) = \varepsilon_{ea} + \varepsilon_0 \chi_{or}(0).$$



On en déduit :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{ea} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{ea}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{ea}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Ces expressions sont appelées « équations de Debye ». Elles ont l'intérêt de représenter assez bien l'évolution de  $\varepsilon(\omega)$  non seulement pour la polarisation d'orientation mais aussi pour d'autres modèles de polarisation dans les solides (cf. ex. 3). Cependant l'hypothèse d'un temps de relaxation  $\tau$  unique n'est pas toujours vérifiée expérimentalement et le modèle théorique ci-dessus nécessite des corrections (cf. ex. 2). Notons que le maximum d'absorption d'énergie se situe à des fréquences de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation.

On peut symboliser l'ensemble des résultats des § 3, 4 et 5 en portant sur un même graphique (fig. 7) l'allure de  $\chi'$  et  $\chi''$  pour un système dilué, constitué de molécules polaires, n'ayant qu'une seule fréquence propre de vibration et une seule fréquence propre électronique. L'échelle des fréquences est logarithmique.

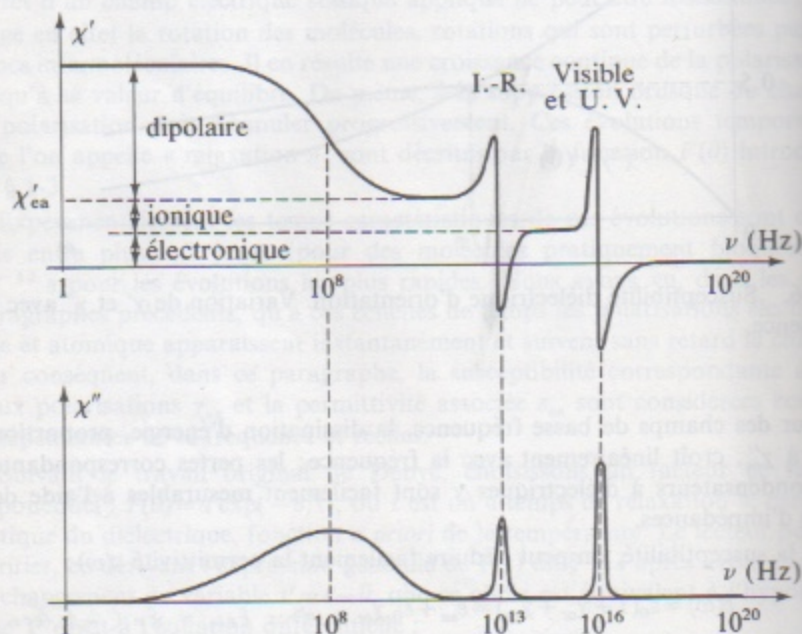


Fig. 7. L'étude de  $\chi'$  et  $\chi''$  en fonction de la fréquence permet de préciser le rôle des divers types de polarisation.

## MESURE

Les méthodes  
En général la m  
de la capacité  
l'espace entre le  
mesure du déph

En courant c  
tante de temps  
avec et sans dié  
sous la tension  
la tension r  
impédance ( $\gg$   
la constante de

$\tau_0 =$

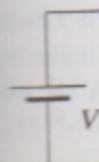


Fig. 8. Mesu

On recomm  
modifiée : soit  
cherchée. Cep  
mille; si elle  
résistance  $R_p$   
alors par :  $\tau =$   
mâ on repre  
condensateur  
 $C_p$  connue, c  
Des valeurs e  
En courant  
pont d'impé

Cl. Éle