

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 22 (1949)

Heft: IV

Artikel: Sur la théorie des diélectriques d'Onsager et la polarisation spontanée des cristaux

Autor: Pirenne, Jean

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112014>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 23.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur la théorie des diélectriques d'Onsager et la polarisation spontanée des cristaux

par Jean Pirenne

Université de Liège et Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich.

(27. IV. 1949.)

Résumé. On admet généralement que, suivant la théorie d'ONSAGER, un diélectrique ne peut se polariser spontanément sous la seule influence de l'interaction classique dipôle-dipôle. Nous montrons ici que cette déduction est inexacte: la méthode d'ONSAGER conduit seulement à un abaissement du point de CURIE, dont nous pouvons d'ailleurs évaluer l'importance. Cette conclusion est importante au sujet de la ferroélectricité, celle-ci étant souvent attribuée à l'interaction dipolaire. En outre, elle pourrait expliquer que la «catastrophe $4\pi/3$ » ne se soit pas manifestée dans certains cristaux où l'on s'attendait à l'observer.

1. L'interaction dipolaire dans les cristaux.

L'interaction mutuelle entre dipôles classiques, électriques ou magnétiques, est-elle susceptible de provoquer la polarisation spontanée d'un cristal, donnant lieu ainsi à des phénomènes de ferroélectricité ou de ferromagnétisme d'un type particulier ? La question a été souvent discutée sans pouvoir être résolue définitivement¹⁾²⁾³⁾.

Une réponse affirmative est bien fournie par la théorie des diélectriques de DEBYE, théorie formellement identique à la théorie du ferromagnétisme de WEISS, mais dans laquelle le champ moléculaire est donné par la formule de LORENTZ-LORENZ, $\vec{F} = f \vec{P}$, le facteur de LORENTZ f ayant la valeur $4\pi/3$ dans le cas des réseaux cubiques.

Mais une telle théorie néglige totalement l'influence de la structure cristalline, sauf en ce qui concerne l'évaluation de f , et celle des corrélations statistiques entre les orientations des dipôles voisins: seule, la valeur moyenne de la polarisation intervient dans le calcul de l'énergie totale du cristal.

Il résulte tout d'abord de cette approximation que l'état d'énergie minima correspondrait à l'état de polarisation maxima, où tous

¹⁾ VAN VLECK, J. Chem. Phys., 5, 320, 1937 et Ann. Inst. Poincaré, X, fasc. II, 122 (1947).

²⁾ SLATER, J. Chem. Physics 9, 16 (1941).

³⁾ J. M. LUTTINGER and L. TISZA, Phys. Rev. 70, 954—964 (1946).

les dipôles sont parallèles. Cette conclusion est certainement inexacte dans le cas du réseau cubique simple où l'on a trouvé des états de polarisation nulle dont l'énergie est plus faible que celle de l'état de polarisation maxima^{1) 3)}. Toutefois, il semble bien que cette circonstance ne se présente plus dans les réseaux où le nombre de voisins immédiats est plus élevé, par exemple dans les réseaux cubiques à corps centré et à face centrée.

2. Rôle des corrélations.

Le fait d'ignorer les corrélations statistiques conduit d'autre part à admettre qu'un cristal est nécessairement ferroélectrique ou ferromagnétique si un état polarisé est un état d'énergie minima. Or, une telle condition n'est pas suffisante a priori, comme cela est particulièrement bien mis en évidence dans le cas du modèle d'ISING, beaucoup plus simple que le réseau de dipôles: l'interaction est isotrope, s'étend aux seuls voisins immédiats et ne prend que les valeurs $\pm w/2$. Les points de CURIE exacts ont pu être déterminés pour les réseaux à une et à deux dimensions; les voici comparés aux points de CURIE fournis par une théorie de WEISS, qui

| | kT_c/w | | |
|----------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| | chaîne linéaire | réseau quadrat. plan | réseau cubique simple |
| WEISS | 1 | 2 | 3 |
| BETHE, PEIERLS | 0 | 1,442 | 2,466 |
| Exacts | 0 | 1,134 | ? |

néglige complètement les corrélations, et par la méthode de BETHE et PEIERLS, qui en tient compte partiellement (on calcule la fonction de partition d'un petit amas de voisins immédiats, l'action du reste du cristal étant supposée représentée par un champ moléculaire convenablement adapté). Ce tableau met en relief l'influence considérable des corrélations dans le modèle d'ISING.

Les corrélations jouent sans doute aussi un rôle important dans le cas de l'interaction classique entre dipôles, comme semble l'indiquer l'étude expérimentale des diélectriques polaires. On sait, en effet, que la formule de DEBYE⁴⁾

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{kT} \quad (1)$$

⁴⁾ Pour simplifier l'exposé, nous avons négligé la polarisation électronique qui ne joue pas un rôle essentiel dans le raisonnement.

n'admet pas de solution positive ϵ lorsque

$$T < T_0 = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{k} \quad (2)$$

Pour ces températures, le diélectrique serait polarisé spontanément par suite de l'interaction entre dipôles, T_0 étant le point de CURIE. C'est ce qu'on a appelé la «catastrophe $4\pi/3$ », le phénomène n'ayant jamais été observé (nous reviendrons ultérieurement sur ce point).

3. La théorie d'Onsager.

C'est pour cette raison qu'ONSAGER⁵⁾ a construit une théorie où les corrélations jouent un rôle essentiel, et d'ailleurs surestimé. L'équation obtenue

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{\epsilon} = 4\pi N \frac{\mu^2}{kT} \quad (3)$$

admet toujours une solution ϵ positive, quelque petite que soit la température. On a cru pouvoir déduire de là que la méthode d'ONSAGER conduisait nécessairement à écarter toute possibilité de polarisation spontanée sous l'influence de l'interaction classique entre dipôles^{1) 2)}.

Cette conclusion est pourtant tout à fait erronée, comme nous allons le montrer. Elle provient de ceci: ONSAGER suppose a priori que le diélectrique est caractérisé par une constante diélectrique ϵ déterminée, autrement dit, que la polarisation est proportionnelle au champ électrique E . On exclut ainsi *d'avance* tout phénomène de saturation qui accompagne obligatoirement l'existence de la polarisation spontanée. Mais on peut développer le raisonnement d'ONSAGER sans cette hypothèse, qui n'a rien d'essentiel: on arrive alors simplement à un abaissement du point de CURIE.

Esquissons tout d'abord le raisonnement primitif d'ONSAGER. On isole l'un des dipôles par une sphère élémentaire de rayon r_0 centrée sur ce dipôle et ayant pour volume celui du diélectrique divisé par le nombre de dipôles qu'il contient. On considère alors l'intérieur de la sphère comme une cavité au sein d'un diélectrique fictif, continu, isotrope et de même constante diélectrique ϵ que le diélectrique réel. On admet alors que l'action des autres dipôles sur le dipôle «central» est représentée, en première approximation, par celle du diélectrique fictif.

Imposons au diélectrique réel un champ électrique uniforme \vec{E} . Il règne alors à l'intérieur de la cavité sphérique un certain champ

⁵⁾ L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

\vec{F} qui tend à orienter le dipôle central parallèlement à \vec{E} . Pour calculer ce champ, on peut adopter l'une ou l'autre des hypothèses extrêmes suivantes :

1^o On suppose que le diélectrique fictif est soumis au champ \vec{E} et au champ *moyen* du dipôle central, les mouvements de celui-ci étant considérés comme trop rapides pour que les autres dipôles puissent les suivre (absence totale de corrélations). Dans ce cas, l'action perturbatrice de la cavité sur le diélectrique est exactement compensée par celle du dipôle central, de sorte que les positions moyennes des dipôles sont toutes parallèles dans le diélectrique. Le champ dans la cavité est alors donné par la formule de LORENTZ-LORENZ

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (4)$$

et l'on est conduit à la formule de DEBYE (1).

2^o On admet au contraire, suivant ONSAGER, que le diélectrique fictif prend à chaque instant la polarisation correspondant à l'action simultanée du champ \vec{E} et du champ *instantané* du dipôle central (surestimation des corrélations). Comme les équations du diélectrique fictif sont linéaires, le champ agissant sur le dipôle central peut être considéré comme la somme de deux champs partiels. Le premier est celui que donnerait le diélectrique fictif soumis à la seule action du dipôle central; ce «champ de réaction» étant parallèle au dipôle n'influe aucunement sur son orientation. Le deuxième champ partiel est celui qui existerait seul, si le dipôle central était absent; c'est uniquement ce «champ de cavité» qui tente d'orienter le dipôle, conformément à la théorie de Langevin; sa valeur est

$$\vec{F}' = \frac{3}{2\epsilon+1} \vec{E} \quad (5a)$$

$$= \vec{E} + \frac{4\pi}{2\epsilon+1} \vec{P} \quad (5b)$$

De là résulte immédiatement la formule d'ONSAGER (3).

4. La polarisation spontanée avec le modèle d'Onsager.

Les choses ne sont plus aussi simples si l'on admet a priori que le diélectrique est polarisé spontanément: la polarisation n'étant plus proportionnelle au champ, on aurait à résoudre un problème non linéaire très ardu. Cependant, si la température est suffisamment basse, on peut admettre que le diélectrique est très fortement polarisé (cette hypothèse est conséquente, comme on le verra) de

sorte que la polarisation est, en première approximation, une fonction linéaire de \vec{E} :

$$P(T) = P_0(T) + \left(\frac{\partial P(T)}{\partial E} \right)_{E=0} E \quad (6)$$

On voit immédiatement que le raisonnement d'ONSAGER subsiste, car il n'exige que la linéarité de la relation unissant P à E ; la simple proportionnalité n'est nullement nécessaire.

Nous aurons ainsi à considérer un diélectrique fictif dont la susceptibilité et la constante diélectrique sont:

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} \quad (7)$$

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (8)$$

Pour obtenir le potentiel V qui correspond au champ de cavité, il suffit de résoudre l'équation de LAPLACE $\Delta V = 0$, avec les conditions (exprimées en coordonnées polaires)

$$V(r_0 - 0, \theta) = V(r_0 + 0, \theta)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r_0-0} = \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r_0+0} - 4\pi P_0 \cos \theta,$$

sur la sphère, et la condition à l'infini

$$V + Er \cos \theta \rightarrow 0 \text{ pour } r \rightarrow \infty.$$

On trouve ainsi le champ de cavité

$$F'' = \frac{3}{2\epsilon+1} E + \frac{4\pi}{2\epsilon+1} P_0 \quad (9a)$$

$$= E + \frac{4\pi}{2\epsilon+1} P \quad (9b)$$

Ces équations ne diffèrent de celles d'ONSAGER que par la présence du terme P_0 . La dernière formule montre que le facteur de LORENTZ est ici

$$f = \frac{4\pi}{2\epsilon+1}. \quad (10)$$

Calculons enfin la polarisation spontanée. En présence du champ E , la polarisation s'obtient en résolvant l'équation

$$P = N\mu L \left(\frac{\mu(E+fP)}{kT} \right) \quad (11)$$

où L est la fonction de LANGEVIN

$$L(x) = \operatorname{Cth} x - \frac{1}{x} \quad (12)$$

Le facteur de LORENTZ f se déduit de (10), en remarquant que

$$\frac{\partial P}{\partial E} = \frac{N\mu^2}{kT} \left(1 + f \frac{\partial P}{\partial E} \right) L' \left(\frac{\mu(E+fP)}{kT} \right). \quad (13)$$

Nous supposerons maintenant que le champ appliqué est nul. Pour la suite du calcul, il est commode d'introduire la nouvelle variable

$$x = \frac{f P \mu}{kT}. \quad (14)$$

Les équations (11) et (13) s'écrivent alors

$$x = f \frac{N\mu^2}{kT} L(x) \quad (15)$$

$$\varkappa = (1 + \varkappa f) \frac{N\mu^2}{kT} L'(x) \quad (16)$$

En éliminant f et \varkappa entre les équations (10), (15) et (16) et en repérant les températures par rapport au point de Curie de DEBYE (2), il vient

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{L'(0)} \frac{L(x)}{x} \frac{\frac{L(x)}{x} - 3L'(x)}{\frac{L(x)}{x} - L'(x)} \quad (17a)$$

D'autre part, la polarisation est donnée par la formule

$$\frac{P}{N\mu} = L(x) \quad (17b)$$

Les équations (17) fournissent la relation unissant P à T sous forme paramétrique. Elles nous ont servi à tracer la courbe $P(T)$ de la fig. 1.

On s'aperçoit que, au-dessous d'une certaine température T_c , l'équation (17a) admet, pour x , une solution nulle et deux solutions non nulles. Seule, la plus grande de ces solutions correspond à un état stable, car elle donne lieu à l'énergie libre minima. Pour $T = T_c$, les deux solutions différentes de zéro se confondent sans s'annuller. Au-dessus de T_c , il ne subsiste que la solution $x = 0$, déjà considérée par ONSAGER.

T_c est donc bien le point de Curie, mais la disparition de la polarisation spontanée se présente, dans cette approximation, comme une transition du premier ordre.

5. Le point de Curie.

La méthode d'ONSAGER, ainsi adaptée, nous a fourni les résultats suivants :

$$\frac{T_c}{T_0} = 0,221; \quad x(T_c) = 7,28; \quad \frac{P(T_c)}{N\mu} = 0,863 \quad (18)$$

Etant donné que cette méthode surestime les corrélations tandis que celle de LORENTZ-DEBYE les néglige totalement, il paraît vraisemblable que la théorie exacte fournisse un point de CURIE compris entre ceux que l'on obtient par ces deux voies extrêmes.

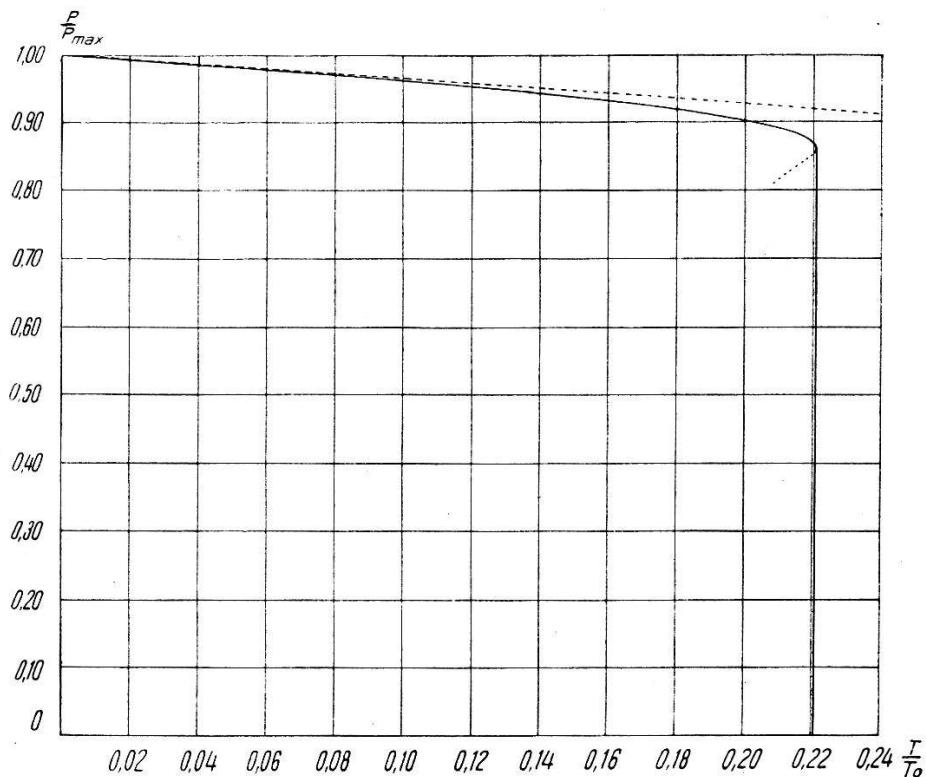


Fig. 1.

Polarisation spontanée P_s en fonction de la température :

— · · · — suivant la théorie de DEBYE-LORENTZ,

— — — — suivant la théorie d'ONSAGER modifiée,

· · · · — id., états instables.

T_0 = point de CURIE de DEBYE,

$P_{\max} = N\mu$ = polarisation à saturation.

Le point de CURIE que nous venons de calculer serait donc une borne inférieure. Toutefois, il s'agit ici d'une première évaluation plutôt que d'une détermination précise, l'hypothèse de linéarité (6) n'étant certainement plus vérifiée au voisinage de cette température.

Il n'est cependant pas sans intérêt de remarquer que cette évaluation permettrait d'échapper l'objection expérimentale citée par

VAN VLECK: les cristaux (cubiques à faces centrées) de HCl et HBr ne deviennent pas ferroélectriques à 260° K et 120° K, respectivement comme l'indiquerait la théorie de DEBYE; on observe seulement une transition à 100° K et 90° K, respectivement, attribuée à la cessation des rotations suivant la théorie de DEBYE-FOWLER. Or, d'après les résultats que nous venons d'obtenir, les points de CURIE seraient ramenés à 57,5° K et 26,5° K, c'est-à-dire à des températures où les rotations des dipôles seraient empêchées: la polarisation spontanée ne pourrait donc plus s'établir. Cet exemple montrerait que pour des dipôles tournant librement, l'influence des corrélations sur le point de CURIE est considérable sans être nécessairement aussi grande que la théorie d'ONSAGER modifiée le laisserait prévoir.

6. La polarisation à très basse température.

Supposons maintenant que la température tende vers zéro. Les formules (17) montrent alors que $x \rightarrow \infty$ et $P \rightarrow N\mu$: le milieu tend vers la saturation. On voit donc qu'à température suffisamment basse, l'hypothèse de linéarité (6), admise au début, est consistente et que, par conséquent, le cristal est bien polarisé spontanément.

Il convient toutefois de préciser le domaine de variation de E dans lequel cette linéarité doit être pratiquement réalisée. Si l'on retourne complètement le dipôle central, les variations de champ, ainsi produites à l'endroit d'un dipôle voisin sont de l'ordre de grandeur du champ moléculaire maximum $4\pi/3 N\mu$. Dans ce cas, l'hypothèse de linéarité n'est certainement plus réalisée. Cependant, à basse température, de tels retournements complets deviennent excessivement rares; les mouvements effectivement réalisés par les dipôles sont des oscillations de faible amplitude et il est alors justifié d'admettre que les variations locales de la polarisation sont proportionnelles aux variations locales du champ, suivant la formule (6).

Ceci nous amène à considérer le développement de P suivant les puissances croissantes de la température, lequel s'obtient aisément en éliminant x entre les équations (17)⁶⁾; en voici le début:

$$\frac{P}{N\mu} = 1 - \frac{1}{3} \frac{T}{T_0} - \frac{1}{3} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 - \frac{20}{27} \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 + \dots \quad (19)$$

⁶⁾ Ce développement n'est toutefois possible que si l'on confond $Cth \cdot x$ avec l'unité, dans la fonction de LANGEVIN; l'erreur résultante est d'ailleurs tout à fait négligeable car $Cth x - 1 < 10^{-6}$ pour tout le domaine de polarisation spontanée, $x \geq 7,28$.

L'intérêt de ce développement résulte de ce que ses quatre premiers termes sont indépendants de l'approximation linéaire (6): on les retrouverait inaltérés si l'on résolvait directement le problème non linéaire posé par la méthode d'ONSAGER, lorsque le diélectrique est partiellement saturé (cf. 4). Pour voir qu'il en est bien ainsi, remarquons que la formule (6) ne fournit correctement la polarisation locale P que jusqu'au terme du premier ordre en E . Or, les fluctuations de l'amplitude de E sont du premier ordre en T , tandis que la susceptibilité χ est du second ordre en T (on a, en effet, pour x suffisamment grand, $L(x) = 1 - x^{-1}$ et $L'(x) = x^{-2}$). Il résulte de là que le champ de cavité et, par suite, la polarisation moyenne P sont calculées correctement jusqu'aux termes du troisième ordre.

D'autre part, la théorie de LORENTZ-DEBYE fournit, de façon analogue, le développement suivant:

$$\frac{P}{N\mu} = 1 - \frac{1}{3} \frac{T}{T_0} - \frac{1}{9} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 - \frac{2}{27} \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 + \dots \quad (20)$$

La décroissance linéaire de $P(T)$ à très basse température est la même dans les deux théories. Ceci résulte clairement de ce qu'à $T = 0$ le facteur de LORENTZ (10) atteint sa valeur maxima $4\pi/3$, la susceptibilité étant nulle. Lorsque T augmente, ϵ croît également et f diminue, précipitant de plus en plus la disparition de la polarisation spontanée, comme le montre la comparaison des formules (19) et (20).

Enfin, nous avons déjà remarqué plus haut que les théories d'ONSAGER et de DEBYE constituent deux cas extrêmes opposés. Aussi, la courbe réelle $P(T)$ se situe-t-elle, très vraisemblablement, entre celles que représentent les formules (19) et (20), pourvu naturellement qu'il suffise de considérer les quatre premiers termes de ces formules.

Le rôle réel des corrélations apparaît donc ainsi: elles accroissent la courbure du diagramme $P(T)$, sans changer sa pente initiale, et abaissent le point de CURIE; la transition du premier ordre, trouvée dans l'approximation linéaire, indique probablement une chute extrêmement rapide au voisinage de ce point. Une telle allure est effectivement observée dans certains cristaux ferroélectriques, tels que KH_2PO_4 ; mais, dans ce cas, elle pourrait sans doute résulter en partie du modèle des dipôles responsables de la polarisation spontanée.

Conclusions.

Contrairement à ce qui est généralement admis, l'hypothèse d'ONSAGER, au sujet des corrélations entre dipôles, ne conduit pas à rejeter la possibilité de polarisation spontanée sous l'influence exclusive de l'interaction classique dipôle-dipôle: le point de CURIE est seulement abaissé d'un facteur que nous avons évalué à 0,221, pour des dipôles tournant librement.

Ainsi se trouve écartée une objection, souvent citée, aux théories de la ferroélectricité basées sur l'interaction dipolaire seule. Telle est, semble-t-il, la conclusion la plus importante de cette discussion.

Notons encore que les corrélations ont pour effet de faire décroître la polarisation spontanée plus rapidement que dans la théorie de DEBYE (ou celle de WEISS), de telle sorte que la courbure du diagramme P , T s'en trouve accrue. Une telle allure est effectivement observée dans certains cristaux ferroélectriques tels que ceux de KH_2PO_4 , où elle pourrait d'ailleurs avoir une autre origine.

Enfin, l'abaissement du point de CURIE au-dessous du point où cesseraient les rotations, pourrait expliquer la non apparition de la catastrophe $4\pi/3$ dans certains cristaux, tels que ceux de HCl et HBr , où l'on s'attendrait à l'observer.
