Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Remarque sur les aspects statistiques de la formule de Frohlich
Autor: Barriol, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738726

Remarque sur les aspects statistiques de la formule de Frohlich

par J. Barriol
Faculté des sciences de Nancy

La relation de Fröhlich [1] permet de relier la constante diélectrique d'une substance à la grandeur des fluctuations du moment électrique d'un certain domaine macroscopique. Dans le cas d'une sphère de volume v placée dans le vide, cette relation s'écrit:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi(\varepsilon + 2)\,\overline{M^2}}{3v\,.\,3kT} \qquad (1)$$

La difficulté essentielle rencontrée dans l'emploi pratique de cette relation tient au calcul de $\overline{M^2}$ et à la séparation des termes liés à l'existence d'une polarisabilité électronique. Nous voulons exposer comment nous avons abordé cette question dans le cas d'un ensemble d'ions polarisables déjà traité par Fröhlich [2], mais par une méthode directe.

Il nous a semblé commode de conduire les calculs de Fröhlich avec une légère variante, en explicitant la variation d'énergie libre due à l'introduction de la matière dans le champ E. L'intégrale de configuration s'écrit avec les notations de Fröhlich:

$$Q = \int e^{-[U_0(X) - M(X)E\cos\theta]/kT}\,dX \qquad (2)$$

Le développement limité de l'exponentielle conduit immédiatement à:

$$Q = \left(1 + \frac{\overline{M^2}\,E^2}{6k^2\,T^2}\right) Q_0 \qquad (3)$$

On en déduit la variation d'énergie libre:

$$F_E - F_0 = -kT\log(Q/Q_0) = -\frac{\overline{M_2}\,E_2}{6\,kT} \qquad (4)$$

Il faut noter que cette variation d'énergie libre ne correspond pas à la création d'un certain champ E′ dans la matière, auquel cas on trouverait la valeur classique: $\Delta F = \varepsilon\, E'^2 v/8\pi$, mais concerne le transport de la matière dans un champ E existant; dans ce dernier cas on trouve [3]: $\Delta F = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E\, E'\, v$, en désignant par E, le champ initial et par E', le champ électrostatique à l'intérieur de la substance après transport dans le champ E $\left(\text{ici, } E' = \frac{3\,E}{\varepsilon + 2}\right)$. La comparaison avec [4] permet alors de retrouver [1].

Nous avons pris comme modèle d'ion, un ensemble de deux charges q, q' $(q + q' = Q)$, distantes de ξ, avec une énergie potentielle: $u = \frac{1}{2} f\, \xi^2$, ce qui représente un ion de charge Q, et de polarisabilité: $\alpha = q'^2/f$. Le calcul a consisté dans l'évaluation de l'énergie électrostatique du système de charges pour une position quelconque des ions, et dans la variation de cette énergie lorsque le système est plongé dans le champ E. On obtient ainsi en première approximation:

$$U_E - U_0 = -\sum_i Q_i \vec{r_i} \cdot E - \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i \vec{E} \,.\, \vec{\mathcal{E}_i} \tag{5}$$

Le champ $\vec{\mathcal{E}_i}$ qui apparaît dans la seconde somme représente le champ local agissant sur l'ion considéré et calculé en tenant compte exclusivement de la polarisabilité électronique. Le choix de la forme sphérique pour la portion de matière étudiée entraîne: $\vec{\mathcal{E}_i} = \vec{E}$. On obtient en définitive:

$$\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i\, E\, \mathcal{E}_i = \frac{3\,v}{8\pi} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} E^2 \tag{6}$$

Il en résulte que l'on a, en posant: $\vec{M'}\,(X) = \sum_i Q_i \vec{r_i}$:

$$\frac{\overline{M'^2}\, E^2}{6\,k\,T} = \frac{3\,v}{8\pi} \cdot \frac{3\,(\varepsilon - n^2)}{(\varepsilon + 2)\,(n^2 + 2)} \tag{7}$$

L'évaluation de $\overline{M'^2}$ s'effectue en tenant compte de l'énergie potentielle de déformation du réseau. En supposant la liaison élastique, on retrouve immédiatement:

$$\varepsilon - n^2 = \frac{N^2\, e^{\times 2}}{\pi\, \nu^2 \mu} \cdot \frac{(\varepsilon + 2)\,(n^2 + 2)}{9} \tag{8}$$

c'est-à-dire la relation de Fröhlich, ν représentant la fréquence de vibration du réseau cristallin pour une longueur d'onde infinie.

Ces résultats correspondent à la première approximation dans nos calculs, de sorte que des termes supplémentaires peuvent s'introduire. Le détail des calculs et la discussion de l'approximation paraîtront dans un article du journal de chimie physique.

1. Fröhlich, H., *Theory of dielectrics* (II, § 7), Oxford, at the Clarendon press (1949).
Voir également: J. Barriol, *Les moments dipolaires* (§ 11), Gauthier-Villars, 1957.
2. Fröhlich, *ibid* (IV, § 18).
3. Durand, E., *Electrostatique et magnétostatique*, p. 186, Masson, 1953.