

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>

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: 15.07.2025

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

Remarque sur les aspects statistiques de la formule de Fröhlich

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 ν placée dans le vide, cette relation s'écrit :

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi(\varepsilon + 2)\overline{M^2}}{3\nu \cdot 3kT} \quad (1)$$

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 :

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

Le développement limité de l'exponentielle conduit immédiatement à :

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

On en déduit la variation d'énergie libre :

$$F_E - F_0 = -kT \log(Q/Q_0) = -\frac{\overline{M^2} E^2}{6kT} \quad (4)$$

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: $\Delta F = \epsilon E'^2 \nu / 8\pi$, mais concerne le transport de la matière dans un champ E existant; dans ce dernier cas on trouve [3]: $\Delta F = -\frac{\epsilon-1}{8\pi} E E' \nu$, 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 (ici, $E' = \frac{3E}{\epsilon+2}$). 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:

$$U_E - U_0 = - \sum_i Q_i \vec{r}_i \cdot E - \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i \vec{E} \cdot \vec{\mathcal{E}}_i \quad (5)$$

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:

$$\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i E \mathcal{E}_i = \frac{3\nu}{8\pi} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} E^2 \quad (6)$$

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

$$\frac{\overline{M'^2} E^2}{6 k T} = \frac{3\nu}{8\pi} \cdot \frac{3(\epsilon - n^2)}{(\epsilon + 2)(n^2 + 2)} \quad (7)$$

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:

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

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, 5 18).
 3. DURAND, E., *Electrostatique et magnétostatique*, p. 186, Masson, 1953.
-