

### 5.1 Potentiel et énergie

De la même manière que le déplacement d'une masse dans un potentiel gravitationnel requiert ou libère de l'énergie (selon la direction du déplacement par rapport au gradient du potentiel), le déplacement d'une charge dans un potentiel électrostatique requiert ou libère de l'énergie (selon la direction du déplacement *et* du signe de la charge).

Examinons en détail l'assemblage d'un groupe de quatre charges, deux positives et deux négatives, initialement situées à l'infini. L'assemblage consiste à emmener, une à une, à la position désirée, soit  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$ , etc.

La première charge ne fait face à aucun champ électrique durant son transport de l'infini (Figure 5.1.1A), et donc la charge ne ressent aucune force Coulombienne et le travail requis pour effectuer le déplacement est nul:

$$W_1 = 0 \tag{5.1.1a}$$

La seconde, par contre, se déplace dans le potentiel électrostatique associé à la première charge (Fig. 5.1.1B). Posons le point zéro du potentiel placé à l'infini, comme d'habitude. On a déjà démontré (§4.2) que dans un tel cas:

$$W_2 = q_2 \varphi_1(\mathbf{r}_2) , \tag{5.1.1b}$$

où  $\varphi_1(\mathbf{r}_2)$  est le potentiel électrostatique produit par la charge  $q_1$  à la position  $\mathbf{r}_2$ ; c'était en fait notre définition même du potentiel électrostatique. Connaissant le potentiel dû à une charge ponctuelle, on a:

$$W_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_2 \left( \frac{q_1}{r_{12}} \right) \tag{5.1.1c}$$

où  $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  est la distance entre les positions  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ . La troisième (Fig. 5.1.1C) fait face au potentiel combiné des deux premières charges (par le principe de superposition pour  $\varphi$ ):

$$W_3 = q_3(\varphi_2(\mathbf{r}_3) + \varphi_1(\mathbf{r}_3)) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_3 \left( \frac{q_1}{r_{13}} + \frac{q_2}{r_{23}} \right) \tag{5.1.1d}$$

Idem pour la quatrième (Fig. 5.1.1D):

$$W_4 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_4 \left( \frac{q_1}{r_{14}} + \frac{q_2}{r_{24}} + \frac{q_3}{r_{34}} \right) \tag{5.1.1e}$$

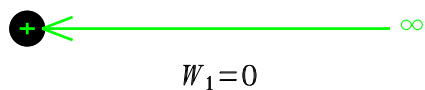
**L'énergie électrostatique** ( $U$ ) d'une telle configuration<sup>1</sup> est définie comme étant comme le travail total requis pour l'assembler à partir de charges initialement situées à l'infini; donc ici:

$$U = \sum_{i=1}^4 W_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q_1 q_2}{r_{12}} + \frac{q_1 q_3}{r_{13}} + \frac{q_1 q_4}{r_{14}} + \frac{q_2 q_3}{r_{23}} + \frac{q_2 q_4}{r_{24}} + \frac{q_3 q_4}{r_{34}} \right) \tag{5.1.2}$$

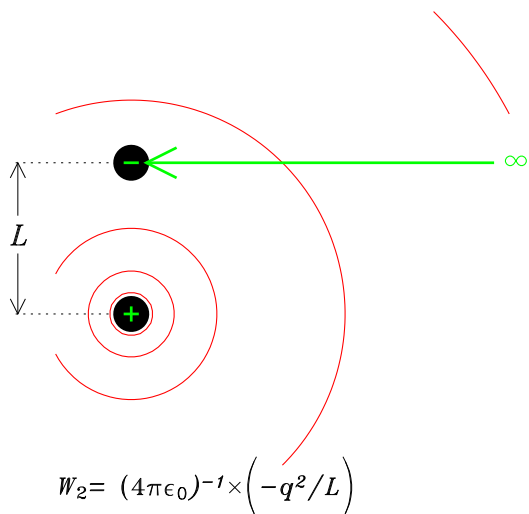
---

<sup>1</sup> Vous aurez déjà réalisé, je l'espère, que la configuration finale (Fig. 5.1.1E), aurait l'air à grande distance d'un quadrupole électrique.

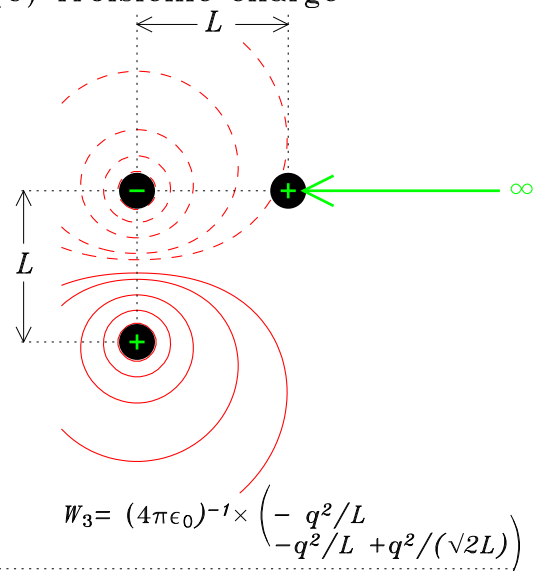
(A) Première charge



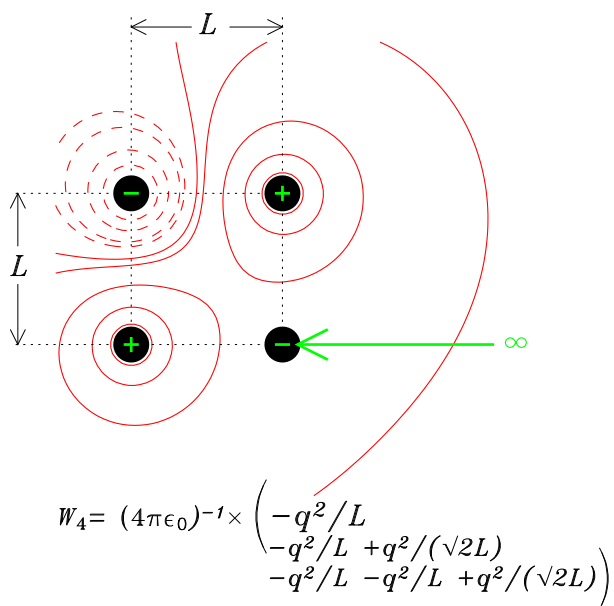
(B) Seconde charge



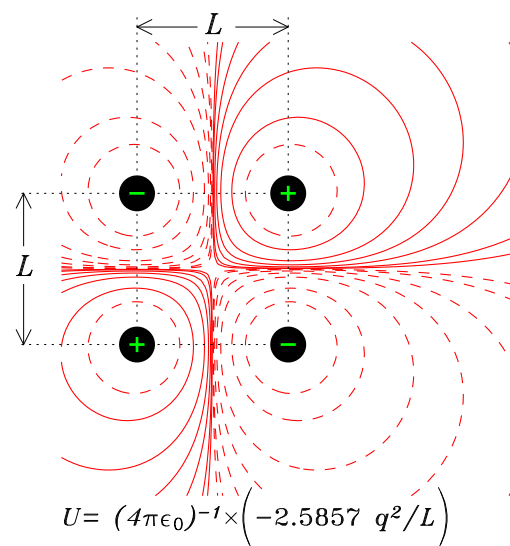
(C) Troisième charge



(D) Quatrième charge



(E) Configuration finale



**Figure 5.1.1:** Assemblage d'un groupe de quatre charges électriques en configuration carrée. Les charges arrivent de l'infini une à une, un travail étant nécessaire en raison du déplacement dans le potentiel électrostatique des charges déjà en place, indiqué ici par les courbes de niveau. L'arrivée de la première charge, soit l'étape "(A)" sur la Figure, ne nécessite évidemment aucun travail.

Ceci correspond donc à l'énergie emmagasinée dans la configuration, et qui peut être "libérée" si celle-ci est dissociée. On peut réécrire l'éq. (5.1.2) de manière plus compacte sous la forme

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5.1.3)$$

avec  $N = 4$  dans l'exemple considéré ci-dessus; ou encore

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} . \quad (5.1.4)$$

Notez que ceci est indépendant de l'**ordre** dans lequel on assemble les charges (refaite l'exemple des quatre charges ci-dessus pour vous en convaincre, le cas échéant...). Cette dernière expression peut se réécrire sous la forme:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i \left( \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{ij}} \right) \quad (5.1.5)$$

Le terme entre parenthèse est le potentiel électrostatique produit par toutes les charges autres que la  $i^{\text{ème}}$ , à la position de cette dernière. Donc on

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i \varphi(\mathbf{r}_i) . \quad (5.1.6)$$

Ce qui nous ramène en quelque sorte à notre point de départ (cf. éq. (5.1.1b))... sauf que l'éq. (5.1.6) est valide pour n'importe quelle distribution de charges, pas seulement deux charges ponctuelles. Mais avant d'aller plus loin, passons à une application concrète du concept d'énergie électrostatique d'un assemblage de charge: l'énergie de liaison d'un cristal.

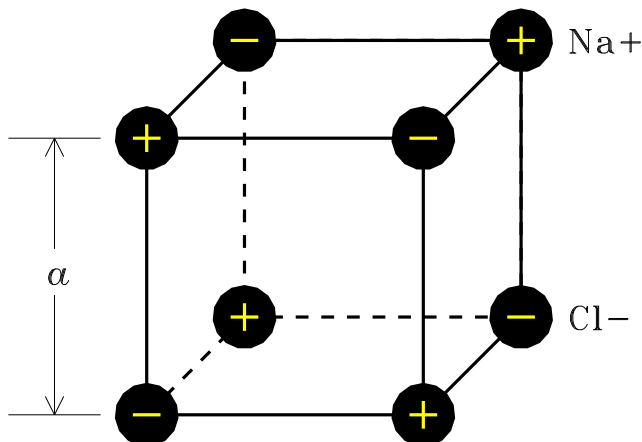
## 5.2 Energie de liaison dans un réseau cristallin: NaCl

Un cristal est un solide dont les constituants microscopiques (atomes, ions, ou molécules) sont disposés sur un réseau spatialement périodique. La Figure 5.2.1 illustre le cas du NaCl, un cristal ionique où les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont disposés en alternance régulière aux vertex d'un cube de base d'arête  $a$  ( $= 2.81 \times 10^{-10}$  m).

Le cristal n'est rien de plus qu'un assemblage de charges  $+e$  et  $-e$  ( $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C est la charge de l'électron). Son énergie de liaison se calcule donc via l'expression obtenue précédemment, soit

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(\neq i)}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} . \quad (5.2.1)$$

On peut réduire ceci à une somme simple, en notant que tous les ions du cristal sont équivalents du point de vue de l'énergétique; pour un cristal comprenant  $N$  ions l'énergie électrostatique



**Figure 5.2.1:** Cristal ionique cubique du genre NaCl. Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont disposés en alternance sur les vertex d'un cube d'arête  $a$ . Chaque "saut" sur le réseau fait passer successivement de  $\text{Na}^+$  à  $\text{Cl}^-$  et de nouveau à  $\text{Na}^+$ , indépendamment de la direction des sauts ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ).

est donc  $N$  fois l'énergie requise pour approcher  $N - 1$  ions d'un ion de référence (auquel nous assignerons le numéro "1" sans perte de généralité):

$$U = \frac{N}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=2}^N \frac{q_1 q_j}{r_{1j}}, \quad (5.2.2)$$

où  $r_{1j}$  est donc la distance entre l'ion  $j$  et notre ion de référence. Il s'agit maintenant de réarranger cette somme en termes de groupes de contributions associées à des atomes tous situés à la même distance de l'atome de référence. Au début c'est facile; les atomes les plus près de ce dernier sont à une distance  $\pm a$  dans l'une des trois directions ( $x, y, z$ ), et ont une charge opposée à l'atome de référence ( $q_1 q_j = -e^2$ ):

$$(\pm a, 0, 0) + (0, \pm a, 0) + (0, 0, \pm a) = -6 \frac{e^2}{a} \quad (5.2.3a)$$

Notons que chacun des termes au membre de gauche correspond à deux ions, aux positions  $+a$  et  $-a$  dans la direction en question, d'où le fait que la contribution de ces trois groupe de termes équivaut à  $6 \times (-e^2/a)$ . Les prochains ions les plus rapprochés sont à des positions  $\pm a$  dans deux des directions cartésiennes, donc à distance  $\sqrt{2}a$ ; il y a quatre de ces atomes pour chaque paire de direction, et ils ont le même signe que notre ion de référence ( $q_1 q_j = +e^2$ ), donc

$$(\pm a, \pm a, 0) + (\pm a, 0, \pm a) + (0, \pm a, \pm a) = +12 \frac{e^2}{\sqrt{2}a}. \quad (5.2.3b)$$

Les prochains atomes dans la hiérarchie des distances sont sur les "diagonales" tridimensionnelles; il y en a huit, et trois "sauts" sur le réseau cristallin sont requis pour les atteindre, donc ils sont

de signe opposés à l'ion de référence, et à distance  $\sqrt{3}a$ :

$$(\pm a, \pm a, \pm a) = -8 \frac{e^2}{\sqrt{3}a} . \quad (5.2.3c)$$

Les suivants sont à distance  $2a$ , soit deux sauts successifs dans la même direction en  $x$ ,  $y$  ou  $z$ :

$$(\pm 2a, 0, 0) + (0, \pm 2a, 0) + (0, 0, \pm 2a) = +6 \frac{e^2}{2a} . \quad (5.2.3d)$$

Notre prochaine distance dans le réseau se trouve à  $2a$  dans une direction, et  $a$  dans une autre, soit une distance  $\sqrt{5}a$  de l'ion de référence. Il y a six groupes de déplacement de ce genre qui sont possibles, chacun correspondant à 4 positions, d'où:

$$\begin{aligned} & (\pm 2a, \pm a, 0) + (\pm 2a, 0, \pm a) + (0, \pm 2a, \pm a) + (\pm a, \pm 2a, 0) + (\pm a, 0, \pm 2a) + (0, \pm a, \pm 2a) \\ & = -24 \frac{e^2}{\sqrt{5}a} . \end{aligned} \quad (5.2.3e)$$

Je vous laisse vérifier qu'il y a 24 ions à distance  $\sqrt{6}a$ , 12 à distance  $\sqrt{8}a$ , 6 + 24 à distance  $3a$ <sup>1</sup>. Notre somme prend la forme:

$$U = \frac{N}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left[ -6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{2} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}} + \frac{12}{\sqrt{8}} - \frac{6}{3} - \frac{24}{3} \dots \right] . \quad (5.2.4)$$

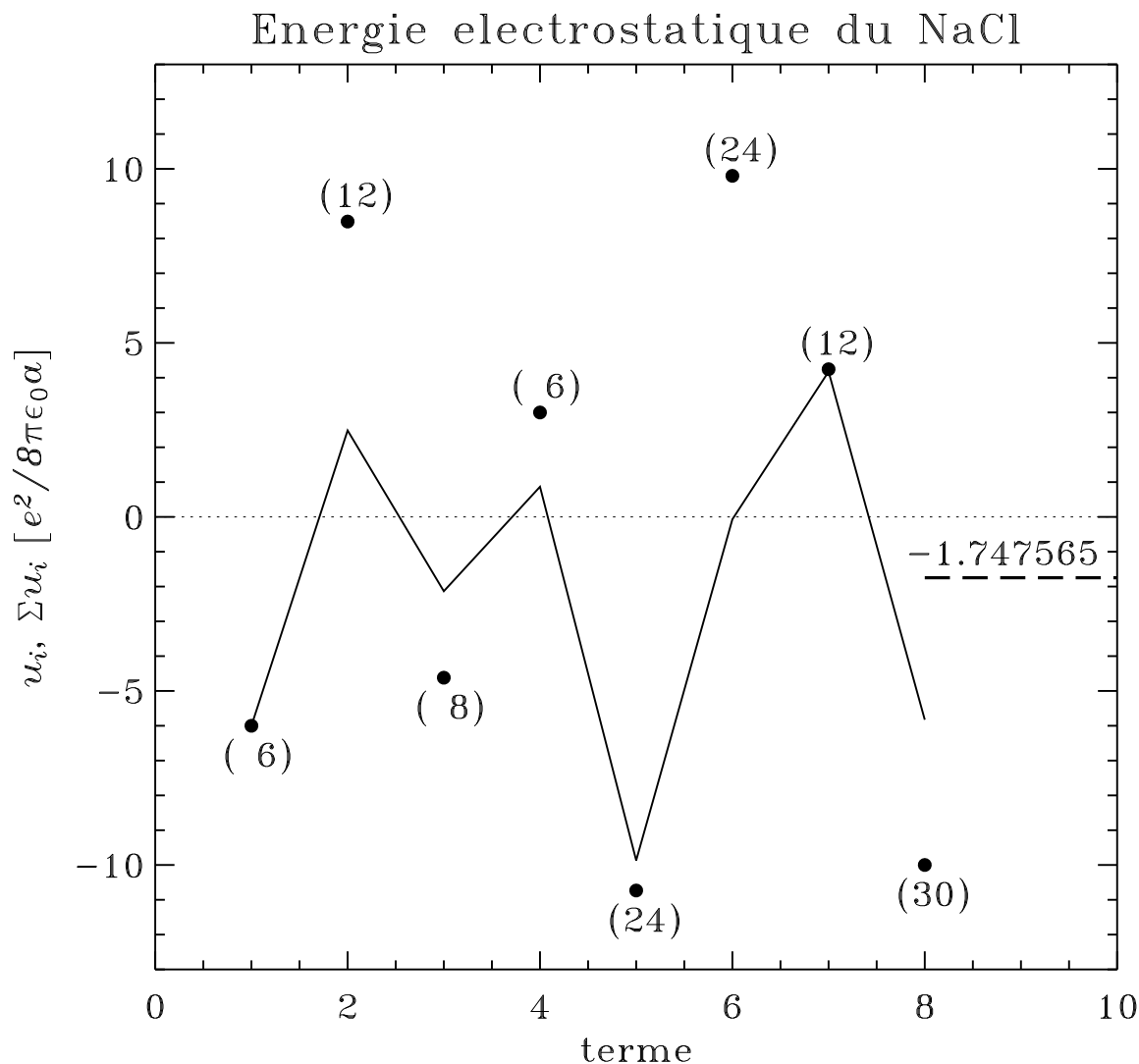
Cette série n'est de toute évidence pas du genre à s'écrire sous forme fermée. Notons que les termes successifs n'alternent même pas en signe de façon régulière. De plus, la convergence de la série est douteuse; bien que le dénominateur croisse d'un terme au suivant, le numérateur croît également d'un terme à l'autre (pas toujours mais de manière générale). la Figure 5.2.2 est une représentation graphique de l'éq. (5.2.4). La série converge, mais lentement et de manière non-monotone. Remarquez par exemple qu'au sixième terme la somme vaut presque zéro! De plus, la convergence est *conditionnelle*, c'est-à-dire que ce ne sont pas toutes les façons de la calculer qui sont adéquates; on peut se retrouver avec des problèmes du genre  $+\infty - \infty$  ( $\neq 0$ , soit dit en passant...)<sup>2</sup>.

Notons que la série converge vers une valeur *négative* pour  $U$ , ce qui implique que l'on a libéré de l'énergie en formant le cristal; donc on doit en fournir pour le dissocier. En l'absence d'une source extérieure d'énergie, le cristal est donc stable, dans le sens qu'il ne peut spontanément se dissocier. Ce qui est excellent, car le sel abonde à l'état naturel...

---

<sup>1</sup> Il y a deux façons distinctes d'être à distance  $3a$  sur le réseau cristallin cubique; quelles sont-elles?

<sup>2</sup> La façon "sécuritaire" de calculer la somme en évitant les problèmes d'infinis est de regrouper les ions éloignés en coquilles sphériques contigues et centrées sur l'ion de référence, leur épaisseur étant judicieusement choisie de manière à ce que la charge nette à l'intérieur de chaque coquille soit nulle ou presque. C'est la méthode dite de Evjen. On peut aussi prendre avantage de la périodicité du cristal et calculer l'intégrale dans l'espace de Fourier. Cependant, le niveau mathématique de cette approche, dite d'Ewald, dépasse largement celui du cours.



**Figure 5.2.2:** Représentation graphique des termes successifs dans la “série” définie par l’éq. (5.2.4) (•). Le trait plein indique la somme cumulative. Bien que ce ne soit pas particulièrement évident ici, la série converge à la valeur  $-1.747565$ , indiquée ici par les tirets horizontaux.

En physique du solide, l’éq. (5.2.4) est souvent réécrite sous la forme

$$U = -\frac{N}{8\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{a} \quad (5.2.5)$$

où  $\alpha$  est la *constante de Madelung*, correspondant à un signe près à la valeur de la parenthèse carrée dans l’éq. (5.2.4). Elle vaut  $1.747565$  pour NaCl (tirets horizontaux sur la Figure 5.2.2),  $1.762675$  pour CsCl,  $1.6381$  pour ZnS, pour ne citer deux autres exemples dans la famille des cristaux cubiques. Ces valeurs sont déterminées par calcul numérique sur ordinateur. C’est déjà assez compliqué pour un cristal cubique; imaginez maintenant le bordel pour un cristal de structure géométriquement plus complexe (hexagonal, tétraédral, etc.).

### 5.3 Énergie d'un champ électrique

Nous avons vu à la §5.1 que pour une distribution arbitraire de charges ponctuelles, l'énergie électrostatique pouvait s'écrire sous la forme:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n q_i \varphi(\mathbf{r}_i) . \quad (5.3.1)$$

La forme structurelle de cette expression suggère que dans le cas d'une distribution volumique de charge (densité  $\rho$ ), la somme devient une intégrale sur le volume  $V$  où  $\rho \neq 0$ :

$$U = \frac{1}{2} \int_V \rho \varphi(\mathbf{r}) dV ; \quad (5.3.2a)$$

dans le cas d'une distribution surfacique de charge:

$$U = \frac{1}{2} \int_S \sigma \varphi(\mathbf{r}) dS ; \quad (5.3.2b)$$

et —vous me voyez venir j'espère— dans celui d'une distribution linéaire:

$$U = \frac{1}{2} \int_{\Lambda} \lambda \varphi(\mathbf{r}) dl ; \quad (5.3.2c)$$

Mais continuons ici avec la forme la plus générale, soit l'éq. (5.3.2a); selon notre première équation de Maxwell, on a  $\rho = \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}$ , d'où

$$U = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V \varphi(\nabla \cdot \mathbf{E}) dV ; \quad (5.3.3)$$

utilisant l'identité vectorielle

$$\nabla \cdot (\varphi \mathbf{E}) = \varphi \nabla \cdot \mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot (\nabla \varphi) ,$$

l'éq. (5.3.3) devient:

$$U = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V \nabla \cdot (\varphi \mathbf{E}) dV - \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V \mathbf{E} \cdot (\nabla \varphi) dV . \quad (5.3.4)$$

Mais  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ ; et le premier terme au membre de droite peut être transformé en intégrale de surface via le théorème de la divergence:

$$U = \frac{\varepsilon_0}{2} \oint_S (\varphi \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dS + \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V E^2 dV . \quad (5.3.5)$$

où la surface  $S$  délimite le volume  $V$  à l'intérieur duquel  $\rho \neq 0$ . Revenant à l'éq. (5.3.2a), il est clair que si l'intégrale est étendue sur tout l'espace, le résultat sera le même puisque l'intégrand sera zéro partout où  $\rho = 0$ . Examinons maintenant comment varient les diverses quantités physiques et géométriques dans l'intégrale de surface au membre de gauche de l'expression ci-dessus, dans cette limite  $V \rightarrow \infty$ . Pour ce faire représentons la surface délimitant  $V$  comme une sphère de

rayon  $R$  centrée sur la région de l'espace contenant une densité de charge  $\rho \neq 0$ . Évalués sur  $S$ , on aura

- $\varphi \propto 1/R$  au mieux, pour un monopole;
- $|\mathbf{E}| \propto 1/R^2$  au mieux, toujours pour un monopole;
- $dS \propto R^2$  en coordonnée sphériques.

Donc, au mieux, l'intégrant varie en  $1/R$ , et donc tendra vers zéro dans la limite  $R \rightarrow \infty$ . L'éq. (5.3.5) devient:

$$U = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_{\text{tout l'espace}} E^2 dV . \quad (5.3.6)$$

Cette dernière expression est tout-à-fait remarquable, puisqu'elle associe une énergie à un champ électrique. Rappelez-vous que nous avons introduit le champ électrique comme un artifice mathématico-physique nous permettant d'écrire la Loi de Coulomb sous une forme plus pratique. Mais  $\mathbf{E}$  est ici en train d'aquérir une réalité physique, puisqu'il contient, en toutes apparences, une énergie. Et un contenu énergétique implique la possibilité d'en extraire un travail, etc, genre de truc dont on ne s'attend habituellement pas d'un simple artifice mathématique. Où est l'énergie? dans les charge? ou dans le champ électrique? Lequel des deux est le plus "réel"? Réfléchissez-y bien, on en reparlera en classe.

### Pour en savoir plus:

Les premiers trois chapitres de l'ouvrage suivant donnent une bonne introduction à la physique des cristaux, quoiqu'à un niveau mathématico-physique un peu plus élevé que celui du cours:

Kittel, C., *Introduction to solid state physics*, 8<sup>e</sup> éd., John Wiley & Sons (2005).

Et à un niveau vraiment plus technique (incluant la méthode d'Ewald):

Ziman, J. M., *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press (1964).