

T H E S E S

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble

pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean PERETTI

---

1re THESE

CONTRIBUTION A LA THEORIE DU SPECTRE DE FREQUENCE  
DES RESEAUX CRISTALLINS

2e THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le      Octobre 1957 devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL            Président

L. WEIL  
Y. AYANT      ) Examineurs

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur L. NEEL, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et m'a encouragé à entreprendre des recherches théoriques.

Ma très vive reconnaissance va également à Monsieur le Professeur L. WEIL, grâce auquel j'ai pu prendre contact avec la physique des très basses températures.

Je remercie très vivement Monsieur Y. AYANT de l'intérêt qu'il a bien voulu manifester pour ce travail et des nombreuses discussions théoriques que nous avons eues sur les sujets les plus divers.

Première PARTIE

INTRODUCTION

Un cristal est constitué par un assemblage de particules entre lesquelles s'exercent certaines forces de cohésion. Ces forces sont telles qu'il existe, si on se place au point de vue de la mécanique classique, des positions d'équilibre bien définies. A une température non nulle, ces "atomes" oscillent autour de leur positions d'équilibre. On suppose en général ce mouvement harmonique, résultant de la superposition de mouvements simples de fréquences  $\nu_k$  bien définies. Si le cristal comporte  $N$  atomes, le nombre de ces fréquences discrètes est  $3N$ . Quand  $N$  tend vers l'infini, la distribution des fréquences tend vers une répartition continue dont la densité  $g(\nu)$  sera appelée densité spectrale ou spectre de fréquence. On a :

$$g(\nu) d\nu = \frac{\text{Nombre de fréquences comprises entre } \nu \text{ et } \nu + d\nu}{\text{Nombre total de fréquences}} \tag{1}$$

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \tag{2}$$

Cette fonction  $g(\nu)$  intervient dans l'expression des fonctions thermodynamiques du cristal. Par exemple, l'énergie interne  $U$ , l'énergie libre  $F$ , et la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  s'écrivent respectivement :

$$U = 3N \int_0^{\infty} g(\nu) \frac{1}{2} h\nu \coth \frac{1}{2} \beta h\nu d\nu \tag{3}$$

$$F = 3NRT \int_0^{\infty} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta h\nu \right) g(\nu) d\nu \tag{4}$$

$$C_v = 3N \int_0^{\infty} \left( \frac{h\nu}{RT} \right)^2 \frac{g(\nu)}{4 \operatorname{sh}^2 \left( \frac{1}{2} \beta h\nu \right)} d\nu \tag{5}$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du cristal et  $\beta = \frac{1}{kT}$ . Pour des raisons de commodité on introduit la densité de pulsation, notée de la même façon  $g(\omega)$  bien que différente de  $g(\nu)$  :

$$g(\omega) d\omega = \frac{\text{nbre de pulsations entre } \omega \text{ et } \omega + d\omega}{\text{Nombre total de pulsations}} \quad (6)$$

et la densité  $h(u)$  du carré  $u = \omega^2$  des pulsations, définie par :

$$h(u) du = g(\omega) d\omega \quad (7)$$

$$u = \omega^2 \quad \omega > 0 \quad (8)$$

Soit :

$$g(\omega) = 2\omega h(\omega^2) \quad \omega > 0 \quad (8')$$

Dans la théorie primitive d'Einstein (1), on supposait que :

$$g(\nu) = \delta(\nu - \nu_0) \quad (9)$$

ce qui conduit à :

$$C_v = 3Nk \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{1}{4 \text{Sh}^2\left(\frac{\theta}{T}\right)} \quad (k\theta = h\nu_0) \quad (10)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence caractéristique du cristal. La formule (10) permettait de rendre compte des variations observées avec  $T$  dans le cas du diamant entre  $200^\circ\text{K}$  et  $1.200^\circ\text{K}$ , en choisissant  $\theta = 1.320^\circ\text{K}$ , soit une fréquence caractéristique

$\nu_0 = 2,7 \cdot 10^{13}$  c/s. (27 Millions de Mhz) correspondant à une longueur d'onde  $\lambda = 11\mu$  (infra-rouge lointain) et à un quantum  $h\nu_0 = 0,1 \text{ eV}$ .

Les mesures de chaleur spécifiques effectuées par Nernst sur des corps normaux à basse température, ont montré que la relation (10) n'est pas vérifiée quantitativement. Cela tient au fait, déjà remarqué par Einstein lui-même (2), que la fréquence des vibrations possibles des atomes autour de leur position d'équilibre, n'est pas unique, mais que ces vibrations possèdent, par suite du couplage

mutuel des atomes, un spectre étendu. Deux modifications ont été proposées simultanément et indépendamment au modèle d'Einstein pour tenir compte de ce fait, d'une part par Debye, et d'autre part par Born et Von Kàrmàn.

Dans la théorie de Debye (3), on considère le réseau cristallin comme un continuum isotrope doué de propriétés élastiques identiques à celles du solide macroscopique. Dans ces conditions le spectre de fréquence est de la forme :

$$g(\nu) = a\nu^2 \quad (12)$$

où :

$$a = 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \quad (13)$$

Debye suppose en outre que la longueur d'onde des ondes élastiques représentant l'agitation thermique, ne peut pas être inférieure à une certaine valeur de l'ordre de la distance interatomique. Plus précisément, les fréquences de ces ondes sont inférieures à une fréquence maximum définie par :

$$\int_0^{\nu_D} a\nu^2 d\nu = 3N \quad (14)$$

(égalité du nombre des fréquences et du nombre de degrés de liberté du système).

On en déduit la valeur de la chaleur spécifique :

$$C_v = 9Nk \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (15)$$

où :

$$k\theta = h\nu_D$$

La fréquence maximum peut être calculée, à l'aide de (14), (13) et de l'expression des vitesses de propagation des ondes  $c_l$  et  $c_t$  en fonction des paramètres élastiques :

$$1/\nu_D^3 = 4\pi/9 \cdot V/N \cdot (c_l^{-3} + 2c_t^{-3}) = 4\pi/9 \cdot V/N \rho^{3/2} \chi^{3/2} f(\sigma) \quad (16)$$

$$f(\sigma) = 2 \left[ \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right]^{3/2} + \left[ \frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right]^{3/2} \quad (16')$$

$\rho$  = masse spéc. du cristal     $\chi$  = compressibilité     $\sigma$  = coeff. de Poisson

De la valeur de  $\nu_D$ , on déduit celle de la température caractéristique  $\theta$ . La théorie de Debye a remporté un double succès :

a) à basse température elle prévoit que  $C_v$  varie comme  $T^3$  :

$$C_v = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (\text{par mole}) \quad (17)$$

loi bien vérifiée expérimentalement.

b) les valeurs calculées des températures caractéristiques sont en bon accord avec les valeurs observées :

Metal	Al	Cu	Ag	Cd	Sn	Pb	Bi	Pt	Au.
$\theta_{\text{calculé}}$	399°K	329	212	168	185	72	111	226	166
$\theta_{\text{observé}}$	396	313	220	164	165	86	111	220	186

Ce succès a beaucoup contribué à faire oublier la théorie de Born et von Kàrmàn, et à faire croire que la théorie de Debye avait épuisé la question. Cependant, au fur et à mesure que les mesures calorimétriques plus précises se sont accumulées, on s'est aperçu de l'insuffisance de la théorie de Debye. Une revue des travaux expérimentaux par Eucken (4) en 1929 montra clairement d'une part que la valeur de  $\theta$  tirée de (15) variait en fonction de  $T$ , les variations dépassant largement les erreurs expérimentales (variations de l'ordre de 10 à 20 %), d'autre part que dans certains cas, la valeur observée de  $\theta$  différait notablement de la valeur calculée :

Substance	$\theta_{\text{calculé}}$	$\theta_{\text{observé}}$ (loi en $T^3$ )
Zinc	309	205
Cadmium	180	126
Blende (Zn)	350	270

Ces remarques ont amené Blackman (5) à reexaminer en 1934 la question de la détermination de  $g(\omega)$  à partir de la théorie proposée par Born et von Kármán, et à montrer comment cette dernière permettait d'expliquer de façon satisfaisante les deux types d'écart à la loi de Debye signalés plus haut.

## CHAPITRE I.

LE MODELE de BORN et VON KARMAN et sa GENERALISATION

Hypothèses de Born et von Kàrmàn (6). A la différence du modèle de Debye, celui de Born et von Kàrmàn tient compte explicitement de la structure atomique du cristal. D'autre part, c'est un modèle classique. On suppose que les atomes de masse données sont soumis les uns de la part des autres à des forces élastiques centrales, c'est à dire ne dépendant, pour un couple d'atomes, que de la distance de ces deux atomes. Il en résulte que pour de petits déplacements de ceux-ci à partir de leur position d'équilibre, les forces qui s'exercent sont proportionnelles à la variation de leur distance mutuelle (analogue à l'échelle atomique de la loi de Hooke). On suppose en général que les seules forces qui agissent sur un atome proviennent de ses voisins immédiats et de ses voisins immédiatement suivants et on néglige l'action des autres atomes. Le problème de mécanique est traité de façon classique, après avoir introduit des conditions aux limites spéciales dites conditions de Born et von Kàrmàn. Une discussion approfondie (7) a montré que le spectre de fréquence réel, diffère infiniment peu du spectre obtenu en utilisant les conditions de Born et von Kàrmàn quand le nombre d'atomes du cristal tend vers l'infini (Théorème de Ledermann, loc. cit.).

La chaîne linéaire de Born et von Kàrmàn. On considère  $N$  atomes formant une chaîne linéaire, de masse  $m$ , séparés à l'équilibre par la distance  $a$ , la dureté des forces de rappel étant  $\alpha$ ;  $u_m$  étant la distance du  $m$ -ième atome à sa position d'équilibre, l'énergie de réseau est :

$$E = \sum_{n=1}^N \frac{m}{2} \dot{u}_m^2 + \sum \frac{\alpha}{2} (u_n - u_{n+1})^2 \quad (18)$$

Les équations du mouvement sont :

$$m\ddot{u}_1 = \alpha(u_2 - u_1) \quad (19-1)$$

$$m\ddot{u}_2 = \alpha(u_1 - 2u_2 + u_3)$$

---


$$m\ddot{u}_n = \alpha(u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}) \quad (19-n)$$


---

$$m\ddot{u}_N = \alpha(u_{N-1} - u_N) \quad (19-N)$$

Ce système linéaire peut être étudié tel quel. On préfère cependant remplacer la première et la dernière équation par :

$$m\ddot{u}_1 = \alpha(u_N - 2u_1 + u_2) \quad (19-1')$$

$$m\ddot{u}_N = \alpha(u_{N-1} - 2u_N + u_1) \quad (19-N')$$

Toutes les équations du système sont alors du type :

$$m\ddot{u}_n = \alpha(u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}) \quad (20)$$

avec la convention que :

$$u_{n+N} = u_n \quad \text{quelque soit } n \quad (21)$$

(conditions cycliques).

La substitution du système (20), (21) au système (19) est précisément ce qu'on appelle les conditions de Born et von Kàrmàn. Le théorème de Ledermann indique que le spectre de fréquence des équations (20) diffère infiniment peu de celui de (19) quand  $N$  tend vers l'infini.

Le système (20) admet des solutions du type :

$$u_n = u e^{i\omega t} e^{in\varphi} \quad (22)$$

avec :

$$m\omega^2 = 2\alpha(1 - \cos\varphi) \quad (23)$$

Les conditions cycliques (21) imposent :

$$e^{iN\varphi} = 1 \quad \varphi = 2\pi \frac{k}{N} \quad k \text{ entier } \geq 0 \quad (24)$$

En faisant varier  $k$  de 1 à  $N$ , (23) donne  $N$  valeurs discrètes de  $\omega$ , pulsations propres de la chaîne linéaire. Quand  $N$  tend vers l'infini,  $\varphi$  parcourt l'intervalle  $[0, 2\pi]$  de façon uniforme ; le nombre relatif de fréquences (pulsations) correspondant à l'intervalle  $[\varphi, \varphi + d\varphi]$  étant  $(2\pi)^{-1} d\varphi$  on a :

$$g(\omega) d\omega = \frac{2}{2\pi} d\varphi \quad (25)$$

le facteur 2 provient de ce que, à une valeur de  $\varphi$ , (23) fait correspondre deux valeurs opposées de  $\omega$  (ondes se propageant en sens inverse, de même fréquence). L'équation (25), jointe à (23), donne :

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \quad (26)$$

où  $\omega_0$  est la pulsation maximum définie par  $\cos\varphi = -1$  :

$$m\omega_0^2 = 2\alpha$$

On voit que le problème de la détermination de  $g(\omega)$  est résolu simplement. Il en est de même quand on considère une chaîne linéaire diatomique, constituée par des atomes de masse alternativement  $m$  et  $\mu$  (8). Ce n'est évidemment pas le cas général, comme on peut le voir sur le modèle de Born et von Kàrmàn à trois dimensions.

#### Réseau cubique de Born et von Kàrmàn à trois dimensions.

On considère un réseau cubique simple (réseau de Bravais) ; où il existent des forces centrales entre premiers voisins, de dureté

$\alpha$  et entre second voisins de dureté  $\gamma$ .

On appelle  $u(l, m, n), v(l, m, n), w(l, m, n)$  les composantes suivant les axes quaternaires, du vecteur déplacement, à partir de sa position d'équilibre, de l'atome situé au noeud  $l, m, n$ . Les équations classiques du mouvement de l'atome  $(l, m, n)$  sont:

$$M\ddot{u}(l, m, n) = \alpha [u(l+1, m, n) - 2u(l, m, n) + u(l-1, m, n)] \quad (27)$$

$$+ \gamma [u(l+1, m+1, n) + u(l+1, m-1, n) + u(l-1, m+1, n) + u(l-1, m-1, n)$$

$$+ u(l+1, m, n+1) + u(l+1, m, n-1) + u(l-1, m, n+1) + u(l-1, m, n-1) - 4u(l, m, n)$$

$$+ v(l+1, m+1, n) + v(l-1, m-1, n) - v(l+1, m-1, n) - v(l-1, m+1, n)$$

$$+ w(l+1, m, n+1) + w(l+1, m, n-1) - w(l+1, m, n-1) - w(l-1, m, n-1)]$$

et analogues pour  $M\ddot{v}(l, m, n)$  et  $M\ddot{w}(l, m, n)$ .

Comme dans le cas du réseau à une dimension, les équations relatives aux atomes situés près de la surface du cristal ( $l=1, N$  ou bien  $m=1, N$ , ou bien  $n=1, N$ )  $N$  étant le nombre d'atomes contenus dans une arête du cube, sont différentes des équations écrites ci-dessus. On les modifie de manière analogue de façon à ce qu'elles soient du type (27) et on introduit la convention cyclique :

$$u(l+N, m, n) = u(l, m, n); u(l, m+N, n) = u(l, m, n); u(l, m, n+N) = u(l, m, n) \quad (28)$$

quelque soient  $l, m, n$ .

Les solutions de (27) sont de la forme :

$$\begin{aligned} u(l, m, n) &= u \exp [i\omega t + l\varphi + m\chi + n\psi] \\ v(l, m, n) &= v \exp [i\omega t + l\varphi + m\chi + n\psi] \\ w(l, m, n) &= w \exp [i\omega t + l\varphi + m\chi + n\psi] \end{aligned} \quad (29)$$

Les conditions cycliques (28) imposent que :

$$\varphi = 2\pi \frac{p}{N}, \quad \chi = 2\pi \frac{q}{N}, \quad \psi = 2\pi \frac{r}{N}, \quad p, q, r = \text{entiers} \geq 0 \quad (30)$$

Le système (27) se transforme en un système linéaire et homogène en  $u, v, w$ , qui admet des solutions non triviales à condition que son déterminant soit nul, ce qui s'écrit :

$$\begin{vmatrix} -M\omega^2 + A(\varphi, \chi, \psi) & B(\varphi, \chi) & B(\varphi, \psi) \\ B(\chi, \varphi) & -M\omega^2 + A(\chi, \psi, \varphi) & B(\chi, \psi) \\ B(\psi, \varphi) & B(\psi, \chi) & -M\omega^2 + A(\psi, \varphi, \chi) \end{vmatrix} = 0 \quad (31)$$

avec :  $A(\varphi, \chi, \psi) = 2\alpha(1 - \cos\varphi) + 4\gamma(2 - \cos\varphi\cos\chi - \cos\varphi\cos\psi)$   
 $B(\varphi, \psi) = 4\gamma\sin\varphi\sin\psi$

Pour une valeur déterminée de  $(p, q, r)$ , l'équation <sup>(31)</sup> admet 3 solutions  $\mu = \omega^2$ . Quand on fait varier  $(p, q, r)$  de façon que :

$$1 \leq p \leq N \quad 1 \leq q \leq N \quad 1 \leq r \leq N \quad (32)$$

on obtient  $3N^3$  valeurs distinctes de  $\mu$ , valeurs des (pulsations propres)<sup>2</sup> du cristal. On doit noter que  $\alpha$  et  $\gamma$  sont tels que les racines de (31), toujours réelles puisque le déterminant est symétrique, sont en outre positives, les  $\omega$  devant être réels (conditions de stabilité du mouvement du réseau). Quand  $N$  tend vers l'infini, les angles  $\varphi, \chi, \psi$ , varient uniformément entre 0 et  $2\pi$ , et on a :

$$g(\omega) d\omega = \frac{2}{(2\pi)^3} d\varphi d\chi d\psi \quad (33)$$

Mais la relation entre  $\omega, \varphi, \chi, \psi$  définie par (31) étant implicite, l'équation (33) ne permet pas de calculer  <sup>$g(\omega)$</sup>  explicitement à l'aide des fonctions élémentaires comme c'est le cas pour le réseau à une dimension.

(9)  
Le modèle de Born et Begbie. Born a montré que très vraisemblablement les réseaux cubiques simples (S.C.) et cubiques centrés (b.c.c.) où les seules forces de cohésion sont centrales ne sont pas stables ; le réseau cubique à faces centrées

(f.c.c.) étant, dans les mêmes conditions stable. Dans le cas où on suppose un potentiel de la forme :

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad \begin{array}{l} m > n \\ A \text{ et } B > 0 \end{array}$$

on peut montrer (10) que la conjecture de Born est exacte. Ceci démontre la nécessité de généraliser le modèle de Born et von Kármán en y incluant des forces non centrales\*. Dans le modèle de Born et Begbie (11) on suppose que la force élastique agissant sur un atome est une fonction linéaire des déplacements, à partir de leur position d'équilibre, des atomes voisins ; l'énergie potentielle est alors une forme quadratique par rapport à ces déplacements, dont les coefficients représentent les dérivées secondes du potentiel par rapport aux coordonnées. Dans l'hypothèse des forces centrales, il existe entre ces coefficients des relations qui ne sont plus valables dans le modèle de Born et Begbie ; cependant, dans le modèle de Born et Begbie, les coefficients doivent vérifier des relations ayant plusieurs origines :

- a) relations exprimant la périodicité du réseau.
- b) relations exprimant l'invariance du potentiel (et des autres grandeurs physiques) par une translation ou une rotation infiniment petite du cristal.
- c) relations exprimant l'invariance du potentiel par les opérations du groupe de symétrie du cristal.

Les relations du type a) et c) sont tout à fait élémentaires et seront établies au chapitre II. Les relations du type b) ont été étudiées par Born et Begbie (loc. cit.) et Huang (12). Une conséquence fondamentale de ses relations est qu'il existe toujours trois modes d'oscillations du réseau dont la fréquence tend vers zéro comme l'inverse de la longueur d'onde quand celle-ci croît indéfiniment ; ces trois modes constituent les trois branches acoustiques ou ondes longues.

\* Cette généralisation est aussi nécessaire par suite de la violation des relations de Cauchy par les cristaux réels.

D'autre part, tandis que dans le modèle de Born et von Kàrmàn (forces centrales) on peut établir directement des relations entre les constantes élastiques de Voigt et les dérivées du potentiel d'interaction, il est nécessaire, dans le modèle de Born et Begbie de procéder différemment. On compare les ondes longues et les ondes élastiques du solide sous tension. De cette comparaison il résulte (12) :

a) que les dérivées du potentiel doivent satisfaire certaines relations (relations de Huang).

b) qu'on peut évaluer les constantes élastiques à l'aide des dérivées du potentiel, c'est à dire dans le cas où les constantes indéterminées ne sont pas trop nombreuses, calculer des dernières à l'aide des constantes élastiques mesurées.

Justification de la méthode classique de calcul des fréquences de vibrations. Si on adopte le modèle de Born et Begbie, l'énergie potentielle du système s'écrit :

$$V = \sum_{r,s} V_{r,s} q_r q_s \quad (34)$$

où  $q_r$  représente les composantes des déplacements des atomes du système. L'énergie cinétique est :

$$T = \sum_r \frac{p_r^2}{2m}$$

où  $p_r$  est le moment conjugué de  $q_r$ . L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_r \frac{p_r^2}{2m} + \sum_{r,s} V_{r,s} q_r q_s \quad (35)$$

Le problème peut alors être traité soit de façon quantique, soit de façon semi-classique.

a) Traitement quantique. On suppose que  $p_r$  et  $q_r$  sont des variables dynamiques conjuguées, satisfaisant aux relations de commutation.  $\mathcal{H}$  est l'opérateur hamiltonien. La

fonction de partition  $Z$  du système est :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (36)$$

et l'énergie interne  $U$  se calcule à partir de  $Z$  par :

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (37)$$

b) Traitement semi-classique. <sup>a)</sup> On écrit les équations classiques du mouvement :

$$m \ddot{q}_r = - \frac{\partial V}{\partial q_r} \quad (38)$$

qui sont linéaires et à coefficients constants. Les pulsations

$\omega$  des solutions  $q_r(t) = q_r(0) e^{i\omega t}$  de (38) sont les racines d'une équation séculaire. A partir de cette équation on calcule la densité de fréquence  $g(\nu)$ .

<sup>b)</sup> ayant calculé  $g(\nu)$  on écrit que l'énergie interne est donnée par l'équation (3).

Il est important de savoir si ces deux traitements donnent le même résultat, puisque seul, en principe, le premier est correct et que le second est celui qui est utilisé pratiquement. La réponse est affirmative et la démonstration de cette équivalence peut être faite soit en utilisant la somme de Slater (13), soit la méthode des transformations canoniques en mécanique quantique (14). Dans la suite nous utiliserons la méthode semi-classique.

Remarques sur l'approximation de l'hamiltonien. Théorème de Born et Oppenheimer. Pour rendre complètement correcte la méthode de calcul des fonctions thermodynamiques d'un solide par les formules (3), (4) et (5), il est nécessaire de montrer que l'hamiltonien réel du cristal peut se mettre sous la forme approchée (35). L'hamiltonien réel s'écrit :

$$H = T_N + T_E + U = T_N + H_0$$

où :

$T_N =$  énergie cinétique des noyaux

$T_E =$  " " " " électrons

$V =$  potentiel d'interaction électrons-noyaux, électrons électrons, noyaux-noyaux.

Born et Oppenheimer (15) ont montré qu'on peut considérer  $T_N$  comme une petite perturbation et qu'au second ordre d'un calcul de perturbation, les électrons suivent adiabatique-ment le mouvement des noyaux, c'est à dire se meuvent, à chaque instant, comme si les noyaux étaient fixés à la position qu'ils occupent à cet instant (approximation dite adiabatique), et que d'autre part le mouvement des noyaux est le même que s'il existait entre eux un potentiel de la forme :

$$\Phi_n^{(2)} + \Phi_n^{(3)} + \Phi_n^{(4)} + \text{cte} \quad (39)$$

où  $\Phi_n^{(r)}$  est une forme du  $r$ -ième degré par rapport aux composantes des déplacements des noyaux. Si on ne considère que le terme  $\Phi_n^{(2)}$ , qui en principe est d'un ordre de grandeur supérieur aux suivants, l'hamiltonien nucléaire est bien du type (35) (approximation dite harmonique).

Les conditions de validité du théorème de Born-Oppenheimer sont assez difficiles à préciser. Peierls (16) indique que le théorème est valable uniquement si :

$$\frac{U\hbar}{l} \ll \Delta E \quad (40)$$

où  $U$  est la vitesse des noyaux,  $l$  la distance sur laquelle la fonction d'onde électronique adiabatique varie de façon notable quand on fait varier la position des noyaux,  $\Delta E$  la séparation des niveaux électroniques. Cette condition est certainement violée dans le cas d'un métal tel que le sodium puisque la séparation des niveaux électroniques, au niveau de Fermi, est infiniment petite : dans ce dernier cas les déplacements des

noyaux si "lents" qu'ils soient, peuvent induire des transitions entre les états électroniques. L'objection précédente peut certainement être levée en modifiant la démonstration de Born et Oppenheimer de façon à tenir compte simultanément de tous les états d'énergie voisine (méthode de perturbation pour le cas quasi-dégénéré) les conclusions restant sensiblement les mêmes. D'ailleurs on doit remarquer que l'expérience confirme ce point de vue, puisque à basse température, la chaleur spécifique des métaux est de la forme :

$$C_v = AT^3 + \gamma T$$

ce qui indique deux contributions indépendantes, l'une due à un système de bosons, l'autre à un gaz de Fermi dégénéré. Le seul cas où les conclusions de Born et Oppenheimer tomberaient en défaut étant celui des métaux supraconducteurs au-dessous du point de transition.

Les trois problèmes fondamentaux. Dans la théorie de la chaleur spécifique des solides, il convient de distinguer trois problèmes différents :

a) la détermination des constantes figurant dans le potentiel  $V$  de (34), à partir des principes, c'est à dire de l'hamiltonien vrai du cristal.

b) connaissant les constantes de forces figurant dans le potentiel approché  $\bar{V}$ , déterminer la fonction  $g(\nu)$ , spectre de fréquence du cristal.

c) comparer le spectre  $g(\nu)$  avec les résultats expérimentaux concernant la chaleur spécifique.

Le seul problème envisagé dans la suite est le second de ces trois problèmes.

Rappel des méthodes numériques pour la détermination du spectre de fréquence. (cf. Blackman (17)). Toutes les méthodes reposent sur la considération directe de l'équation séculaire

en  $\omega^2$ . Parmi celles-ci les deux plus importantes ont été utilisées initialement par Blackman (loc. cit.)

a) On détermine dans l'espace des phases  $(\varphi, \chi, \psi)$  les surfaces  $\omega = \text{cte}$  pour une suite de valeurs de  $\omega$ ; si  $\Delta V$  est le volume compris entre les deux surfaces  $\omega$  et  $\omega + \Delta\omega$ , on a :

$$g(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\Delta V}{\Delta\omega}$$

(méthode des contours).

b) On calcule  $\omega^2$  aux sommets d'un réseau régulier serré dans l'espace des phases  $(\varphi, \chi, \psi)$  et on établit une statistique des valeurs de  $\omega$ . (méthode d'échantillonnage).

Ces deux méthodes nécessitent un nombre de calcul extrêmement élevé, même pour des réseaux simples, aussi est-il nécessaire de trouver des méthodes plus puissantes quoique moins élémentaires, si on veut aborder des réseaux plus complexes. En particulier, on peut penser qu'une étude mathématique systématique de la fonction  $g(\nu)$  peut permettre des progrès intéressants.

CHAPITRE II

NOTATIONS

-----

Notations valables pour un cristal quelconque. Une maille est repérée par le vecteur  $\vec{m}$ , de composantes entières,

$m, n, p$  telles que :

$$m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$$

représente le vecteur amenant la maille origine sur la maille considérée,  $\vec{a}_k$  étant les vecteurs primitifs du réseau. Un atome est repéré par  $(\vec{m}, s)$  où  $s$ , qui varie de 1 à  $\sigma$  représente sa position dans la maille  $\vec{m}$ . La composante dans la direction  $r$ , ( $r=1, 2, 3$ ), du déplacement à partir de sa position d'équilibre, de cet atome, est notée  $q(\vec{m}; s, r)$  ou encore  $q(m, n, p; s, r)$ .

$N$  est le nombre de mailles contenues dans chacune des trois arêtes du cristal.

L'énergie potentielle a la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{m}, s, r \\ \vec{m}', s', r'}} V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') q(\vec{m}, s, r) q(\vec{m}', s', r') \quad (41)$$

La condition a) page 11 impose :

$$V(\vec{m} + \vec{m}'', s, r; \vec{m}' + \vec{m}'', s', r') = V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') \quad (42)$$

On peut donc poser :

$$V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') = V(\vec{m} - \vec{m}''; s, r; s', r') \quad (43)$$

Les conditions de Born et von Kàrmàn, permettent à  $\vec{m}''$

de prendre des  $N^3$  valeurs dans (42) à condition que :

$$q(m+N, n, p; s, r) = q(m, n+N, p; s, r) = q(m, n, p+N; s, r) = q(m, n, p; s, r) \quad (44)$$

On a d'autre part supposé que dans la forme quadratique la sommation s'étend sur toutes les valeurs possibles des indices et que :

$$V(\vec{m}, r, s; \vec{m}', r', s') = V(\vec{m}', r', s'; \vec{m}, r, s) \quad (45)$$

Soit  $p(\vec{m}, r, s)$  le moment conjugué de  $q(\vec{m}, r, s)$   
L'énergie cinétique étant :

$$T = \sum_{\vec{m}, r, s} \frac{p^2(\vec{m}, r, s)}{2M(s)} \quad (46)$$

où  $M(s)$  est la masse de la  $s$ -ième catégorie d'atome, l'hamiltonien du cristal s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{m}, r, s} \frac{p^2(\vec{m}, r, s)}{2M(s)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{m}, r, s, \\ \vec{m}', r', s'}} V(\vec{m}, r, s; \vec{m}', r', s') q(\vec{m}, r, s) q(\vec{m}', r', s') \quad (47)$$

Relation de symétrie. Les coefficients  $V$  doivent satisfaire aux conditions c) de la page 11. Soit  $S$  une opération du groupe cristallographique du cristal, soient  $\vec{m}^*$ ,  $s^*$ ,  $r^*$  les transformés de  $\vec{m}, s, r$  par  $S$ . Si on considère les deux atomes  $(\vec{m}, s)$  et  $(\vec{m}', s')$  déplacés, le premier de  $\alpha$  dans la direction  $r$ , le second de  $\beta$  dans la direction  $r'$ , tous les autres atomes étant au repos, l'énergie du système s'écrit :

$$V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') \alpha \beta$$

L'opération  $S$  effectuée sur le cristal transforme :

$(\vec{m}, s)$  déplacé de  $\alpha$  ds la direction  $r$  en  $(\vec{m}^*, s^*)$  déplacé de  $\alpha$  ds la direction  $r^*$

La valeur de l'énergie correspondant à cette configuration est :

$$V(\vec{m}^*, s^*, r^*; \vec{m}'^*, s'^*, r'^*) \alpha \beta$$

Ces valeurs devant être égales quelque soit  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$(S) \quad V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') = V(\vec{m}^*, s^*, r^*; \vec{m}'^*, s'^*, r'^*)$$

Exemples.

a) Centre de symétrie :  $V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') = V(-\vec{m}, s, r; -\vec{m}', s', r')$

b) Plan de symétrie perpendiculaire à la direction  $k=1$

$$\begin{aligned} V(m, n, p, s, r; m', n', p', s', r') &= V(-m, n, p, s, r; -m', n', p', s', r') \\ V(m, n, p, s, 1; m', n', p', s', r') &= -V(-m, n, p, s, 1; -m', n', p', s', r') \quad r, r' = 2, 3 \\ V(m, n, p, s, 1; m', n', p', 1) &= V(-m, n, p, s, 1; -m', n', p', 1) \end{aligned}$$

c) Axe binaire parallèle à la direction 1

$$\begin{aligned} V(m, n, p, s, r; m', n', p', s', r') &= V(m, -n, -p, s, r; m', -n', -p', s', r') \\ V(m, n, p, s, 1; m', n', p', s', r') &= -V(m, -n, -p, s, 1; m', -n', -p', s', r') \quad r, r' = 2, 3 \\ V(m, n, p, s, 1; m', n', p', 1) &= V(m, -n, -p, s, 1; m', -n', -p', 1) \end{aligned}$$

Dans le cas d'un réseau de Bravais, on voit que :

a) Centre de symétrie.  $V$  est symétrique pour l'indice  $\vec{m}$

$$V(\vec{m}, r; r') = V(-\vec{m}', r, r') \quad (48)$$

b) Plan de symétrie perpendiculaire à 1.

$$\begin{aligned} V(m, n, p; r, r') &= V(-m, m, p; r, r') \\ V(m, n, p; 1, r') &= -V(-m, m, p; 1, r') \quad r, r' = 2, 3 \quad (49) \\ V(m, n, p; 1, 1) &= V(-m, m, p; 1, 1) \end{aligned}$$

Equations du mouvement. On effectue sur (47) la transformation canonique éliminant les masses du terme cinétique :

$$p(\vec{m}, s, r) \rightarrow \sqrt{M(s)} p(\vec{m}, s, r) ; q(\vec{m}, s, r) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{M(s)}} q(\vec{m}, s, r)$$

L'hamiltonien transformé s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum p^2(\vec{m}, s, r) + \frac{1}{2} \sum A(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') q(\vec{m}, s, r) q(\vec{m}', s', r') \quad (50)$$

en posant

$$A(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') = \frac{1}{\sqrt{M(s)} \cdot M(s')} V(\vec{m}, s, r; \vec{m}', s', r') \quad (51)$$

La matrice  $A$  satisfait aux mêmes relations a) et c) que  $V$

$A$  opère dans un espace vectoriel à  $N \times 3 \times 3$

dimensions, qu'on peut considérer comme le produit tensoriel de l'espace  $E_N^3$  relatif à l'indice  $\vec{m}$  et de l'espace

$E_{3 \times 3}$  relatif aux indices  $s$  et  $r$ . Les vecteurs de  $E_N^3$

ont pour composantes  $\vec{q}(\vec{m})$  et  $\vec{p}(\vec{m})$ , dont les composantes respectives dans  $E_{3 \times 3}$  sont  $q(\vec{m}, s, r)$  et  $p(\vec{m}, s, r)$ . Soit  $B(\vec{m}, \vec{m}')$

la matrice de  $E_N^3$  représentant l'opération linéaire  $A$ .

c'est à dire dont les composantes sont :

$$[B(\vec{m}, \vec{m}')]_{r,s; r',s'} = A(\vec{m}, r, s; \vec{m}', r', s') \quad (52)$$

dans  $E_{3r}$ . On a :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}} \vec{p}^2(\vec{m}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}, \vec{m}'} \vec{q}(\vec{m}) B(\vec{m}, \vec{m}') \vec{q}(\vec{m}') \quad (53)$$

avec :

$$B(\vec{m}, \vec{m}') = B(\vec{m}' - \vec{m})$$

La transformation :

$$\vec{q}(\vec{m}) = N^{-3/2} \sum_{\vec{k}} \vec{Q}(\vec{k}) \exp \frac{2i\pi \vec{k} \cdot \vec{m}}{N} ; \vec{p}(\vec{m}) = N^{-3/2} \sum_{\vec{k}} \vec{P}(\vec{k}) \exp \frac{-2i\pi \vec{k} \cdot \vec{m}}{N} \quad (54)$$

et inverse, où la sommation sur  $\vec{k}$  s'étend au réseau réciproque, est canonique (mais non réelle). En posant :

$$C(\vec{k}) = \sum_{\vec{m}} B(\vec{m}) \exp \frac{2i\pi \vec{k} \cdot \vec{m}}{N} \quad (55)$$

on a :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \vec{P}(\vec{k}) \vec{P}^*(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \vec{Q}^*(\vec{k}) C(\vec{k}) \vec{Q}(\vec{k}) \quad (56)$$

$\mathcal{H}$  est une somme d'hamiltoniens indépendants de la forme :

$$\mathcal{H}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \vec{P}^*(\vec{k}) \vec{P}(\vec{k}) + \frac{1}{2} \vec{Q}^*(\vec{k}) C(\vec{k}) \vec{Q}(\vec{k}) \quad (57)$$

Les équations de Hamilton relatives à (57) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \dot{\vec{Q}}(\vec{k}) &= \vec{P}^*(\vec{k}) & \dot{\vec{P}}^*(\vec{k}) &= -C(\vec{k}) \vec{Q}(\vec{k}) \\ \dot{\vec{Q}}^*(\vec{k}) &= \vec{P}(\vec{k}) & \dot{\vec{P}}(\vec{k}) &= -\vec{Q}^*(\vec{k}) C(\vec{k}) \end{aligned} \quad (58)$$

En éliminant  $\vec{P}(\vec{k})$  et  $\vec{P}^*(\vec{k})$  on a les équations de Lagrange (pour une justification du calcul et la définition de la matrice

$\Gamma$ , voir l'appendice)

$$\ddot{\vec{Q}}(\vec{k}) = -C(\vec{k}) \vec{Q}(\vec{k}) ; \ddot{\vec{Q}}^*(\vec{k}) = -\vec{Q}^*(\vec{k}) C(\vec{k}) \quad (59)$$

dont la solution est évidemment (mode normal) :

$$\vec{Q}(\vec{k}) = \vec{Q}_0(\vec{k}) e^{i\omega t} \quad \text{et conj.} \quad (60)$$

$\omega^2(\vec{k})$  étant valeur propre de la matrice  $C(\vec{k})$  définie par (55). La matrice  $C(\vec{k})$  ayant les mêmes dimensions que  $B(\vec{m})$ , soit  $3\sigma$ , il existe, pour un vecteur d'onde donné (du réseau réciproque)  $3\sigma$  valeurs de  $\omega^2(\vec{k})$  qui seront notées :

$$\omega_\alpha^2(\vec{k}) \quad \alpha = 1, 2, 3, \dots, 3\sigma \quad (61)$$

Quand  $N$  tend vers l'infini, il est plus commode d'utiliser à la place du vecteur  $\vec{k}$ , le vecteur  $\vec{\theta} (\theta_1, \theta_2, \theta_3)$  défini par :

$$\theta_r = 2\pi \frac{k_r}{N} \quad r=1, 2, 3$$

Les trois composantes  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , parcourent alors uniformément et indépendamment l'intervalle  $(0, 2\pi)$ . On appellera alors  $C(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = C(\vec{\theta})$  la matrice  $C(\vec{k})$  :

$$\begin{aligned} C(\vec{\theta}) = C(\theta_1, \theta_2, \theta_3) &= \sum_{m_1, m_2, m_3} B(m_1, m_2, m_3) \exp i(m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2 + m_3 \theta_3) \\ &= \sum_{\vec{m}} B(\vec{m}) \exp i \vec{m} \cdot \vec{\theta} \end{aligned} \quad (62)$$

Propriétés de  $C(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ . Dans  $E_{3\sigma}$  la matrice  $C$  a pour éléments :

$$[C(\theta_1, \theta_2, \theta_3)]_{r,s; r',s'} = \sum_{\vec{m}} A(\vec{m}; r, s; r', s') \exp i \vec{m} \cdot \vec{\theta}$$

En vertu de (45), on a :

$$\begin{aligned} C(\vec{\theta})_{r,s; r',s'} &= \sum_{\vec{m}} A(-\vec{m}; r, s; r', s') \exp -i \vec{m} \cdot \vec{\theta} \\ &= \sum_{\vec{m}} A(\vec{m}; r', s'; r, s) \exp -i \vec{m} \cdot \vec{\theta} = \overline{C(\vec{\theta})_{r',s'; r, s}} \end{aligned}$$

$C$  est donc hermitienne. Ses valeurs propres sont automatiquement réelles. La seule condition que doivent satisfaire ses coefficients provient du fait que ses valeurs propres doivent en outre être positives. Ceci impose certaines inégalités pour les  $V$ , dites conditions de stabilité du réseau.

On a d'autre part :

$$C(-\vec{\theta}) = \sum \overline{B(\vec{m})} \exp -i\vec{m} \cdot \vec{\theta} = \overline{C(\vec{\theta})} = C(\vec{\theta})^\dagger$$

et :

$$C[2\pi-\theta_1, 2\pi-\theta_2, \pi-\theta_3] = C(-\vec{\theta}) = \overline{C(\vec{\theta})} = C(\vec{\theta})^\dagger$$

On obtient toutes les fréquences en faisant varier  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , entre 0 et  $\pi$ . Quand le réseau admet certains éléments de symétrie d'un groupe cristallographique,  $C$  possède en outre des propriétés particulières.

a) Cas d'un réseau de Bravais ayant un centre de symétrie.

D'après (48) on a :

$$B(-\vec{m}) = B(\vec{m})$$

$C(\vec{\theta})$  est réelle (et symétrique, puisqu'hermitienne). :

$$C(\vec{\theta}) = \sum_{\vec{m}} B(\vec{m}) \cos(\vec{m} \cdot \vec{\theta})$$

b) Cas d'un réseau de Bravais possédant trois plans de symétrie perpendiculaires deux à deux. (réseau  $3T$ .)

Les relations (49) montrent que si on pose :

$$B(m, n, p) = \begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & j \end{vmatrix}$$

on a :

$$B(-m, n, p) = \begin{vmatrix} a & -b & -c \\ -d & e & f \\ -g & h & j \end{vmatrix} ; \quad B(m, -n, p) = \begin{vmatrix} a & -b & c \\ -d & e & -f \\ g & -h & j \end{vmatrix} ; \text{ etc...}$$

et la somme des  $2^3$  termes correspondant dans  $C(\vec{\theta})$  aux combinaisons  $\pm m \pm n \pm p$ , s'écrit :

$$2^3 \begin{vmatrix} a \cos m\theta_1 \cos n\theta_2 \cos p\theta_3 & -b \sin m\theta_1 \sin n\theta_2 \cos p\theta_3 & -c \sin m\theta_1 \cos n\theta_2 \sin p\theta_3 \\ -d \sin m\theta_1 \sin n\theta_2 \cos p\theta_3 & e \cos m\theta_1 \cos n\theta_2 \cos p\theta_3 & -f \cos m\theta_1 \sin n\theta_2 \cos p\theta_3 \\ -g \sin m\theta_1 \cos n\theta_2 \sin p\theta_3 & -h \cos m\theta_1 \sin n\theta_2 \sin p\theta_3 & j \cos m\theta_1 \cos n\theta_2 \cos p\theta_3 \end{vmatrix}$$

Soit :

$$C(\vec{\theta}) = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix} \quad (63)$$

avec :

$$c_{rr} = \sum_{m,n,p=1}^{N-1} A(m,n,p;r,r) \cos m\theta_1 \cos n\theta_2 \cos p\theta_3 + A(0,0,0;r,r) \quad r=1,2,3 \quad *$$

$$c_{12} = c_{21} = A(0,0,0;1,2) - \sum_{m,n,p=1}^{N-1} A(m,n,p;1,2) \sin m\theta_1 \sin n\theta_2 \cos p\theta_3$$

$$c_{23} = c_{32} = A(0,0,0;2,3) - \sum_{m,n,p=1}^{N-1} A(m,n,p;2,3) \cos m\theta_1 \sin n\theta_2 \sin p\theta_3$$

$$c_{31} = c_{13} = A(0,0,0;3,1) - \sum_{m,n,p=1}^{N-1} A(m,n,p;3,1) \sin m\theta_1 \cos n\theta_2 \sin p\theta_3$$

La matrice  $C(\vec{\theta})$  est réelle et symétrique, conformément à a).

Remarque particulière aux réseaux  $3\pi$ . Afin d'alléger les discussions, nous nous bornerons à étudier dans ce qui suit les réseaux  $3\pi$ . Ce cas englobe suffisamment de réseaux réels pour être intéressant par lui-même : réseaux tétraogonaux (centré ou non), cubiques (centrés ou non), hexagonal simple. Pour simplifier les écritures, on posera :

$$c_r = \cos \theta_r \quad s_r = \sin \theta_r \quad r=1,2,3$$

$\cos m\theta$  est un polynôme par rapport à  $\cos \theta$  :

$$\cos m\theta = T_m(\cos \theta)$$

où  $T_m$  est proportionnel au  $m$ -ième polynôme de Tchébichef. En dérivant par rapport à  $\theta$  :

$$\sin m\theta = \frac{1}{m} T'_m(\cos \theta) \sin \theta$$

D'après (64) les éléments diagonaux de  $C(\vec{\theta})$  sont des polynômes en  $\cos \theta_1, \cos \theta_2, \cos \theta_3$  :

$$c_{rr} = f_r(c_1, c_2, c_3) \quad r=1,2,3 \quad (65)$$

\* d'après (49), on a :  $A(0,0,0;1,2) = -A(0,0,0;1,2) = 0$  - les 3 premiers termes de  $c_{12}, c_{23}, c_{31}$  sont nuls dans un réseau  $3\pi$ .

De même les éléments non diagonaux s'écrivent (en tenant compte de la note page 23) :

$$\begin{aligned} C_{12} &= f_{12}(c_1, c_2, c_3) s_1 s_2 \\ C_{23} &= f_{23}(c_1, c_2, c_3) s_2 s_3 \\ C_{31} &= f_{31}(c_1, c_2, c_3) s_3 s_1 \end{aligned} \quad (65)$$

où  $f_1, f_2, f_3, f_{12}, f_{23}, f_{31}$  sont des polynômes en  $c_1, c_2, c_3$ .  
L'équation séculaire en  $\omega^2$  peut donc être transformée de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \text{Det} |\omega^2 I - C| &= \begin{vmatrix} \omega^2 - f_1 & -f_{12} s_1 s_2 & -f_{13} s_1 s_3 \\ -f_{21} s_2 s_1 & \omega^2 - f_2 & -f_{23} s_2 s_3 \\ -f_{31} s_3 s_1 & -f_{32} s_3 s_2 & \omega^2 - f_3 \end{vmatrix} = s_1 s_2 s_3 \begin{vmatrix} \frac{\omega^2 - f_1}{s_1} & -f_{12} s_2 & -f_{13} s_3 \\ -f_{21} s_1 & \frac{\omega^2 - f_2}{s_2} & -f_{23} s_3 \\ -f_{31} s_1 & -f_{32} s_2 & \frac{\omega^2 - f_3}{s_3} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \omega^2 - f_1 & -f_{12} s_2^2 & -f_{13} s_3^2 \\ -f_{21} s_1^2 & \omega^2 - f_2 & -f_{23} s_3^2 \\ -f_{31} s_1^2 & -f_{32} s_2^2 & \omega^2 - f_3 \end{vmatrix} = \text{Det} |\omega^2 I - C'| \end{vmatrix} \quad (66)$$

où  $C'$  est la matrice d'éléments :  $C'_{rr} = C_{rr} = f_r(c_1, c_2, c_3)$

$$\begin{aligned} C'_{12} &= f_{12} s_2^2 & C'_{23} &= f_{23} s_3^2 & C'_{31} &= f_{31} s_1^2 \\ C'_{21} &= f_{21} s_1^2 & C'_{32} &= f_{32} s_2^2 & C'_{13} &= f_{13} s_3^2 \end{aligned} \quad (67)$$

La matrice  $C'$  n'est pas symétrique, mais tout ces éléments sont des polynômes par rapport aux trois variables  $c_1, c_2, c_3$ .  
Il en résulte que si on appelle  $P(\omega^2)$  le polynôme caractéristique de  $C$ , égal d'ailleurs au premier membre de (66)

"le polynôme caractéristique de la matrice  $C$  d'un réseau  
3II est aussi un polynôme par rapport aux seules fonctions trigonométriques  $\cos \theta_1, \cos \theta_2, \cos \theta_3$ ". Ce résultat très particulier simplifie considérablement la recherche et l'étude des points critiques du spectre de fréquence (cf. chap. 4).

Quand  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , varient dans l'intervalle indépendamment, les racines  $\omega^e$  de  $P$  restent bornées (la démonstration est élémentaire), la valeur inférieure de  $\omega^2$  étant strictement 0 (conséquence des conditions b) de la page 11).

On a donc :

$$0 \leq \omega^2 \leq \omega_{\max}^2 \quad (68)$$

où  $\omega_{\max}$  représente la fréquence "maximum" du spectre.

CHAPITRE III

MOMENTS du SPECTRE de FREQUENCE

Définitions. 1  $g(\omega)$  étant le spectre de fréquence normalisé, on définit son moment du  $n$ -ième ordre par :

$$\mu_n = \int_0^\infty g(\omega) \omega^n d\omega = \int_0^{\omega_{max}} g(\omega) \omega^n d\omega \tag{69}$$

La définition de la densité  $h(u)$  (éq 7) permet d'écrire :

$$\mu_{2n} = \int_0^\infty h(u) u^{2n} du \tag{70}$$

2. On étend la définition de  $g(\omega)$  pour les valeurs négatives de  $\omega$  par :

$$g(-\omega) = g(\omega) \tag{71}$$

Le  $n$ -ième moment de cette fonction est défini par :

$$\mu_n^* = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) \omega^n d\omega = \int_{-\omega_{max}}^{+\omega_{max}} g(\omega) \omega^n d\omega \tag{72}$$

On a :

$$\mu_{2n}^* = 2\mu_{2n} \quad \mu_{2n+1}^* = 0 \tag{73}$$

Relation entre les moments et la matrice  $C(\theta)$ . On considère un réseau de  $N^3$  mailles, dont chacune contient  $\sigma$  atomes. Le nombre de fréquences (positives) est  $3\sigma N^3 = \dim V^*$ .

On a :

$$\sum_{\vec{k}, \alpha} \omega_\alpha^2(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \text{Tr. } C(\vec{k})$$

En divisant par  $3\sigma N^3$  et en faisant tendre  $N$  vers l'infini, le premier membre tend vers :

$$\int_0^\infty h(u) u du = \int_0^\infty g(\omega) \omega^2 d\omega = \mu_{2n} q$$

et le second membre vers :

$$\frac{1}{3\sigma} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{Tr. } C(\vec{\theta}) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$$

On a de même :

$$\sum_{\vec{k}, \alpha} \omega_{\alpha}^n(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \text{Tr. } [C(\vec{k})]^n \quad (74)$$

et le passage à la limite donne :

$$\mu_{2n} = \frac{1}{3\sigma} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{Tr. } [C(\vec{\theta})]^n d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (75)$$

On peut remplacer les limites d'intégrations par  $(0, \pi)$  à condition de remplacer le facteur  $(2\pi)^{-3}$  par  $\pi^{-3}$ .

La formule<sup>(75)</sup> donne la possibilité de calculer les moments successifs de  $g(\omega)$  à partir de la trace de la  $n$ -ième puissance de la matrice  $C(\vec{\theta})$ . Cette remarque fondamentale est due à Montroll (18). Cependant dans les articles cités Montroll, utilisant la formule<sup>(74)</sup> au lieu de (75) est obligé de faire une sommation finie sur les entiers  $k_1, k_2, k_3$  ce qui est pénible ; la formule<sup>(75)</sup> remplace des sommations finies par des intégrations de polynômes trigonométriques ce qui est beaucoup plus simple, d'autant plus que, pour les réseaux  $3\pi$ , il suffit de calculer des intégrales telles que :

$$\int_0^{\pi} \cos^n \theta d\theta$$

Bien que représentant un progrès sur l'équation (74), la formule (75) peut cependant être beaucoup perfectionnée. En effet, cette formule nécessite le calcul des puissances successives d'une matrice. Nous indiquerons plus loin (chap. 7 II° partie) une méthode beaucoup plus simple pour le calcul de  $\mu_{2n}$ .

Développements de l'énergie interne et de la chaleur spécifique pour les hautes températures. Méthode de Thirring.

On sait que (19)

$$\frac{1}{2} k\omega \coth \frac{1}{2} \beta k\omega = kT \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{B_n}{(2n)!} \left( \frac{k\omega}{kT} \right)^{2n} \right] \quad (76)$$

où  $B_n$  est le  $n$ -ième nombre de Bernoulli, qui converge si :

$$\frac{\hbar\omega}{kT} < 2\pi$$

En multipliant (76) par  $g(\omega)$ , intégrant sur  $\omega$  et tenant compte de (69) et (3) :

$$U = 3NkT \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{B_n}{(2n)!} \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^n \mu_{2n} \right] \quad (77)$$

et de même :

$$C_v = 3Nk \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n-1)B_n}{(2n)!} \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^{2n} \mu_{2n} \right] \quad (78)$$

Les développements (77) et (78) en  $1/T$  ne sont valables que si :

$$T > \frac{\hbar\omega_{\max}}{2\pi k} \quad (79)$$

(pour  $\frac{\hbar\omega_{\max}}{k} = \theta = 300^\circ\text{K}$  on a  $T > 50^\circ\text{K}$ ).

La particularité de ces développements, dus à Thirring (20), est de nécessiter seulement la connaissance des moments de petits indices.

Un développement de ce type a été trouvé par d'autres méthodes (21), pour un modèle simple.

Méthode d'inversion de Montroll. Montroll (loc. cit. p.33) a indiqué des procédés qui permettent de trouver, connaissant les  $n$  premiers moments, une suite de fonction de  $\omega$  qui tend vers  $g(\omega)$  quand  $n$  tend vers l'infini. Par exemple, en introduisant la variable réduite :

$$x = \frac{\omega}{\omega_{\max}} \quad -1 \leq x \leq +1 \quad (80)$$

et la fonction  $\gamma(x)$  telle que :

$$\gamma(x) dx = g(\omega) d\omega$$

on peut chercher à déterminer les coefficients de la série :

$$\gamma(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_{2n}(x) \quad (81)$$

où les  $P_n$  sont les polynômes de Legendre. On a (22) :

$$a_n = \frac{2}{4n+1} \int_{-1}^{+1} P_{2n}(x) \gamma(x) dx$$

dont le second membre est une combinaison linéaire des  $n$  premiers moments  $\mu_{2p}^*$  non nuls. La somme  $S_n(x)$  des  $n$  premiers termes de (21) tend vers  $\gamma(x)$  quand  $n$  tend vers l'infini. Cependant on doit remarquer que nécessairement

$S_n(x)$  représente très mal  $\gamma(x)$  au voisinage de  $x = 0$ , puisque la valeur de  $\gamma(x)$  pour  $x \rightarrow 0$  dépend de la valeur de l'ensemble de tous les moments et non pas seulement des moments de petits indices. (Ceci sera précisé au chap. 5).

Néanmoins cette méthode d'inversion montre tout l'intérêt qu'il y a, pour le calcul de  $g(w)$  de considérer les moments de cette fonction.

b) étant donné un réseau de dimension fixée, son spectre de fréquence présente-t-il toujours des singularités du type défini par a) et combien ?

Ces deux questions ont été résolues par van Hove (25) en examinant les familles de surfaces  $\omega_\alpha(\vec{k})$  dans l'espace des phases. Soit  $S_\alpha(\omega)$  la surface, définie dans l'espace des phases  $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$  par l'équation :

$$\omega_\alpha(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \omega$$

Soit  $dV(\omega)$  le volume de l'espace des phases compris entre les surfaces  $S_\alpha(\omega)$  et  $S_\alpha(\omega+d\omega)$ . La branche  $\alpha$  du spectre contribue à  $g(\omega)$  par la quantité  $g_\alpha(\omega)$  telle que :

$$g_\alpha(\omega) d\omega = \frac{1}{30} \frac{1}{(2\pi)^3} dV(\omega)$$

Or, dans l'espace des phases, on a, en appelant  $dS_\alpha$  l'élément d'aire de  $S_\alpha(\omega)$  :

$$dV(\omega) = \int_{S_\alpha(\omega)} \frac{dS_\alpha}{|\text{grad} \omega_\alpha|} d\omega$$

où  $\text{grad} \omega$  est le vecteur de composantes  $\frac{\partial \omega}{\partial \theta_1}, \frac{\partial \omega}{\partial \theta_2}, \frac{\partial \omega}{\partial \theta_3}$   
On a donc :

$$g_\alpha(\omega) = \frac{1}{30} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{S_\alpha(\omega)} \frac{dS_\alpha}{|\text{grad} \omega_\alpha|} \quad (82)$$

$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} g_\alpha(\omega)$$

Les seules singularités possibles sont données par :

$$\text{grad} \omega_\alpha = 0$$

soit ;

$$\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \theta_1} = \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \theta_2} = \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \theta_3} = 0 \quad (83)$$

Soit  $(\theta_{1c}, \theta_{2c}, \theta_{3c}, \omega_c)$  une solution de (83).  $\vec{\theta}_c(\theta_{1c}, \theta_{2c}, \theta_{3c})$  est appelé point critique de l'espace des phases,  $\omega_\alpha(\theta_{1c}, \theta_{2c}, \theta_{3c})$  étant

en général développable en série de Taylor, on peut, en général, écrire autour d'un point critique :

$$\omega_a = \omega_{ac} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \omega_a}{\partial \theta_{ic} \partial \theta_{jc}} (\theta_i - \theta_{ic})(\theta_j - \theta_{jc})$$

soit en posant  $\theta_i = \theta_{ic} + \epsilon_i$  et en faisant un changement d'axes en  $\theta_c$  :

$$\omega = \omega_c + a \sum_n \epsilon_n \sum_m \epsilon_m^2 \quad a > 0 \quad \epsilon_n = \pm 1 \quad (84)$$

(84) suppose que : a) les  $\frac{\partial^2 \omega_a}{\partial \theta_{ic} \partial \theta_{jc}}$  sont différents de zéro. (point non dégénéré).

b) que la forme quadratique  $\omega - \omega_c$  n'est pas parabolique.

Le nombre de coefficients positifs de (84) est appelé l'indice du point critique (index), noté  $\lambda$ .

Quand on étudie la contribution à l'intégrale <sup>(82)</sup> du voisinage d'un point critique, on trouve que  $g(\omega)$  se comporte de la façon suivante (voir le tableau 85).

Dans ce tableau, le signe = signifie que les deux membres différent d'une quantité de l'ordre de  $\omega - \omega_c$  ;

$M$  et  $m$  représentent des maxima et des minima de  $\omega$   
 $S_1, S_2, S$  représentent des cols.

Ce qui précède répond à la question a). En ce qui concerne b), van Hove utilise un théorème de topologie algébrique du à Marston Morse (25) pour donner la valeur minimum du nombre de singularités d'un type donné. Le résultat est, en gros les suivant : si on appelle  $N_i$  le nombre de singularités d'indice  $i$  on a pour chaque branche, et si les singularités de deux branches contiguës ne se compensent pas :

réseau 1D	$N_0 \geq 1$	$N_1 \geq 1$		
réseau 2D	$N_0 \geq 1$	$N_1 \geq 2$	$N_2 \geq 1$	(86)
réseau 3D	$N_0 \geq 1$	$N_1 \geq 3$	$N_2 \geq 3$	$N_3 \geq 1$

TABLEAU (85) -

Nombre de dimensions $\ell$	Nature du point critique	$(2\pi)^{\ell} g(\omega)$	
		$\omega > \omega_c$	$\omega < \omega_c$
1D	M $i=0$	$c$	$c + a^{-1/2}(\omega_c - \omega)^{-1/2}$
	m $i=1$	$c + a^{-1/2}(\omega - \omega_c)^{-1/2}$	$c$
2D	M $i=0$	$c$	$c + \frac{\pi}{a}$
	S $i=1$	$c - \frac{1}{a} \ln \left  1 - \frac{\omega}{\omega_c} \right $	
	m $i=2$	$c + \frac{\pi}{a}$	$c$
3D	M $i=0$	$c$	$c - \frac{2\pi}{a^{3/2}} (\omega_c - \omega)^{1/2}$
	$S_1$ $i=1$	$c - \frac{2\pi}{a^{3/2}} (\omega - \omega_c)^{1/2}$	$c$
	$S_2$ $i=2$	$c$	$c - \frac{2\pi}{a^{3/2}} (\omega_c - \omega)^{1/2}$
	m $i=3$	$c - \frac{2\pi}{a^{3/2}} (\omega - \omega_c)^{1/2}$	$c$

Deuxième PARTIE

## CHAPITRE V

## LA METHODE des FONCTIONS ANALYTIQUES. PRINCIPES GENERAUX.

Transformée générale de  $g(x)$ . Problème d'inversion.

Soit  $K(y|x)$  un noyau analytique dans le domaine  $x \in \mathcal{D}$ ,  $y \in \mathcal{D}'$  et admettant un inverse  $K^{(D)}(x|y)$  dans ce domaine ; soit  $\hat{g}(y)$  la transformée de  $g(x)$  par  $K$ .  $g(x)$  étant le spectre de fréquence :

$$\hat{g}(y) = \int_a^b K(y|x) g(x) dx \quad (87)$$

et :

$$g(x) = \int_{a'}^{b'} K^{(D)}(x|y) \hat{g}(y) dy \quad (88)$$

$\mathcal{D}$  est choisi de façon que l'intervalle  $[-\omega_{\max}, +\omega_{\max}]$  soit contenu dans  $\mathcal{D}$ . On a :

$$K(y|x) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(y) x^n \quad x \in \mathcal{D}$$

et :

$$\hat{g}(y) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(y) \mu_n^* \quad (89)$$

Les moments étant reliés à la matrice  $\Gamma$  (définie en appendice) par :

$$\mu_n^* = \frac{1}{3\sigma} \frac{1}{(2\pi)^3} \text{Tr.} \iiint_0^{2\pi} \Gamma^n d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3,$$

on a :

$$\hat{g}(y) = \frac{1}{3\sigma} \frac{1}{(2\pi)^3} \text{Tr.} \iiint_0^{2\pi} K(y|\Gamma) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (90)$$

Cette fonction est particulièrement importante dans la théorie du spectre de vibration, car sa connaissance entraîne celle de  $g(x)$  par (88). Aussi la baptiserons-nous fonction caractéristique associée au noyau  $K(y|x)$ .

Nous allons examiner tout d'abord deux cas particuliers.

Fonction caractéristique de Fourier. Soit :

$$\Phi(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iyx) g(x) dx \quad (91); \quad \Phi_2(y) = \int_0^{\infty} \exp(iyu) h(u) du \quad (92)$$

les fonctions caractéristiques associées au noyau  $\exp(iyx) = K(y|x)$

On a immédiatement :

$$\Phi(y) = \frac{1}{3\sigma} \frac{1}{(2\pi)^2} \iiint_0^{2\pi} \text{Tr. } e^{iy\Gamma} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (93)$$

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(y) \exp(-iyx) dy \quad (94)$$

$$\Phi_2(y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{3\sigma} \iiint_0^{2\pi} \text{Tr. } e^{iy^c} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (95)$$

L'inversion de (92) s'obtient de la façon suivante. On a d'après (92) :

$$\begin{aligned} \Phi_2(y) &= \int_0^{\infty} \exp(iy\omega^2) g(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^0 \exp(iy\omega^2) g(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iy\omega^2) g(\omega) d\omega \end{aligned}$$

En multipliant les deux membres par  $\exp(-iy\omega'^2)$  et en intégrant sur  $y$  entre  $-\infty$  et  $+\infty$  :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-iy\omega'^2) \Phi_2(y) dy = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega g(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iy(\omega^2 - \omega'^2)) dy \quad (95a)$$

Par définition de la fonction de Dirac :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iy(\omega^2 - \omega'^2)) dy = 2\pi \delta(\omega^2 - \omega'^2)$$

Or  $\omega'^2$  étant une constante et  $\omega$  une variable :

$$\delta(\omega^2 - \omega'^2) = \frac{\delta(\omega - \omega')}{2\omega'} + \frac{\delta(\omega + \omega')}{2\omega'} \quad (\omega' > 0)$$

(95a) s'écrit en posant  $u' = \omega'^2$  :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-iy\omega'^2) \Phi_2(y) dy = \frac{1}{2} \frac{g(\omega) + g(-\omega')}{2\omega'} = \frac{1}{2} \frac{g(\omega')}{\omega'} = h(u')$$

D'où :

$$h(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_2(y) \exp(-iyu) dy \quad (96)$$

La matrice  $C$  étant plus simple que  $\Gamma$ , on utilisera de préférence les équations (95) et (96).

Exemple. Réseau cubique simple avec interaction entre premiers voisins seulement. On a :

$$C = \frac{\alpha}{M} \left( 1 - \frac{1}{3} \cos \theta_1 - \frac{1}{3} \cos \theta_2 - \frac{1}{3} \cos \theta_3 \right)$$

soit :

$$\begin{aligned} \Phi_2(y) &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^3 \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp i y \frac{\alpha}{M} \left( 1 - \frac{1}{3} \cos \theta_1 - \frac{1}{3} \cos \theta_2 - \frac{1}{3} \cos \theta_3 \right) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \\ &= \exp i y \frac{\alpha}{M} J_0^3 \left( \frac{\alpha y}{3M} \right) \end{aligned}$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre zéro. D'où la densité du carré des fréquences :

$$R(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp i y \left[ \frac{\alpha}{M} - u \right] J_0^3 \left( \frac{\alpha y}{3M} \right) dy \quad (97)$$

Fonction caractéristique de Hilbert. On peut, sans restreindre la généralité du problème supposer que  $\omega_{\max} = 1$ .  $g(x)$  est alors nul à l'extérieur du segment  $[-1, +1]$ . Soient  $z$  et  $x$  deux nombres complexes tels que :

$$\mathcal{D}' : |z| > 1 ; \quad \mathcal{D} : -1 \leq x \leq +1 \quad (\text{réel})$$

Le noyau :

$$K(z|x) = \frac{1}{z-x} \quad (98)$$

est analytique dans le domaine  $(\mathcal{D}, \mathcal{D}')$  :

$$K(z|x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{z^{n+1}} \quad (99)$$

La transformée de  $g(x)$  est :

$$\mathcal{H}_0^1(z) = \int_{-1}^{+1} \frac{g(x)}{z-x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(x)}{z-x} \quad (100)$$

et on a :

$$\mathcal{H}_0^1(z) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \text{Tr.} \frac{d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3}{z - \Gamma} \quad (101)$$

$g(x)$  étant paire, on a :

$$\mathcal{G}'_0(z) = \int_0^1 \frac{g(x)}{z-x} dx + \int_0^1 \frac{g(x)}{z+x} dx = 2z \int_0^1 \frac{g(x)}{z^2-x^2} dx$$

$\mathcal{G}'_0(z)$  est impaire ; et en posant :

$$\mathcal{G}'_2(z) = \int_0^\infty \frac{h(u) du}{z-u} = \frac{1}{3\sqrt{2\pi}} \iiint_0^{2\pi} \frac{d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3}{z-C} \quad (102)$$

on a :

$$\mathcal{G}'_1(z) = 2z \mathcal{G}'_2(z^2) \quad (103)$$

qu'on peut écrire :

$$\mathcal{G}'_1(z) dz = \mathcal{G}'_2(w) dw \quad w = z^2 \quad (104)$$

à comparer à :

$$g(x) dx = h(u) du \quad u = x^2$$

La formule (101) définit une fonction analytique de  $z$  dans tout le plan, sauf peut être sur le segment  $[-1, +1]$ . Soient  $\mathcal{C}$  un contour fermé, n'entourant qu'une fois l'origine et contenant le segment  $(-1, +1)$  à l'intérieur, décrit dans le sens positif et  $f(z)$  une fonction analytique de  $z$ , homomorphe sur  $\mathcal{C}$  et dans son intérieur. On a d'après (100) :

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} f(z) \mathcal{G}'_0(z) dz = \int_{-1}^{+1} f(x) g(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) g(x) dx \quad (105)$$

Supposons en particulier que le noyau général  $K(y|x)$ , considéré comme fonction de  $x$  satisfasse à ces conditions. On a :

$$\hat{g}(y) = \int_{-1}^{+1} K(y|x) g(x) dx = \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} K(y|z) \mathcal{G}'_0(z) dz \quad (106)$$

La transformée générale s'exprime donc de façon simple à l'aide de la fonction caractéristique de Hilbert. Ceci montre que cette dernière est la plus importante des fonctions caractéristiques.

Si  $f(z)$  est paire, on a :

$$\langle f \rangle = \int_0^1 f(x) g(x) dx = \frac{1}{4i\pi} \oint_{\mathcal{C}} f(z) \mathcal{G}'_0(z) dz \quad (107)$$

où  $\langle f \rangle$  représente la moyenne de  $f(x)$  sur le spectre.

Relation entre  $P(z)$  et  $\vec{\theta}_0(z)$ . Soit  $P(z)$  le polynôme caractéristique de la matrice  $C$  :

$$P(z) = \det |zI - C| \quad (108)$$

On pose :

$$P(z) \equiv z^m + L_{m-1}(\vec{\theta})z^{m-1} + \dots + L_{m-p}(\vec{\theta})z^{m-p} + \dots + L_0(\vec{\theta}) \quad (109)$$

où  $m=3\sigma$  et où les  $L_p$  sont des polynômes de  $\cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3$ , si on se borne à étudier, ce que nous ferons ici, le cas des réseaux  $3\pi$ . Le polynôme caractéristique de la matrice  $\Gamma$  est évidemment :

$$P_1(z) \equiv P(z^2)$$

On désigne par  $P(z)$  et  $P_1(z)$  les dérivées par rapport à  $z$  de ces deux polynômes. Pour une valeur donnée de  $\vec{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ , on a :

$$\frac{P_1'(z)}{P_1(z)} = \sum_{k=1}^{6\sigma} \frac{1}{z - z_k(\vec{\theta})} \quad (111)$$

où  $z_k(\vec{\theta})$  est la  $k$ -ième racine de  $P_1(z)$  (c'est-à-dire la  $k$ -ième fréquence correspondant au vecteur d'onde  $\vec{\theta}$ ).

Supposons que  $|z| > \omega_{max}$ , chaque fraction élémentaire peut être développée en série entière en  $1/z$ .

On a :

$$\frac{P_1'(z)}{P_1(z)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{z^{n+1}} \left\{ \sum_{k=1}^{6\sigma} [z_k(\vec{\theta})]^n \right\} \quad (112)$$

En multipliant par  $\frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3$  et en intégrant cette relation sur l'espace des phases, le coefficient de  $1/z^{n+1}$  devient :

$$\frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \sum_{k=1}^{6\sigma} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} z_k^n(\vec{\theta}) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = \mu_n^* \quad (113)$$

et l'expression (112) se transforme en :

$$\frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{P_1'(z, \cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3)}{P_1(z, \cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_n^*}{z^{n+1}} \quad (114)$$

$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi}$

Or d'après (99), le second membre de (114) est précisément :

$$\mathcal{F}_0^1(z) = \int_{-1}^{+1} \frac{g(x)}{z-x} dx$$

En posant :

$$\mathcal{F}_1^1(z) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{P_1'(z)}{P_1(z)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (115)$$

nous avons démontré que :

$$\mathcal{F}_1^1(z) = \mathcal{F}_0^1(z) \quad (116)$$

quand  $|z| > w_{\max}$ .  $\mathcal{F}(z)$  et  $\mathcal{F}_0^1(z)$  étant deux fonctions holomorphes en dehors du segment  $(-1, +1)$ , la relation (116) a lieu dans tout le plan complexe, coupé par le segment  $[-1, +1]$ .

La forme de  $\mathcal{F}_1^1(z)$  montre que cette fonction est entièrement définie par les coefficients de force du cristal. Le problème du spectre de vibration d'un réseau est en quelque sorte celui de la résolution de l'équation intégrale :

$$\mathcal{F}_1^1(z) = \int_{-1}^{+1} \frac{g(x)}{z-x} dx \quad (117)$$

où  $\mathcal{F}_1^1(z)$  est une fonction connue et  $g(x)$  la fonction à déterminer.

On a :

$$P_1'(z) = 2z P'(z^2)$$

et d'après (115) :

$$\mathcal{F}_1^1(z) = 2z \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{P'(z^2)}{P(z^2)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$$

Si on pose :

$$\mathcal{F}_1^1(z) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{P(z)}{P(z)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (118)$$

on peut écrire :

$$\mathcal{F}_1^1(z) = 2z \mathcal{F}_1^1(z^2)$$

et en vertu de (116) et (103) :

$$\mathcal{G}'_2(z) = \mathcal{G}'_1(z) \quad (119)$$

analogue de (116).  $\mathcal{G}'_1(z)$  étant une fonction "connue" la densité  $h(u)$  du carré des fréquences satisfait à l'équation intégrale (119) qui s'écrit :

$$\mathcal{G}'_1(z) = \int_0^1 \frac{h(u)}{z-u} du \quad (120)$$

Soit  $f(z)$  une fonction holomorphe à l'intérieur d'un domaine simplement connexe, dont l'intérieur contient le segment  $[-1, +1]$  et sur le contour fermé  $\mathcal{C}$  de ce domaine qui entoure une fois l'origine.  $\mathcal{C}$  étant parcouru dans le sens positif, on a d'après (111)  $6\sigma$  :

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} f(z) \frac{P'_1(z)}{P_1(z)} dz = \sum_{k=1}^6 f[z_k(\vec{\theta})] \quad (121)$$

en multipliant les deux membres par  $\frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3$  et en intégrant sur le volume de l'espace des phases, le second membre devient :

$$\int_{-1}^{+1} f(x) g(x) dx$$

et le premier :

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \mathcal{G}'(z) f(z) dz$$

D'où :

$$\int_{-1}^{+1} f(x) g(x) dx = \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \mathcal{G}'(z) f(z) dz \quad (122)$$

et de même si  $f$  est pair :

$$\langle f \rangle = \int_0^1 f(x) g(x) dx = \frac{1}{4i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \mathcal{G}'(z) f(z) dz \quad (123)$$

Compte tenu de (117) ces expressions sont équivalentes à (105) et (107).

#### Expression de l'énergie interne et de l'énergie libre.

En posant :

$$K(y|x) = \frac{1}{2} h x \operatorname{Coth} \frac{1}{2} \beta h x \quad x = \omega$$

qui est une fonction paire de  $x$ , la formule (3) s'écrit

$$U = 3N \int_0^{\infty} g(x) K(y|x) dx = \frac{3N}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) K(y|x) dx = \frac{3N}{2} \hat{g}$$

et à l'aide de (90) :

$$U = \frac{3N}{2} \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \text{Tr.} \iiint_0^{2\pi} \frac{1}{2} \hbar \Gamma \text{Coth} \frac{1}{2} \beta \hbar \Gamma d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (124)$$

La formule (124) montre que l'énergie interne s'exprime directement à l'aide de la matrice  $\Gamma$ , sans passer par l'intermédiaire du spectre de fréquence. Cette formule est utilisable toutes les fois que  $\Gamma$  est simple.

#### Exemple.

Pour le réseau cubique étudié plus haut :

$$\Gamma : \quad \omega = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{M} \left(1 - \frac{1}{3} \cos \theta_1 - \frac{1}{3} \cos \theta_2 - \frac{1}{3} \cos \theta_3\right)}$$

et un raisonnement simple donne :

$$U = \frac{3N}{(2\pi)^3} \iiint \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{\alpha}{M} \left(1 - \frac{1}{3} \cos \theta_1 - \frac{1}{3} \cos \theta_2 - \frac{1}{3} \cos \theta_3\right)} \text{Coth} \frac{1}{2} \beta \hbar \sqrt{\frac{\alpha}{M} \left(1 - \frac{1}{3} \cos \theta_1 - \frac{1}{3} \cos \theta_2 - \frac{1}{3} \cos \theta_3\right)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (125)$$

Par une transformation convenable, cette relation permet le calcul numérique de  $U$  (26).

Si on pose par ailleurs :

$$K(y|x) = \text{Ln} \left[ 2 \text{Sh} \frac{1}{2} \beta \hbar x \right]$$

qui est réel si  $x > 0$  et imaginaire pur si  $x < 0$ , on peut écrire la formule (4) :

$$F = 3N k T \int_0^{\infty} K(y|x) g(x) dx = 3N k T \text{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} K(y|x) g(x) dx$$

où  $\text{Re}$  représente la partie réelle de l'intégrale, et d'après (90)

$$F = 3N k T \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \text{Re. Tr.} \iiint_0^{2\pi} \text{Ln} \left[ 2 \text{Sh} \frac{1}{2} \beta \hbar \Gamma \right] d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (126)$$

qui possède les mêmes avantages que (124).

Si  $\Gamma$  est compliquée on a avantage à utiliser les formules (122) et (123).

On trouve :

$$U = \frac{3N}{4i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{1}{z} k z \operatorname{Coth} \frac{1}{2} \beta k z \mathcal{G}^p(z) dz \quad (127)$$

où le contour  $\mathcal{C}$  laisse à l'extérieur les points  $z_q = \pm q i \pi / \frac{1}{2} \beta k$  (120)  
De même :

$$F = \operatorname{Re} \left[ \frac{3NkT}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \mathcal{G}^p(z) \operatorname{Ln} \left[ 2 \operatorname{Sh} \frac{1}{2} \beta k z \right] dz \right] \quad (128)$$

où  $\mathcal{C}$  représente le même contour.

On peut déduire de (127) une expression approchée de  $U$  en utilisant le développement de  $\operatorname{Coth} \zeta$ . On a en effet:

$$\operatorname{Coth} \zeta = \frac{1}{\zeta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta}{\zeta^2 + n^2 \pi^2}$$

Il en résulte que si  $f(z)$  est une fonction analytique de  $z$  telle que  $|z f(z)| \rightarrow 0$  quand  $z \rightarrow \infty$ , on a (27) :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(i n \pi) + \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} f(\zeta) \operatorname{Coth} \zeta d\zeta = 0 \quad (129)$$

où  $\mathcal{C}$  est un contour entourant les pôles de  $f(\zeta)$  et laissant à l'extérieur ceux de  $\operatorname{Coth} \zeta$ . De l'expression  $\mathcal{G}^p(z)$  (115), et de  $P_1(z)$  (110) et (102), on déduit que :

$$z \mathcal{G}^p(z) = 2m - \mathcal{G}_3^p(z)$$

avec :

$$\left| \mathcal{G}_3^p(z) \right| < \frac{A}{|z|^2}, \quad \text{pour } z \rightarrow \infty$$

quand  $z \rightarrow \infty$ ,  $\mathcal{G}_3^p$  satisfaisant aux conditions requises pour la validité de (129), on peut écrire (127) sous la forme :

$$U = \frac{3N}{2} \left[ \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{1}{z} k z m \operatorname{Coth} \frac{1}{2} \beta k z dz - \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{1}{z} k \mathcal{G}_3^p(z) \operatorname{Coth} \frac{1}{2} \beta k z dz \right]$$

et en utilisant (129) :

$$U = 3NkT \sum_{q=1}^{\infty} -z_q \mathcal{G}_3^p(z_q) \quad (130)$$

avec :  $\frac{1}{2} \beta k z_q = q i \pi$ ,  $q = 1, 2, 3, \dots, \infty$

la somme figurant au second membre de (130) est positive  
 puisque  $z_1$  est imaginaire pur et  $z_1^{2n}(z)$  est paire en  $z$ .

Remarques sur la transformée (fonct. caract.) de Laplace.

Soient :

$$\mathcal{L}(y) = \int_0^{\infty} e^{-yx} g(x) dx \quad (y > 0) \quad (131)$$

$$\mathcal{L}_1(y) = \int_0^{\infty} e^{-yu} h(u) du \quad (y > 0) \quad (132)$$

On a le théorème suivant : "si  $h(u)$  admet le développement asymptotique ( $u \rightarrow 0$ )

$$h(u) \sim u^{\frac{1}{2}} (A_0 + A_1 u + A_2 u^2 + \dots)$$

$\mathcal{L}_1(y)$  admet alors le développement asymptotique ( $y \rightarrow \infty$ ):

$$\mathcal{L}_1(y) \sim y^{-1/2} [A_0 \Gamma(3/2)/y + A_1 \Gamma(5/2)/y^2 + \dots + A_n \Gamma(n+3/2)/y^{n+1} + \dots]$$

On peut appliquer le théorème pour trouver le développement en série de  $g(x)$  (asymptotique quand  $x \rightarrow 0$ ), valable au voisinage de l'origine, ce qui complète la méthode d'inversion de Montroll qui est précisément mauvaise au voisinage de l'origine. En effet soit :

$$g(x) \sim a_1 x^2 + a_2 x^4 + a_3 x^6 + \dots + a_n x^{2n} + \dots \quad (133)$$

le développement de  $g(x)$  quand  $x \rightarrow 0$ . On a :

$$h(u) = \frac{1}{2} \frac{g(x)}{x} = \frac{1}{2} u^{1/2} [a_1 + a_2 u + \dots + a_n u^{n-1} + \dots]$$

D'où :

$$\mathcal{L}_1(y) = \frac{1}{2} y^{-1/2} \left[ \frac{a_1 \Gamma(\frac{3}{2})}{y} + \frac{a_2 \Gamma(\frac{5}{2})}{y^2} + \dots + \frac{a_n \Gamma(n+\frac{1}{2})}{y^n} + \dots \right] \quad (134)$$

Or :

$$\mathcal{L}_1(y) = \frac{1}{30} \left( \frac{1}{2\pi} \right)^3 \iiint_0^{2\pi} \text{Tr. } e^{-yC} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (135)$$

Il suffit donc de connaître le développement asymptotique de l'intégrale (135) en  $1/y$  pour déterminer terme à terme les coefficients  $a_1, a_2, \dots$ .

Application au réseau cubique déjà envisagé. La matrice est de dimension 1 :

$$C: \frac{a}{3m} (3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3) \quad (3\sigma=1)$$

La formule (135) s'écrit :

$$\mathcal{L}_1(y) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^3 \iiint_0^\pi e^{-\frac{ay}{3m}(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = e^{-3y} [I_0(y')]^3, \quad y' = \frac{ay}{3m}$$

où  $y' = \frac{ay}{3m}$  et  $I_0(y)$  est la fonction de Bessel modifiée (28), qui admet le développement asymptotique :

$$I_0(y) \sim \frac{e^y}{(2\pi y)^{1/2}} \left[ 1 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{[(2r-1)!]^2}{r! 8^r y^r} \right]$$

Soit :

$$\mathcal{L}_1(y) \sim (2\pi y')^{-3/2} \left[ 1 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{[(2r-1)!]^2}{r! 8^r y'^r} \right]^3$$

qui comparé à (134) donne :

$$a_1 = \frac{4\sqrt{3} m^{3/2}}{\pi^2 \sqrt{2} a^{3/2}} \quad a_2 = \frac{9\sqrt{3} m^{5/2}}{5\pi^2 \sqrt{2} a^{5/2}}$$

$$a_3 = \frac{513\sqrt{3} m^{7/2}}{140\pi^2 \sqrt{2} a^{7/2}} \quad a_4 = \frac{24.543\sqrt{3} m^{9/2}}{5.040\pi^2 \sqrt{2} a^{9/2}}$$

$$g(x) = a_1 x^2 + a_2 x^4 + a_3 x^6 + a_4 x^8 + \dots$$

La connaissance du développement asymptotique de  $g(x)$  pour  $x \rightarrow 0$  permet de trouver un développement asymptotique de l'énergie interne  $U$  quand la température  $T$  tend vers zéro, grâce au théorème suivant :

"Si

$$g(x) \sim \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^{2n} \quad (x \rightarrow 0)$$

alors :

$$U - U_0 = 3NkT \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2\pi kT}{h}\right)^{2n+1} B_{n+1} a_n \quad (T \rightarrow 0) \quad (136)$$

où  $B_n$  est le  $n$ -ième nombre de Bernoulli,  $U_0$  l'énergie

de zéro

interne du réseau ; les séries étant seulement asymptotique.

Pour clore ce paragraphe, on doit remarquer que  $\mathcal{L}_1(y)$  est une fonction entière, puisque en développant l'exponentielle de (135) et en tenant compte de (75) , on a :

$$\mathcal{L}_1(y) = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{y^s}{s!} \mu_{2s}$$

et :

$$\mu_{2s} \leq M \frac{(\omega_{\max})^{2s+1}}{2s+1}$$

Pour trouver le comportement exact de  $g(x)$  au voisinage de  $x=0$  , il faut d'après ce qui précède connaître le comportement asymptotique pour  $y \rightarrow \infty$  de la fonction  $\mathcal{L}_1(y)$  entière ce qui, en principe, exige la connaissance de tous les moments  $\mu_{2s}$  . Ceci explique pourquoi la méthode d'inversion de Montroll (chap. 3) est impuissante à fournir une valeur exacte de  $g(x)$  au voisinage de l'origine.

CHAPITRE VII

UNE METHODE de CALCUL des MOMENTS

D'après (99) et (100), on a, pour  $|z| > 1$  :

$$G_0^f(z) = \frac{\mu_0^*}{z} + \frac{\mu_1^*}{z^2} + \dots + \frac{\mu_n^*}{z^{n+1}} + \dots \quad |z| > 1 \quad (137)$$

Compte tenu des relations :

$$\mu_{2n+1}^* = 0 \quad \mu_{2n}^* = 2\mu_{2n}$$

on a :

$$G_0^f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_{2n}^*}{z^{2n+1}}$$

et en vertu de (103) :

$$G_1^f(z^2) = \frac{1}{2z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_{2n}^*}{z^{2n+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_{2n}}{(z^2)^{n+1}} ; \quad G_1^f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_{2n}}{z^{n+1}} ; \quad |z| > 1 \quad (138)$$

(137) et (138) montrent que les moments sont les coefficients des développements en série de  $G_0^f$  et  $G_1^f$  en  $1/z$ , qui convergent quand  $|z|$  est supérieur à la fréquence maximum ici supposée égale à 1. On peut obtenir ces développements grâce aux relations (115) et (116) d'une part, et (118) et (119) d'autre part. En effet, considérons l'expression (118) :

$$G_1^f(z) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{P'(z)}{P(z)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (118)$$

On définit les polynômes  $G, H, P$  de la variable  $w = z^{-1}$

par :

$$P(z) \equiv z^m G\left(\frac{1}{z}\right) \quad G(w) = 1 + L_{m-1} w + L_{m-2} w^2 + \dots + L_0 w^m = 1 + P(w) \quad (139)$$

$$P'(z) \equiv z^{m-1} H\left(\frac{1}{z}\right) \quad H(w) = m + (m-1)L_{m-1} w + \dots + L_1 w^{m-1} \quad (140)$$

On a :

$$G_1^f(z) = \frac{1}{z} \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{H(w)}{G(w)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$$

Soit  $F(w)$  la fonction définie par :

$$F(w) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{H(w)}{G(w)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (141)$$

On a :

$$F(w) = z \mathcal{D}_1^3(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_{2n}}{2^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \mu_{2n} w^n \quad |w| < 1 \quad (142)$$

L'expression :

$$\frac{H(w)}{G(w)} = \frac{H(w)}{1+f(w)}$$

peut se développer suivant :

$$\frac{H(w)}{G(w)} = H(w) [1 - f(w) + f^2(w) + \dots + (-1)^n f^n(w) + \dots] \quad (143)$$

qui converge au voisinage de l'origine. On a, en effet, en supposant  $|w| < 1$  :

$$|f(w)| \leq |w| \cdot |L_{m-1} + L_{m-2} w + \dots + L_0 w^{m-1}| \leq |w| \cdot \{|L_{m-1}| + |L_{m-2}| + \dots + |L_0|\}$$

La quantité entre crochet est bornée puisque c'est une expression trigonométrique en  $\cos \theta$  et  $\sin \theta$ , par un certain nombre  $M$ , quelque soit  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  :

$$|L_{m-1}| + |L_{m-2}| + \dots + |L_0| \leq M \quad \text{quelques soient } \theta_1, \theta_2, \theta_3$$

et :

$$|f(w)| \leq |w| \cdot M, \quad \text{quelques soient } \theta_1, \theta_2, \theta_3.$$

quelques soient  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ . Si on choisit  $|w| < \rho$  avec  $M\rho < 1$  le développement (143) converge absolument et uniformément par rapport aux  $\theta_k$  ; on peut donc l'intégrer par rapport à ces variables :

$$F(w) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{H(w)}{G(w)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(w) \quad (144)$$

où :

$$F_n(w) = \frac{(-1)^n}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} H(w) f^n(w) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (145)$$

Le calcul de (145) ne présente aucune difficulté de principe

puisque'il s'agit d'intégrer un polynôme trigonométrique en  $\cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3$ . Le terme de plus bas degré de  $F_n(w)$  est un terme en  $W^n$ ; dans ces conditions la somme des  $n$  premiers termes de (144), soit :

$$F^{(n)}(w) = \sum_{p=0}^n F_p(w)$$

permet, en vertu de (142), de calculer les  $n$  premiers moments pairs :

$$\mu_0, \mu_2, \mu_4, \dots, \mu_{2n}$$

Cette méthode a l'avantage, sur la méthode de Montroll, de ne nécessiter que l'évaluation de la puissance  $n$ -ième du polynôme  $f(w)$  et non celle de la puissance  $n$ -ième d'une matrice.

## CHAPITRE VIII

## METHODE des FONCTIONS CONJUGUEES D'HILBERT

Rappel concernant la théorie des conjuguées d'Hilbert

(29). Soit  $\Psi(z)$  une fonction de  $z$  complexe, telle que :

a)  $|\Psi| < \frac{A}{|z|}$  quand  $z \rightarrow \infty$

b)  $\Psi(z)$  n'a aucune singularité dans le demi-plan supérieur.

On pose :

$$\Psi(z) = u(x, y) + i v(x, y) \quad z = x + iy \quad (146)$$

On a :

$$(\xi \text{ réel}) \begin{cases} u(\xi, 0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v(x, 0)}{x - \xi} dx & (147 a) \\ v(\xi, 0) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u(x, 0)}{x - \xi} dx & (147 b) \end{cases}$$

$u(\xi, 0)$  et  $v(\xi, 0)$  sont des conjuguées d'Hilbert. Soit  $\zeta = \xi + i\eta$  un point du demi-plan supérieur ( $\eta = \text{Im } \zeta > 0$ ). On a :

$$u(\xi, \eta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x - \xi}{(x - \xi)^2 + \eta^2} v(x, 0) dx \quad (148 a)$$

$$v(\xi, \eta) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x - \xi}{(x - \xi)^2 + \eta^2} u(x, 0) dx \quad (148 b)$$

et :

$$u(\xi, \eta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta}{(x - \xi)^2 + \eta^2} u(x, 0) dx \quad (149 a)$$

$$v(\xi, \eta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta}{(x - \xi)^2 + \eta^2} v(x, 0) dx \quad (149 b)$$

Enfin, si on considère la fonction :

$$\Psi_{-1}(\zeta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v(x,0)}{x-\zeta} dx \quad (150)$$

où  $\zeta = \xi + i\eta$  est un point du demi-plan supérieur, on peut démontrer qu'en vertu de (148a) et (149b), on a :

$$\Psi_{-1}(\zeta) = \Psi(\zeta) \quad (151)$$

c'est à dire :

$$\Psi(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v(x,0)}{x-z} dx \quad (152)$$

Solution de l'équation intégrale (117). L'équation (152) est à comparer à l'équation (117) ;

$$\mathcal{F}'(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(x)}{z-x} dx \quad (117)$$

La fonction  $\mathcal{F}'(z)$  satisfait aux deux conditions a) et b) du paragraphe précédent. En effet, quand  $z \rightarrow \infty$ , on peut trouver un nombre  $A$  indépendant des  $\theta_k$ , tel que :

$$\left| \frac{\mathcal{P}'_1(z)}{\mathcal{P}_1(z)} \right| < \frac{A}{|z|} \quad \text{si } |z| > |z_0|$$

soit :

$$|\mathcal{F}'(z)| < \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{A d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3}{|z|} = \frac{A}{3\sigma} \frac{1}{|z|}$$

D'autre part,  $\mathcal{F}'(z)$  est analytique en  $z$  si  $\text{Im } z > 0$ . On peut donc poser :

$$\Psi(z) = \mathcal{F}'(z)$$

La solution de (117) est alors :

$$g(x) = -\frac{1}{\pi} v(x,0) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } \mathcal{F}'(x+i0)$$

En définitive, la solution de l'équation intégrale (117) s'écrit

$$g(x) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathcal{F}'(x+i0) \quad (153)$$

avec :

$$\mathcal{F}'(z) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{P_1'(z)}{P_1(z)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$$

En principe, la fonction  $\mathcal{F}'(z)$  est connue, puisque les polynômes  $P_1(z)$  et  $P_1'(z)$  le sont ; la formule (153) contient donc la solution générale du problème du spectre de fréquence d'un réseau cristallin.

En particulier, on voit sur la formule (153) que :  
 "  $g$  et  $\mathcal{F}'$  ont les mêmes points singuliers et se comportent de la même façon au voisinage de ces points". Cette relation sera précisée au chapitre 9.

Utilisation d'une propriété remarquable des fonctions de Legendre (30). Soit  $P_n(x)$  et  $Q_n(z)$  le  $n$ -ième polynôme de Legendre et la  $n$ -ième fonction de Legendre de seconde espèce; pour cette dernière, l'argument  $z$  est astreint à être différent de tout nombre du segment  $[-1, +1]$ . Les fonctions de Legendre satisfont à une formule due à Neumann :

$$Q_n(z) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{P_n(x)}{z-x} dx \quad (154)$$

Si on suppose que :

$$g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(x) \quad (155)$$

Les coefficients  $a_n$  sont entièrement déterminés par la relation

$$\mathcal{F}'(z) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n Q_n(z) \quad (156)$$

En effet, de (154) on tire :

$$\frac{2m+1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} P_m(z) Q_n(z) dz = \begin{cases} 0 & \text{si } m \neq n \\ 1 & \text{si } m = n \end{cases} \quad (157)$$

Soit :

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \mathcal{F}'(z) P_n(z) dz = \frac{z}{2n+1} a_n \quad (158)$$

Pratiquement le calcul des  $a_n$  s'effectue en comparant le développement de  $\mathcal{F}'(z)$  en  $1/z$  qui converge quand  $|z| > 1$  avec celui du second membre de (156), compte-tenu du développement des fonctions de Legendre de seconde espèce :

$$Q_n(z) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(n+1)}{2^{n+1} \Gamma(n+3/2)} \frac{1}{z^{n+2}} F\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}n + 1; n + \frac{3}{2}, \frac{1}{z^2}\right) \quad (154)$$

où  $F$  est la série hypergéométrique de Gauss.

La formule (154) permet de préciser comment se comporte  $\mathcal{F}'(z)$  quand  $z \rightarrow x + i0$  ( $-1 < x < +1$ ). En effet, on sait que :

$$Q_n(z) = \frac{1}{2} P_n(z) \operatorname{Ln} \frac{z+1}{z-1} - W_{n-1}(z) \quad (160)$$

où  $W_{n-1}(z)$  est un polynôme en  $z$  :

$$W_{n-1}(z) = \sum_{m=1}^n \frac{1}{m} P_{m-1}(z) P_{n-m}(z)$$

Quand  $z$  du demi-plan supérieur, tend vers un point de l'axe réel compris entre  $-1$  et  $+1$ , le logarithme de la formule (160) tend vers :

$$\operatorname{Ln} \frac{z+1}{z-1} \rightarrow \operatorname{Ln} \frac{1+x}{1-x} - i\pi \quad -1 < x < +1$$

$P_n(z)$  et  $W_{n-1}(z)$  étant des polynômes, tendent respectivement vers  $P_n(x)$  et  $W_{n-1}(x)$ . On peut donc écrire :

$$\lim_{z \rightarrow x+i0} Q_n(z) = \left\{ \frac{1}{2} P_n(x) \operatorname{Ln} \frac{1+x}{1-x} - W_{n-1}(x) \right\} - \frac{1}{2} i\pi P_n(x) \quad (161)$$

Soit, en posant par définition :

$$\tilde{Q}_n(x) = \frac{1}{2} P_n(x) \operatorname{Ln} \frac{1+x}{1-x} - W_{n-1}(x) \quad -1 < x < +1, \quad (162)$$

$$\lim_{z \rightarrow x+i0} Q_n(z) = \tilde{Q}_n(x) \mp \frac{1}{2} i\pi P_n(x) \quad (163)$$

D'après (166),  $F_1(w)$  est une fonction paire de  $w$ ;  $g(x)$  étant paire en  $x$ , on peut écrire :

$$F_1(y) = \int_{-1}^{+1} \frac{g(x)}{1-x^2y^2} dx \quad (168)$$

Il existe une suite de fonctions paires et orthonormées  $S_n(x)$  telles que :

$$\int_{-1}^{+1} \frac{S_n(x)}{1-x^2y^2} dx = \lambda_n S'_n(y) \quad (169)$$

En effet,  $|xy|$  étant inférieur à 1, on peut trouver des coefficients  $D_{m,n}$  tels que :

$$[1-x^2y^2]^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^{2n} y^{2n} = \sum_{m,n=0}^{\infty} D_{m,n} P_{2m}(x) P_{2n}(y) \quad (170)$$

Si on pose d'autre part :

$$S'_n(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \delta_{nm} P_{2m}(x) \quad (n=0,1,2,\dots,\infty)$$

l'équation (169) s'écrit :

$$\sum_m \delta_{n,m} D_{m,p} = \lambda_n \delta_{m,p}$$

soit en notation vectorielle :

$$D \vec{S}_n = \lambda_n \vec{S}_n \quad (171)$$

où  $\vec{S}_n$  a pour composantes  $S_{n,m}$ ,  $m=0,1,2,\dots,\infty$  et  $D$  est la matrice d'éléments  $D_{m,n}$ . L'équation (171) montre que les  $\vec{S}_n$  sont les vecteurs propres et les  $\lambda_n$  les valeurs propres de  $D$ , ce qui détermine entièrement le système de fonctions  $S'_n(x)$  et les constantes  $\lambda_n$ ; d'autre part,  $D$  étant une matrice symétrique (d'après (170)  $D_{m,n} = D_{n,m}$ ), les  $\lambda_n$  sont tous réels et les vecteurs propres orthogonaux entre eux. Il en résulte que :

$$\int_{-1}^{+1} S'_m(x) S'_p(x) dx = 0 \quad \text{si } m \neq p \quad (172)$$

Enfin, on peut normer les  $S'_n$  de façon que :

$$\int_{-1}^{+1} [S'_n(x)]^2 dx = 1 \quad (173)$$

Ceci étant posé, si on développe  $F_1(y)$  et  $g(x)$  en série de fonctions  $S_n$  :

$$F_1(y) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n S_n(y) \quad (174)$$

$$g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n S_n(x) \quad (175)$$

Les coefficients sont liés simplement par la relation :

$$b_n = \lambda_n a_n \quad (176)$$

qui permet de calculer  $a_n$ , connaissant  $b_n$  donnés par :

$$b_n = \int_{-1}^{+1} F_1(y) S_n'(y) dy$$

## CHAPITRE IX

## ETUDE des POINTS SINGULIERS. QUESTION RELATIVE

à la nature de la FONCTION  $\mathcal{F}(z)$ .

Localisation des points critiques. La fonction  $\mathcal{F}(z)$  définie par l'équation (115) :

$$\mathcal{F}(z) = \frac{1}{3\sigma} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{P_1(z)}{P_1'(z)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (115)$$

est analytique en  $z$  est situé en dehors du segment  $[-1, +1]$ , puisque dans ce cas  $P_1(z)$  ne s'annule pour aucune valeur des  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ . Quand  $z$  est sur le segment  $[-1, +1]$ ,  $P_1(z)$  s'annule, pour une valeur donnée de  $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$  aux racines  $z_k(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$  de  $P_1$ . Quand  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  varient les racines se déplacent ; en général  $\Delta z_k$  est du premier ordre en  $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \Delta\theta_3$ , sauf aux points où les  $z_k$  sont stationnaires par rapport aux  $\theta_k$  en ces points il y a accumulation des zéros de  $P_1$  et  $\mathcal{F}(z)$  y est singulière. Ces points seront appelés points critiques de  $\mathcal{F}(z)$  ; ils sont donnés par :

$$P_1(z_k) = 0 \quad \frac{\partial z_k}{\partial \theta_1} = \frac{\partial z_k}{\partial \theta_2} = \frac{\partial z_k}{\partial \theta_3} = 0$$

ce qui équivaut à :

$$P_1(z_k) = \frac{\partial P_1}{\partial \theta_1} = \frac{\partial P_1}{\partial \theta_2} = \frac{\partial P_1}{\partial \theta_3} = 0 \quad (177)$$

Quand on se borne à étudier les réseaux  $3\pi$ ,  $P_1$  est un polynôme par rapport aux variables  $c_k = \cos \theta_k$  ; dans ce cas la localisation des points critiques est plus aisée, puisque le système (177) s'écrit :

$$P_1(z_k, c_1, c_2, c_3) = \sin \theta_1 \cdot \frac{\partial P_1}{\partial c_1} = \sin \theta_2 \cdot \frac{\partial P_1}{\partial c_2} = \sin \theta_3 \cdot \frac{\partial P_1}{\partial c_3} = 0$$

On a alors à étudier un système purement algébrique. Une telle étude à été faite par Rosenstock (31) pour les réseaux cubiques avec interaction entre premiers et seconds voisins.

Les équations (177) sont identiques aux équations (83) qui définissent les points critiques dans la théorie de van Hove.

Comportement de  $\mathcal{F}^1(z)$  au voisinage d'un point critique.

Soit  $(z_c, \theta_{1c}, \theta_{2c}, \theta_{3c})$  un système de valeurs, solution de (177), définissant un certain point critique c. On pose :

$$\begin{aligned} \zeta &= z - z_c \\ \vec{\varphi} &= \vec{\theta} - \vec{\theta}_c \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 - \theta_{1c} \\ \theta_2 - \theta_{2c} \\ \theta_3 - \theta_{3c} \end{array} \right. \quad (178)$$

Au voisinage du point critique  $P_1$  et  $\frac{\partial P_1}{\partial z}$  possèdent un développement de Taylor :

$$\begin{aligned} P_1(z) &= \zeta \left( \frac{\partial P_1}{\partial z} \right)_c + \frac{1}{2} \zeta^2 \left( \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} \right)_c + \zeta L(\vec{\varphi}) + Q(\vec{\varphi}) + \dots \\ \frac{\partial P_1(z)}{\partial z} &= \left( \frac{\partial P_1}{\partial z} \right)_c + \zeta \left( \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} \right)_c + L_1(\vec{\varphi}) + \zeta L_2(\vec{\varphi}) + Q_1(\vec{\varphi}) + \dots \end{aligned}$$

où  $L, L_1, L_2$  sont des formes linéaires et  $Q, Q_1$  des formes quadratiques du vecteur  $\vec{\varphi}$ . On suppose qu'au voisinage du point critique étudié :

$$A = \left( \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} \right)_c \neq 0 \quad (179)$$

c'est à dire que ce n'est pas le point de contact de deux branches. On pose :

$$B = \left( \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} \right)_c$$

A un coefficient près  $\mathcal{F}^1(z)$  s'écrit :

$$\mathcal{F}^1(z) = \iiint_{\mathcal{D}} \frac{A + B\zeta + L_1 + \zeta L_2 + Q_1 + \dots}{A\zeta + 1/2 B\zeta^2 + \zeta L + Q + \dots} d\vec{\varphi}$$

On choisit  $\zeta$  suffisamment petit pour que :

$$|\zeta| \ll \frac{A}{B} \quad (180)$$

ce qui est possible puisque  $A \neq 0$ . On a :

$$\mathcal{F}^1 \sim \iiint \frac{A+B\zeta+L_1+\zeta L_2+Q_1}{\zeta(A+L)+Q+\dots} d\vec{\varphi} = \iiint \frac{(A+L)^{-1}[A+B\zeta+L_1+\zeta L_2+Q_1]}{\zeta + Q(A+L)^{-1}} d\vec{\varphi}$$

On choisit le domaine d'intégration  $\mathcal{D}$  au voisinage de  $c$  suffisamment petit pour que :

$$L(\vec{\varphi}) \ll A$$

Dans ces conditions  $(A+L)^{-1}$  peut se développer suivant :

$$(A+L)^{-1} = A^{-1} (1 - LA^{-1} + L^2 A^{-2} + \dots)$$

En se limitant aux termes du second ordre en  $\vec{\varphi}$ , on a :

$$\mathcal{F}^1 = \iiint_{\mathcal{D}} \frac{1 + \frac{B}{A}\zeta + L_3 + Q_2}{\zeta + A^{-1}Q(\vec{\varphi})} d\vec{\varphi}$$

A cause de (180) :

$$\frac{B}{A}\zeta \sim 0$$

Il reste donc :

$$\mathcal{F}^1 = \mathcal{F}^{(1)} + \mathcal{F}^{(2)} + \mathcal{F}^{(3)}$$

où :

$$\mathcal{F}^{(1)} = \iiint \frac{d\vec{\varphi}}{\zeta + A^{-1}Q(\vec{\varphi})} ; \quad \mathcal{F}^{(2)} = \iiint \frac{L_3(\vec{\varphi}) d\vec{\varphi}}{\zeta + A^{-1}Q(\vec{\varphi})} ; \quad \mathcal{F}^{(3)} = \iiint \frac{Q_2(\vec{\varphi}) d\vec{\varphi}}{\zeta + A^{-1}Q(\vec{\varphi})}$$

Si on choisit un domaine d'intégration symétrique par rapport à l'origine:  $\mathcal{F}^{(2)} = 0$ . D'autre part,  $\mathcal{F}^{(3)}$  ne contribue pas à la singularité ; en effet, si on y fait  $\zeta = 0$ , on obtient une intégrale finie ; pour  $\zeta \neq 0$  c'est une fonction continue et analytique de  $\zeta$ . En définitive le comportement de  $\mathcal{F}^1(z)$  au point  $c$  est décrit par l'expression :

$$\mathcal{F}^{(1)} = \iiint_{\mathcal{D}} \frac{d\vec{\varphi}}{\zeta + A^{-1}Q(\vec{\varphi})} \quad (182)$$

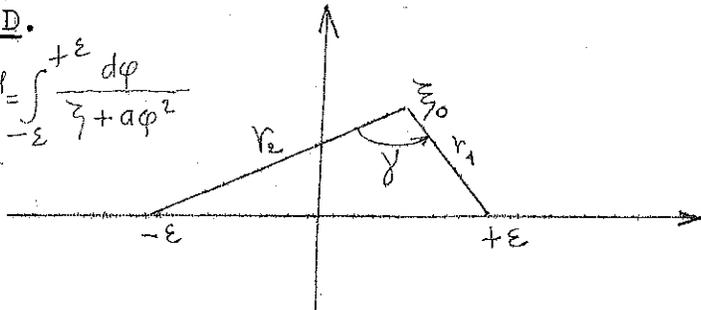
Il est essentiel de remarquer que  $\zeta$  est complexe, (182) n'étant pas définie de façon unique si  $\zeta$  est réel. Enfin un changement d'axe permet de ramener  $A^{-1}Q(\vec{\varphi})$  à la forme diagonale :

$$a \sum_{\alpha=1}^l \varepsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}^2 \quad \varepsilon_{\alpha} = \pm 1 \quad a > 0 \quad (183)$$

L'étude de l'intégrale (182) pour une deux et trois dimensions donne les résultats suivants :

Réseau 1D.

cas M 
$$G^1 = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{d\varphi}{\zeta + a\varphi^2}$$



On pose  $\zeta = -a\xi_0^2$ ,  $\text{Im} \zeta_0 > 0$  . On trouve

$$G^1 = \frac{1}{a\xi_0} \left[ \text{Ln} \frac{r_1}{r_2} + i\gamma \right]$$

où  $\text{Ln}$  représente la détermination réelle et où  $r_1, r_2, \gamma$  sont des fonctions de  $\zeta_0$  définies par la figure.

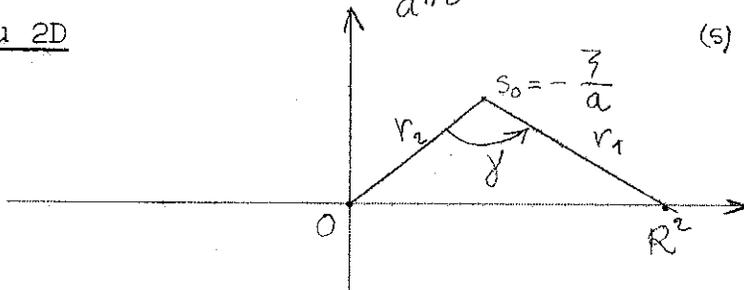
Quand  $\zeta$  tend vers zéro  $r_1/r_2$  tend vers 1 et  $\gamma \rightarrow \pi$ . On peut écrire :

$$G^1 = \frac{\pi}{a^{1/2}} \zeta^{-1/2} \quad (185)$$

cas m : de la même façon on trouve :

$$G^1 = \frac{i\pi}{a^{1/2}} \zeta^{-1/2} \quad (186)$$

Réseau 2D



Cas M.

$$g^p = \iint_{\mathcal{D}} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2}{z + a(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}$$

On choisit pour  $\mathcal{D}$  le cercle :

$$\varphi_1 = p \cos \theta \quad \varphi_2 = p \sin \theta \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi \quad 0 \leq p \leq R$$

on trouve :

$$g^p(z) = \frac{\pi}{a} \left[ \text{Ln} \frac{r_1}{r_2} + i\gamma \right]$$

où  $\text{Ln}$  représente la détermination réelle et  $r_1, r_2, \gamma$  sont définis dans la figure, avec :

$$s_0 = -\frac{z}{a}$$

Quand  $z$  tend vers zéro  $r_2 \sim \left| \frac{z}{a} \right|$ ,  $r_1 \sim R^2$  et :

$$\gamma \rightarrow \begin{cases} +\pi & \text{si } \text{Re } z < 0 \\ 0 & \text{si } \text{Re } z > 0 \end{cases}$$

Soit :

$$g^p = \frac{\pi}{a} \left[ \text{Ln} R^2 \left| \frac{a}{z} \right| + i\pi \right] \quad \text{si } \text{Re } z < 0 \quad (187)$$

$$g^p = \frac{\pi}{a} \left[ \text{Ln} R^2 \left| \frac{a}{z} \right| \right] \quad \text{si } \text{Re } z > 0$$

Cas m. On trouve de même :

$$g^p = \frac{\pi}{a} \left[ \text{Ln} R^2 \left| \frac{a}{z} \right| \right] \quad \text{si } \text{Re } z < 0 \quad (188)$$

$$g^p = \frac{\pi}{a} \left[ \text{Ln} R^2 \left| \frac{a}{z} \right| + i\pi \right] \quad \text{si } \text{Re } z > 0$$

Cas S. On a :

$$g^p = \iint_{\mathcal{D}} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2}{z + a(\varphi_1^2 - \varphi_2^2)}$$

On choisit pour  $\mathcal{D}$  le cercle précédent. On trouve :

$$g^p(z) = \frac{i\pi}{a} \text{Ln} \left[ -i \frac{R^2 a}{z} + \sqrt{1 - \left( \frac{R^2 a}{z} \right)^2} \right] \quad (189)$$

Quand  $z$  tend vers zéro :

$$g^p = -\frac{i\pi}{a} \text{Ln } z \quad (190)$$

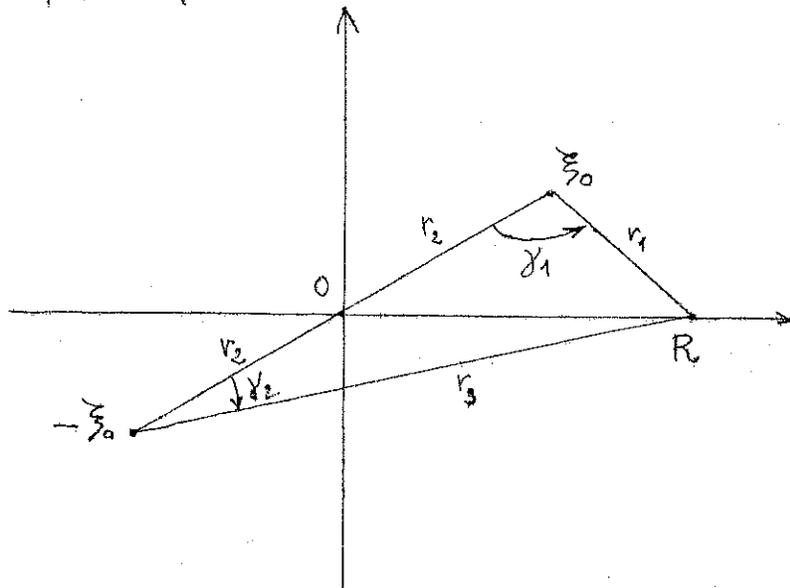
Réseau 3D.

Cas M. On a :

$$\mathcal{G}^1 = \iiint_{\mathcal{D}} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{z + a(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2)}$$

 $\mathcal{D}$  est la sphère :

$$\varphi_1 = \rho \sin\theta \cos\varphi, \quad \varphi_2 = \rho \sin\theta \sin\varphi, \quad \varphi_3 = \rho \cos\theta; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \quad 0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq \rho \leq R$$



Si :

$$z_0^i = -\frac{z}{a}, \quad \text{Im } z_0 > 0,$$

on a :

$$\mathcal{G}^1 = \frac{4\pi R}{a} - \frac{4\pi z}{a} \frac{1}{2a z_0} \left[ \text{Ln} \frac{r_1}{r_3} + i(\gamma_1 - \gamma_2) \right] \quad (191)$$

Quand  $z$  tend vers zéro  $r_1/r_3$  tend vers 1 et  $\gamma_1 - \gamma_2$   
 vers  $+\pi$  et :

$$\mathcal{G}^1 = \frac{4\pi R}{a} - \pi \frac{2\pi z^{1/2}}{a^{3/2}} \quad (192)$$

Cas m. On trouve de même :

$$g^p = -\frac{4\pi R}{a} + i\pi \frac{2\pi \zeta^{1/2}}{a^{3/2}} \quad (193)$$

Cas S<sub>1</sub>. On a :

$$g^p = \iiint_{\mathcal{D}} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{\zeta + a(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 - \varphi_3^2)}$$

On choisit pour  $\mathcal{D}$  le domaine cylindrique :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= r \cos \varphi & \varphi_2 &= r \sin \varphi & \varphi_3 &= z \\ 0 \leq \varphi &\leq 2\pi & 0 \leq r &\leq R & -T \leq z &\leq +T \end{aligned}$$

Quand  $\zeta$  tend vers zéro on a :

$$g^p = \frac{\pi}{a} \left[ 2T \operatorname{Ln}(R^2 - T^2) - 4T \operatorname{Ln} T - 2i\pi T + 2i\pi \sqrt{\frac{\zeta}{a}} \right] \quad (194)$$

Cas S<sub>2</sub>. On trouve de même :

$$g^p = \frac{\pi}{a} \left[ 2T \operatorname{Ln}(R^2 - T^2) - 4T \operatorname{Ln} T - 2i\pi T + 2\pi \sqrt{\frac{\zeta}{a}} \right] \quad (195)$$

En rétablissant la variable  $z$ , on peut résumer les formules précédentes dans le tableau T1, où  $\psi(z)$  représente une fonction holomorphe de  $z$  au voisinage du point critique et  $K$  une constante.

Comportement de  $g(x)$  au voisinage d'un point critique.

On le déduit immédiatement du tableau T1, grâce à la relation fondamentale (153) :

$$g(x) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} g^p(x+i0)$$

On retrouve alors exactement les résultats du chapitre IV, formules (85). A titre d'exemple, considérons le réseau 2D.

Cas M. On a :

$$4\pi^2 g(x) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \psi(z) + \frac{\pi}{a} \left[ \operatorname{Ln} \left( R^2 + \frac{z-z_c}{a} \right) - \operatorname{Ln} \frac{z-z_c}{a} \right] \right\}$$

Dimension du Réseau (l)	Nature du point critique	$(2\pi)^l \mathcal{F}^l(z)$
1D	M m	$\psi(z) + \pi \sqrt{a(z-z_c)}$ $\psi(z) + \pi \sqrt{a(z_c-z)}$
2D	M m S	$\psi(z) + \frac{\pi}{a} \left[ \operatorname{Ln} \left( R^2 + \frac{z-z_c}{a} \right) - \operatorname{Ln} \frac{z-z_c}{a} \right]$ $\psi(z) - \frac{\pi}{a} \left[ \operatorname{Ln} \left( R^2 + \frac{z_c-z}{a} \right) - \operatorname{Ln} \frac{z_c-z}{a} \right]$ $\psi(z) + \frac{i\pi}{a} \left[ \operatorname{Ln} (z-z_c) + \operatorname{Ln} \left\{ -iR^2 a + (z-z_c)^2 R^2 a \right\} \right]$
3D	M m S <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	$\psi(z) + \frac{4\pi R}{a} - \frac{2\pi}{a^{3/2}} (z-z_c)^{1/2}$ $\psi(z) - \frac{4\pi R}{a} + \frac{2\pi}{a^{3/2}} (z_c-z)^{1/2}$ $\psi(z) + \frac{\pi}{a} \left[ K + 2i\pi a^{-1/2} (z-z_c)^{1/2} \right]$ $\psi(z) - \frac{\pi}{a} \left[ K + 2\pi a^{-1/2} (z-z_c)^{1/2} \right]$

- TABLEAU T1.-

a) quand  $z$  tend vers l'axe réel à droite de  $z_c$  soit  $x > z_c$ , le second logarithme est réel et ne contribue pas à  $g(x)$ ; d'autre part,  $-\frac{1}{\pi} \text{Im} \psi(z)$  tend vers une constante  $C$  :

$$4\pi^2 g(x) \sim C \quad x > z_c$$

b) quand  $z$  tend vers l'axe réel à gauche de  $z_c$  soit  $x < z_c$ , le second logarithme tend vers :

$$i\pi + \text{Ln} \left| \frac{z - z_c}{a} \right|$$

et :

$$4\pi^2 g(x) \sim C + \frac{\pi}{a}$$

Cas m. Conclusions inversées.

Cas S.

$$4\pi^2 g(x) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \psi(z) + \frac{i\pi}{a} \left[ \text{Ln}(z - z_c) + \text{Ln}(-iR^2 a + \sqrt{(z - z_c)^2 - R^4 a^2}) \right] \right\}$$

Quand  $z$  tend vers  $z_c$  de façon quelconque :

$$\begin{aligned} \text{Re Ln}(z - z_c) &= \text{Ln}|z - z_c| \rightarrow \text{Ln}|x - z_c| \\ \text{Re Ln}(-iR^2 a + \sqrt{(z - z_c)^2 - R^4 a^2}) &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

d'où :

$$4\pi^2 g(x) = C - \frac{1}{a} \text{Ln}|x - z_c| \quad x \geq z_c$$

Résultats qui sont bien conformes aux formules (85).

Avantages qui résultent de la considération de la fonction  $\mathcal{F}'(z)$  au lieu de  $g(x)$ . Si l'utilisation de la fonction  $\mathcal{F}'(z)$  permettait seulement de retrouver les résultats (85), l'intérêt de celle-ci serait assez restreint. En réalité il n'en est rien.

Premièrement, cette fonction de la variable complexe est définie de façon unique dans le voisinage complet d'un point

critique, alors que la fonction  $g(x)$  doit être décrite de façon différente suivant que  $x > z_c$  ou que  $x < z_c$  ; en quelque sorte  $\mathcal{F}'(z)$  se comporte de façon plus simple que  $g(x)$  aux points critiques.

Deuxièmement, le tableau T1 montre que la nature des singularités de  $\mathcal{F}'(z)$  ne dépend exclusivement que du nombre de dimensions et non de l'indice du point critique :

- pour un réseau 1D la singularité est du type  $(z-z_c)^{-1/2}$
- pour un réseau 2D la singularité est du type  $\text{Ln}(z-z_c)$
- pour un réseau 3D la singularité est du type  $(z-z_c)^{1/2}$

à comparer à ce qui se passe pour  $g(x)$ , qui par exemple pour le réseau 2D présente deux types de singularités suivant qu'il s'agit d'un maximum (ou minimum) ou d'un col :

- pour M et m  $g(x)$  donne lieu à la discontinuité  $+\frac{\pi}{a}$
- pour S  $g(x)$  donne lieu à une singularité logarithmique

Troisièmement, l'étude locale <sup>de  $\mathcal{F}'(z)$</sup>  au voisinage d'un point critique montre que  $\mathcal{F}'(z)$  est une fonction multiforme de  $z$ , ayant précisément les points critiques pour points de ramification. Cette remarque pose évidemment la question du prolongement analytique de la fonction  $\mathcal{F}'(z)$ . En effet, la fonction  $\mathcal{F}'(z)$  doit être considérée comme définie par la formule (115) dans le demi-plan supérieur ; si on peut prolonger  $\mathcal{F}'(z)$  à travers le segment  $[-1, +1]$ , sauf aux points critiques, ce prolongement n'est plus identique à (115) qui ne représente qu'une branche de la fonction, associée à un certain feuillet de Riemann, se raccordant aux autres le long des segments délimités sur le segment  $[-1, +1]$  par les points critiques.

Quatrièmement, l'étude locale de  $\mathcal{F}'(z)$  au voisinage des points critiques montre que pour les réseaux 1D et 3D, la fonction possède deux déterminations par points critiques qui sont des points critiques algébriques<sup>+</sup>. Des points de ramification de ce type se présentent dans l'étude des fonctions algébriques<sup>++</sup>. Ceci nous amène donc naturellement à nous demander si  $\mathcal{F}'(z)$  est une fonction algébrique. Si cette conjecture était exacte, la question du calcul numérique du spectre de fréquence prendrait

un aspect tout à fait nouveau, puisque pour chaque valeur de  $z$ ,  $\mathcal{F}'(z)$  serait l'une des racines d'un polynôme dont les coefficients dépendent rationnellement de  $z$ ;  $g(x)$  se déduisant de  $\mathcal{F}'(z)$  par (153).

La conjecture a été vérifiée dans le cas d'un réseau 1D (32). On a montré que :

1°)  $\mathcal{F}'(z)$  possède un prolongement analytique à travers le segment  $[-1, +1]$  sauf aux points critiques.

2°) que ce prolongement est une fonction multiforme de  $z$ , ayant  $2^p$  déterminations,  $p$  étant le nombre de points critiques; que les seuls points de ramification sont les points critiques.

3°) que ce prolongement n'admet que des singularités du type  $(z-z_0)^{-1/2}$ , c'est à dire, pour utiliser la nomenclature relative aux fonctions multiformes (33), de pôles simples; ces singularités sont les points critiques.

Nous allons montrer que ces résultats mathématiques permettent de calculer  $\mathcal{F}'(z)$ , donc  $g(x)$ . Supposons que  $\mathcal{V}'(z)$  n'a que trois points critiques notés  $e_1, e_2, e_3$ . On pose :

$$V_k = (z - e_k)^{-1/2} \quad k = 1, 2, 3$$

Un raisonnement qui généralise la démonstration d'un théorème classique des fonctions algébriques (33), montre qu'une détermination de  $\mathcal{F}'(z)$  s'écrit :

$$\mathcal{F}'(z) = A_0 + A_1 V_1 + A_2 V_2 + A_3 V_3 + A_{12} V_1 V_2 + A_{23} V_2 V_3 + A_{31} V_3 V_1 + A_{123} V_1 V_2 V_3 \quad (196)$$

où les  $A$  sont des fonctions rationnelles de  $z$ .

Les seuls pôles possibles à distance finie pour les  $A$  sont les  $e_k$ . Si on se reporte au travail cité (32) dont nous adopterons les notations, la partie singulière de  $\mathcal{F}'(z)$  en  $e_k$  ne comporte, en général que le terme :

$$\frac{M_{-1}}{(z - e_k)^{1/2}}$$

donc les  $A$  n'admettent pas les  $e_k$  comme pôles : ce sont donc des polynômes en  $z$ .

D'autre part, quand  $z$  tend vers l'infini, l'équation en  $\mathcal{F}$  :

$$Q(z, \mathcal{F}) = 0$$

tend vers :

$$z + L_{m-1}(z^{-1} + z) = 0 \quad (z \rightarrow \infty)$$

où  $L_{m-1}$  est un polynôme de degré  $\alpha$  en  $z^{-1} + z$ . Il en résulte que  $\alpha$  racines du polynôme  $Q$  tendent vers l'infini, comme  $z^{1/\alpha}$ , les autres tendant vers zéro ; le numérateur de la fraction rationnelle  $Q(z, z)$  tend vers l'infini comme  $z^{m-1} \cdot z^{\frac{2\alpha}{\alpha}}$  (resp.  $z^{m-1}$ ), tandis que son dénominateur tend vers l'infini comme  $z^m \cdot z^{\frac{2\alpha-1}{\alpha}}$  (resp.  $z^m$ ).  $R$  se comporte comme :

$$R(z, z) \sim \frac{z^{1/\alpha}}{z} \quad (\text{resp. } z^{-1})$$

si  $\alpha=1$ ,  $R(z, z)$  tend vers une constante (resp. 0) ; si  $\alpha > 1$ ,  $R(z, z)$  tend vers zéro. Donc le point à l'infini  $z = \infty$  n'est pas singulier pour aucune des branches de  $\mathcal{F}(z)$ . On en déduit que tous les termes de (196) restent finis quand  $z$  tend vers l'infini, c'est à dire :

$$\begin{aligned} A_0, A_1, A_2, A_3 & \text{ sont des constantes,} \\ A_{12}, A_{23}, A_{34}, A_{123} & \text{ sont des fonctions linéaires de } z : \\ A_{12} & = a_{12}z + b_{12} \dots \text{ etc...} \end{aligned}$$

La fonction  $\mathcal{F}(z)$  ne contient que 12 constantes que l'on peut déterminer de diverses façons.

Ce qui précède montre tout l'intérêt qu'il y aurait à vérifier pour les réseaux 3D si la conjecture énoncée plus haut est exacte. Malheureusement la généralisation de la méthode de démonstration utilisée pour les réseaux 1D se heurte à de sérieuses difficultés (utilisation de la théorie des fonctions de plusieurs variables complexes).

## APPENDICE

On part de l'hamiltonien (50) en écrivant à la place du couple d'indice  $(s, r)$  :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}, \tau} p'(\vec{m}, \tau) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}, \tau; \vec{m}', \tau'} A(\vec{m}, \tau; \vec{m}', \tau') q(\vec{m}, \tau) q(\vec{m}', \tau') \quad (1)$$

Les équations d'Hamilton sont :

$$\dot{q}(\vec{m}, \tau) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p(\vec{m}, \tau)} = p(\vec{m}, \tau) \quad (2)$$

$$\dot{p}(\vec{m}, \tau) = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q(\vec{m}, \tau)} = -\sum_{\vec{m}', \tau'} A(\vec{m}, \tau; \vec{m}', \tau') q(\vec{m}', \tau')$$

En introduisant les vecteurs  $\vec{q}(\vec{m})$  et  $\vec{p}(\vec{m})$  dont les  $\tau$ -ièmes composantes sont respectivement  $q(\vec{m}, \tau)$  et  $p(\vec{m}, \tau)$  on a :

$$\dot{\vec{q}}(\vec{m}) = \vec{p}(\vec{m}) \quad (3)$$

$$\dot{\vec{p}}(\vec{m}) = -\sum_{\vec{m}'} B(\vec{m}, \vec{m}') \vec{q}(\vec{m}')$$

et par le changement (54) :

$$\begin{aligned} \vec{Q}(\vec{k}) &= \vec{P}^*(\vec{k}) & \vec{Q}^*(\vec{k}) &= \vec{P}(\vec{k}) \\ \vec{P}^*(\vec{k}) &= -C(\vec{k}) \vec{Q}(\vec{k}) & \vec{P}(\vec{k}) &= -\bar{C}(\vec{k}) \vec{Q}^*(\vec{k}) \end{aligned} \quad (4)$$

identique à (54). Au lieu d'éliminer  $\vec{P}(\vec{k})$  entre ces équations on peut considérer dans l'espace  $E_{6\sigma}$  les vecteurs dont les  $3\sigma$  premières composantes sont celles de  $\vec{Q}(\vec{k})$  et les  $3\sigma$  autres celles de  $\vec{P}^*(\vec{k})$  :

$$\vec{\Omega}(\vec{k}) = \left( \vec{Q}(\vec{k}) ; \vec{P}^*(\vec{k}) \right) \quad (5)$$

Le système (4) s'écrit :

$$\dot{\vec{\Omega}}(\vec{k}) = i \Gamma(\vec{k}) \vec{\Omega}(\vec{k}) \quad (6)$$

- (22)- E.T. WHITTAKER et G.N. WATSON *ibid.* p.305
- (23)- E.W. MONTROLL - *J. Chem. Phys.* 15, 575 (1947)
- (24)- M. SMOLETT - *Proc. Phys. Soc. Lond. A.* 65 109 (1952)
- (25)- L. van HOVE - *Phys. Rev.* 89, 1189 (1953)
- (26)- Y. AYANT, B. DREYFUS, J. PERETTI - *ibid.*
- (27)- P. M. MORSE et H. FESHBACH - *Methods of theoretical Physics.*  
I p. 413
- (28)- E.T. WHITTAKER et G. N. WATSON - *ibid* p. 372 et 373
- (29)- E.C. TITCHMARSCH - *Introduction to the theory of Fourier Integrals*  
p. 119-151 Oxford 1948
- (30)- E.T. WHITTAKER et G.N. WATSON - *ibid.* p.302-323  
JAHNKE-EMDE - *Tafeln höherer Funktionen* p.104-106 Leipzig 1952
- (31)- H. ROSENSTOCK -*Phys. Rev.* 97, 290-303 (1955)
- (32)- J. PERETTI - *Comp. Rend.* 244, 1311-1313 (1957)
- (33)- P. APPEL et E. GOURSAT - *Théorie des fonctions algébriques et de leurs intégrales* I.P. 39 Paris 1929