

ANNALES DE L'I. H. P.

R. PEIERLS

Quelques propriétés typiques des corps solides

Annales de l'I. H. P., tome 5, n° 3 (1935), p. 177-222

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1935__5_3_177_0

© Gauthier-Villars, 1935, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

Quelques propriétés typiques des corps solides

PAR

R. PEIERLS

1. — PÉRIODICITÉ DU RÉSEAU. — Dans ce qui suit, nous développerons quelques considérations sur les propriétés des corps solides, qui, au fond reposent toutes sur une seule propriété typique : l'arrangement périodique et régulier des atomes. Comme il est bien connu, les atomes d'un corps solide dans leur position d'équilibre, forment un réseau. L'arrangement correspondant à l'équilibre a donc la symétrie de translation, c'est-à-dire que pour chaque point du réseau il existe une série d'autres points que l'on atteint par des trajets égaux et déterminés dans des directions déterminées (axes cristallins) et qui ont la même position par rapport au réseau cristallin. La longueur de ces trajets est la constante du réseau. Dans un réseau cubique, les axes coïncident avec ceux d'un système de coordonnées cartésien, la constante du réseau d est la même pour toutes les directions. La symétrie de translation s'exprime par le fait que les points

$$x, y, z, \quad x + d, y, z, \quad x + 2d, y, z, \dots \quad x, y + d, z, \dots$$

.....

sont équivalents par rapport au réseau.

Dans un réseau cubique simple, cas où nous nous placerons pour plus de simplicité, les atomes ont les positions

$$(I) \quad x = m_1 d, \quad y = m_2 d, \quad z = m_3 d,$$

où m_1, m_2, m_3 sont des entiers arbitraires.

D'ailleurs, ces considérations ne sont rigoureusement valables que pour un cristal illimité, car, quand le cristal est limité, les différents

points du réseau ne sont plus équivalents, mais ont des positions différentes par rapport à la surface. Cependant si le cristal est suffisamment grand, l'influence de la surface n'est sensible que dans une couche mince, petite vis-à-vis du cristal tout entier et qui, par suite, peut être négligée dans la plupart des considérations.

Si les atomes ne sont pas exactement dans leurs positions d'équilibre (1) mais n'en sont pas trop éloignés, on peut néanmoins les numéroter par les nombres m_1, m_2, m_3 , c'est-à-dire que l'on caractérise par ces nombres l'atome qui devrait se trouver au point (1). On suppose ainsi que les atomes se trouvent au moins au voisinage de la configuration (1). Nous utilisons ici le fait que le corps se trouve encore à l'état solide et n'est pas fondu (Cf. § 7).

L'opération de symétrie dont il était question s'exprime maintenant en ce que, par exemple, on augmente tous les m_1 de 1 :

$$(2) \quad m_1 \rightarrow m_1 + 1.$$

Dès que le cristal n'est plus en équilibre, *il n'est plus* invariant par rapport à une telle transformation, car les atomes isolés sont en général dans des états différents vis-à-vis des paramètres qui décrivent les écarts avec la position d'équilibre : de tels paramètres sont par exemple la distance d'un atome à sa position d'équilibre (1), sa vitesse, son état d'excitation interne, un moment électrique ou magnétique induit en lui par les forces extérieures, etc. A chaque instant déterminé, le cristal n'a donc plus de symétrie de translation, mais en accomplissant l'opération (2) on obtient un autre état. Or, nous savons que les équations qui déterminent la variation dans le temps de tous ces paramètres doivent avoir la symétrie de translation car *a priori* tous les atomes sont équivalents. Si donc on considère la variation d'un état dans le temps, état qui constitue une solution des équations du mouvement et qu'on lui applique la transformation (2), on devra obtenir une nouvelle solution des équations du mouvement.

Comme il est bien connu, on peut utiliser cette propriété pour obtenir ou classer les solutions des équations du mouvement. La situation présente une grande analogie avec le cas d'un système de corps se déplaçant dans l'espace vide. En ce cas également la symétrie de translation ne consiste pas en ce que, à un instant déterminé deux points sont équivalents, car le centre de gravité se trouve en un point et pas en un autre. Mais on obtient une forme de mouvement complètement ana-

logue lorsqu'on part d'un état initial dans lequel le système est déplacé d'un segment arbitraire dans l'espace. On sait que cette propriété a pour conséquence l'existence d'une intégrale des équations du mouvement, à savoir, la quantité de mouvement du système.

Dans le cas du cristal, les choses sont analogues mais avec deux différences importantes : I. La transformation (1) ne consiste pas à amener l'atome ayant le numéro m au point $m - 1$, mais à remplacer seulement l'état (élongation, vitesse, etc.) de l'atome m par celui de l'atome $m - 1$. Par suite, la grandeur qui satisfait ici à un principe de conservation n'est pas identique à la quantité de mouvement du cristal entier (pour celui-ci existe également un principe de conservation, mais celui-ci ne conduit à aucune conclusion intéressante), mais seulement lui est formellement analogue ; II. Nous ne pouvons introduire qu'un déplacement de grandeur finie d sans modifier les équations, alors que dans le principe de conservation de la quantité de mouvement, on a affaire à une invariance vis-à-vis d'une transformation infinitésimale. Il n'existe donc d'analogie exacte avec le principe de conservation de la quantité de mouvement que dans le cas d'un continuum qui est invariant vis-à-vis de la transformation

$$(2') \quad x \rightarrow x - \delta,$$

où δ est un nombre arbitraire qu'on peut aussi prendre infiniment petit. Pour un cristal à structure atomique nous devons donc nous attendre à ce qu'il n'existe un principe de conservation que dans un sens restreint.

La façon la plus simple de discuter les propriétés typiques des équations du mouvement est de considérer le cas où il s'agit d'équations linéaires. Soit $F_m, G_m \dots$, les paramètres qui décrivent l'état de l'atome m et soit

$$\begin{aligned} \dot{F}_m &= A_{mn}F_n + B_{mn}G_n \dots \\ \dot{G}_m &= C_{mn}F_n + D_{mn}G_n \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

les équations du mouvement. La symétrie en question s'exprime par le fait que les coefficients A, B, \dots ne dépendent que des différences des indices (vectoriels) m et n .

Nous cherchons maintenant un système de solutions d'où nous puissions déduire par combinaisons linéaires la solution la plus géné-

rale. Il suffit pour cela de ne considérer que des solutions qui dépendent du temps sous la forme de $\text{const. } e^{i\omega t}$, car toute fonction du temps peut être exprimée sous forme d'une somme de tels termes et on peut voir facilement que tout terme doit alors être séparément une solution des équations données.

Si nous avons une telle solution F, G, \dots , nous en obtiendrons une autre F', G', \dots , par application de (2). A cette solution appartient la même valeur de ω . En général, à toute valeur de ω ne correspond essentiellement qu'une solution. Dans ce cas, par conséquent, F', G', \dots , doit être identique avec F, G, \dots , à un facteur constant près. Si par contre, il y a plusieurs solutions pour la même valeur de ω , nous avons une liberté dans le choix du système de solutions que nous pouvons utiliser pour que, ici encore, toute solution soit multipliée par un facteur constant quand on introduit (2) (1). En tout cas on peut ainsi arriver à ce que

$$F_{m+1} = \varepsilon F_m \quad G_{m+1} = \varepsilon G_m \dots$$

ou encore

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_m = F \cdot \varepsilon^m \\ G_m = G \cdot \varepsilon^m \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Si le module de ε est différent de 1, F augmente indéfiniment dans l'une ou l'autre direction. Ces solutions correspondent donc à des états qui ne sont jamais réalisés et il suffit de considérer les solutions pour lesquelles $|\varepsilon| = 1$. En d'autres termes :

$$\varepsilon = e^{if},$$

où f est un nombre réel que l'on peut choisir de manière que

$$(4) \quad -\pi < f \leq \pi.$$

On peut faire des considérations analogues pour les autres directions et on obtient finalement la solution sous la forme

$$(5) \quad \underline{F}_m = F e^{ijm}; \quad \underline{G}_m = G e^{ijm},$$

(1) On trouvera la discussion des théorèmes mathématiques d'où ceci se déduit dans les conférences d'Ed. BAUER, *Ann. Inst. H. Poincaré*, vol. IV, fasc. 1, page 1, 1933.

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

où F, G, \dots , ne dépendent maintenant d'aucuns des indices m et où \underline{fm} est une abréviation pour

$$\underline{fm} = f_1 m_1 + f_2 m_2 + f_3 m_3.$$

Dans un cristal illimité le vecteur f peut avoir des valeurs quelconques ; au contraire, dans un cristal fini il est lié par les conditions aux limites. En général, les conditions aux limites couplent même les phases des ondes se propageant vers la droite et vers la gauche. Mais tant qu'on ne s'intéresse pas aux effets de surface nous ne devons tenir compte des conditions aux limites qu'en tant qu'elles déterminent le nombre exact de degrés de liberté. Nous pouvons donc calculer avec des ondes progressives, mais nous devons en même temps n'admettre qu'un nombre fini de valeurs pour f et nous devons choisir judicieusement leur répartition. Tout d'abord on peut voir que ces valeurs doivent être réparties uniformément dans le cube déterminé par la condition (4).⁽¹⁾ Leur nombre se déduit du fait que la transformation (5) introduit pour chaque valeur de f un paramètre F au lieu de tous les paramètres F_m , un paramètre G au lieu de tous les paramètres G_m , etc. Le nombre des valeurs de f doit donc, pour fournir le nombre exact de paramètres, être justement égal au nombre des F_m , c'est-à-dire égal au nombre N des atomes dans le cristal. Le cube d'arêtes 2π contient donc N valeurs possibles pour le vecteur f , c'est-à-dire qu'un intervalle $df_1 df_2 df_3$ contient

$$(6) \quad \frac{N}{(2\pi)^3} df_1 df_2 df_3,$$

valeurs possibles pour f .

2. — VIBRATIONS DU RÉSEAU⁽²⁾. — L'application la plus simple de cette méthode est la discussion des vibrations propres du réseau. Les paramètres qu'on doit introduire ici pour chaque atome sont sa distance à la position d'équilibre

$$(7) \quad u_m = x_m - m\bar{d}$$

et sa vitesse

$$\dot{u}_m = \dot{x}_m.$$

(1) C'est seulement dans ce cas qu'on peut représenter par combinaison linéaire l'état où F, G, \dots s'annulent partout à l'exception d'un seul atome m_0 . Or, cet état est évidemment un état initial compatible avec les conditions aux limites.

(2) M. BORN et Th. V. KARMAN, *Phys. Z.*, **13** (1912), 297.

Nous discutons tout d'abord le cas unidimensionnel d'une chaîne d'atomes où u aussi bien que f ne sont pas des vecteurs mais des nombres ordinaires. L'énergie cinétique prend alors la forme

$$E_{\text{cin}} = \frac{M}{2} \sum_m \dot{u}_m^2,$$

où M est la masse d'un atome ; l'énergie potentielle est en général une fonction plus compliquée de tous les u_m , mais elle ne peut dépendre que de leurs différences, car un déplacement de tout le cristal ne peut modifier l'énergie. Si les u sont petits (c'est-à-dire si la configuration est encore voisine de celle de l'équilibre), on peut développer l'énergie suivant les puissances des u . Le terme constant y est sans intérêt, le terme linéaire doit disparaître puisque la force est nulle dans la position d'équilibre, le premier terme non nul est donc le terme quadratique :

$$U = \sum_{m < m'} A_{m-m'} (u_m - u_{m'})^2.$$

Par suite de la symétrie de translation, les coefficients A n'y dépendent que des différences des indices. Lorsque la différence $m - m'$ augmente ils tendent rapidement vers zéro, car les forces entre les atomes décroissent rapidement avec la distance.

L'équation du mouvement devient donc

$$(8) \quad \ddot{u}_m + M \sum_k A_k (2u_m - u_{m+k} - u_{m-k}) = 0.$$

D'après les résultats du paragraphe précédent, nous écrivons u_m sous forme d'une somme de fonctions périodiques :

$$(9) \quad u_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_f \zeta_f e^{ifm}.$$

En substituant dans (8) on obtient

$$(10) \quad \ddot{\zeta}_f + \omega_f^2 \zeta_f = 0,$$

avec

$$(11) \quad \omega_f^2 = 2M \sum_k A_k (1 - \cos fk).$$

La solution générale de cette équation est

$$\zeta_f = b_{f1} e^{i\omega_f t} + b_{f-1} e^{-i\omega_f t},$$

avec des b_{fj} arbitraires. Il est commode d'introduire la notation

$$(12) \quad -\omega_{f-1} = \omega_{f1} = |\omega_f|,$$

de sorte qu'on peut écrire alors u sous la forme

$$(13) \quad u_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_f \sum_{j=\pm 1} b_{fj} e^{i(fm + \omega_{fj}t)}.$$

Inversement on a

$$b_{fj} = \frac{1}{2} (\zeta_f + \frac{1}{i\omega_{fj}} \dot{\zeta}_f) e^{-i\omega_{fj}t}.$$

Parfois, il est commode d'utiliser au lieu des paramètres b les paramètres

$$(14) \quad a_{fj} = b_{fj} e^{i\omega_{fj}t},$$

car ceux-ci sont reliés aux u par l'intermédiaire d'une transformation qui ne contient pas le temps.

Les coefficients b ne sont pas tous indépendants puisque les u sont réels, on a la relation

$$(15) \quad b_{-f-j} = b_{fj}^*,$$

où l'astérisque indique le passage au complexe conjugué.

L'énergie totale devient comme on peut le vérifier en calculant avec les nouvelles variables :

$$(16) \quad E = M \sum_f \sum_j |a_{fj}|^2 \omega_{fj}^2 = M \sum_f \sum_j |b_{fj}|^2 \omega_{fj}^2.$$

Pour reconnaître la signification physique des coefficients b , admettons qu'un seul coefficient b_{fj} et celui b_{-f-j} lié avec lui par (15), soient différents de zéro. Soit $b_{fj} = |b_{fj}| e^{i\delta}$. On a alors

$$u_m = \frac{1}{\sqrt{N}} |b_{fj}| \cos (fm + \omega_{fj}t + \delta).$$

Nous obtenons donc une onde qui se propage dans la direction f si $j = 1$ et dans la direction $-f$ si $j = -1$. (9) décompose donc le mouvement du cristal en ondes harmoniques et (12) décompose cha-

cune de ces ondes en leurs parties se propageant vers la droite et vers la gauche. La vitesse de phase des ondes est évidemment $d \cdot \frac{\omega f}{f}$ et par suite la vitesse de groupe

$$(17) \quad v_g = d \cdot \frac{d\omega_f}{df}.$$

Pour discuter de façon complète le cas linéaire il ne reste plus qu'à discuter la forme de la fonction ω_f . En première approximation on peut admettre que dans (11) seul le coefficient A_1 est différent de zéro ; alors ω a la forme :

$$(11a) \quad \omega_f = 2\sqrt{A_1 M} \sin \frac{f}{2}.$$

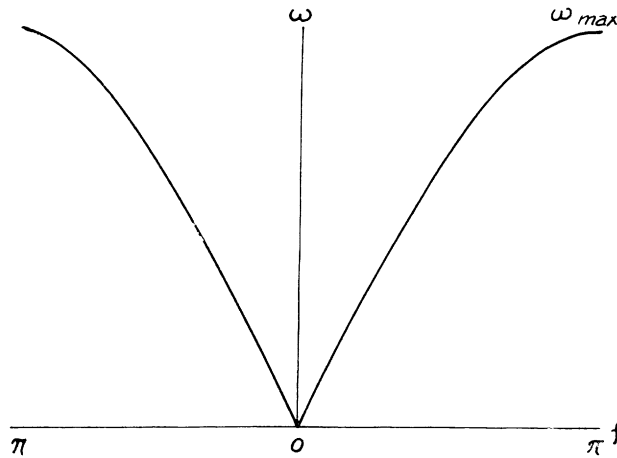


FIG. 1.

En général, les coefficients supérieurs A_k jouent également un rôle mais le type général de la fonction reste le même ; une croissance linéaire pour les petits f , une croissance plus faible mais toujours monotone pour les plus grandes valeurs de f , et un maximum pour $f = \frac{\pi}{2}$ (fig. 1).

Un autre cas intéressant est celui où les atomes ne sont pas tous identiques mais alternent en nature, par exemple des ions alternativement positifs et négatifs (type NaCl). Dans ce cas il n'y a naturellement plus

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

de symétrie par rapport à la translation (2), mais seulement par rapport à la translation

$$(2a) \quad m \rightarrow m + 2,$$

Nous ne pouvons donc demander aux solutions que de se comporter de façon simple vis-à-vis de la transformation (2a). Si nous posons à nouveau (9), les fonctions avec $f \pm \pi$ se comportent de la même façon vis-à-vis des transformations (2a) que celles avec f . Les équations du mouvement pour ζ_f et pour $\zeta_{f+\pi}$ ne seront donc plus indépendantes, ces deux grandeurs satisferont à une équation simultanée.

On peut ici encore chercher des solutions qui soient des fonctions périodiques simples du temps. On trouve alors pour chaque couple d'équations qui appartient à une valeur déterminée de f deux solutions différentes avec deux fréquences différentes. Ces fréquences différeront d'autant moins de celles du modèle simple à atomes identiques, à savoir : ω_f et $\omega_{f+\pi}$, que les atomes seront plus semblables, en particulier que leurs masses seront moins différentes.

Si la différence est faible, on peut utiliser un procédé de perturbation pour calculer les nouvelles fréquences. Il y intervient alors le rapport des termes perturbateurs aux différences des fréquences non perturbées. Avec des atomes presque identiques les valeurs des fréquences sont en général très peu modifiées à l'exception de l'entourage de $f = \frac{\pi}{2}$, où en effet les fréquences ω_f et $\omega_{f+\pi}$ coïncident presque. Dans la figure 1 sont représentées les fréquences d'un modèle linéaire à masses identiques. Dans la figure 2 les mêmes valeurs sont représentées en pointillé mais par rapport à la symétrie réduite (2a) par rapport à laquelle f et $f + \pi$ sont équivalents de telle sorte qu'il suffit de faire varier f entre $-\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$. La ligne en trait plein montre la variation qui est produite par la différence entre les atomes.

On voit donc que par suite de la différence des atomes, la courbe des fréquences est divisée en deux branches. La branche inférieure conserve la forme caractéristique de la courbe des fréquences du modèle monoatomique, c'est-à-dire qu'elle est linéaire pour les petites valeurs du vecteur d'ondes et atteint de façon monotone un maximum. La branche supérieure, au contraire, n'a pas de point singulier pour $f = 0$ mais un maximum et également un minimum, continu pour $f = \frac{\pi}{2}$.

On appelle habituellement la branche supérieure la branche « optique » et la branche inférieure la branche « acoustique ». La raison en est la suivante : considérons en particulier les oscillations avec $f = 0$, les équations correspondantes ont des coefficients réels, les amplitudes des atomes seront donc également réelles. Comme $f = 0$ les amplitudes de tous les ions positifs sont d'ailleurs égales entre elles de même celles des ions négatifs entre elles. Il reste donc seulement deux cas essentiellement différents suivant que les signes sont les mêmes où sont différents. Dans le premier cas tous les atomes ont la même phase,

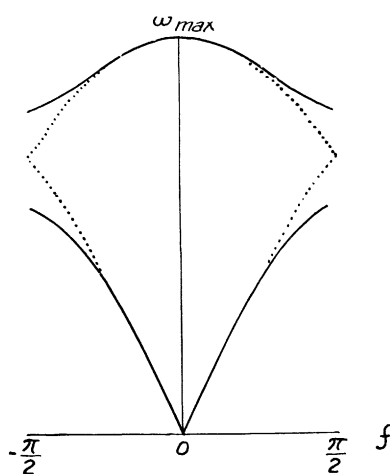


FIG. 2

cette forme de vibration correspond donc à un mouvement macroscopique du cristal et les vibrations voisines avec petit f correspondent à une vibration élastique macroscopique (ondes sonores) du cristal. Si au contraire les ions positifs ont des phases opposées à celles des ions négatifs, à un instant donné toutes les charges positives se déplaceront vers la droite, toutes les charges négatives vers la gauche. Cette forme de vibration correspond donc à celle qui est produite par un champ électrique extérieur (par exemple, radiation de grande longueur d'onde). Elle est donc responsable de l'absorption du cristal dans l'infra-rouge.

Tant pour un réseau monoatomique que pour un réseau NaCl les petites valeurs de f correspondent à une petite différence des ampli-

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

tudes et des phases entre atomes voisins. Dans ce cas il est donc possible de remplacer les équations aux différences pour la dépendance de m par des équations différentielles. On obtient ainsi les équations pour un milieu élastique qui représente une approximation utilisable tant que ω dépend linéairement de f . La méthode que nous avons discuté plus haut se réduit alors à la méthode connue du développement de Fourier pour résoudre l'équation de l'élasticité.

Pour le cas tridimensionnel les choses sont très analogues. On peut également faire la transformation (9), il faut seulement considérer m , f , u et ζ comme des vecteurs. On obtient alors trois équations de mouvement pour les trois composantes de ζ , qui sont en général couplées entre elles :

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \ddot{\zeta}_f^x = A_f^{xxx} \zeta_f^x + A_f^{xyy} \zeta_f^y + A_f^{xz^2} \zeta_f^z, \\ \ddot{\zeta}_f^y = A_f^{yxx} \zeta_f^x + A_f^{yyy} \zeta_f^y + A_f^{yz^2} \zeta_f^z, \\ \dots\dots\dots \end{array} \right.$$

Si on pose la condition que la dépendance du temps doit être exprimée par un facteur $e^{i\omega t}$, on obtient trois équations homogènes qui n'ont de solution que pour trois valeurs déterminées de ω . A chacun de ces ω correspond un rapport déterminé, $\zeta_f^x : \zeta_f^y : \zeta_f^z$ c'est-à-dire une direction déterminée de vibrations. Nous désignons par \underline{e}_{fj} ($j = 1, 2, 3$) les trois vecteurs unitaires (par ailleurs perpendiculaires entre eux) dans les directions de vibration correspondant aux fréquences ω_{fj} . La décomposition en ondes progressives a lieu alors exactement comme dans le cas unidimensionnel ; on obtient de façon tout à fait analogue :

$$(13b) \quad \underline{u}_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{f}} \sum_{j=\pm 1}^{\pm 3} b_{fj} \underline{e}_{fj} e^{i(\underline{f}m + \omega_{fj}t)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{f}} \sum_j a_{fj} \underline{e}_{fj} e^{i\underline{f}m},$$

$$(16b) \quad E = M \sum_{\underline{f}} \sum_j |a_{fj}|^2 \omega_{fj}^2 = M \sum_{\underline{f}} \sum_j |b_{fj}|^2 \omega_{fj}^2,$$

Les trois fréquences ω_{fj} sont ici des fonctions de \underline{f} qui pour une direction constante de \underline{f} ont une allure analogue à la figure 1. En particulier, elles sont au début linéaires et peuvent dans ce domaine être calculées à partir des constantes élastiques du cristal au moyen de la théorie macroscopique de l'élasticité. De cette façon on obtient en

particulier leur dépendance de la direction qui est en général compliquée. ⁽¹⁾

Les trois branches atteignent le même maximum aux sommets du cube (4), car ici aucune direction n'est privilégiée par la phase, deux atomes voisins vibrent avec des phases opposées. Il est alors naturellement sans importance dans quelle direction principale du cristal a lieu la vibration (cf. fig. 3a, b) et les trois fréquences coïncident.

Si nous considérons enfin un réseau NaCl tridimensionnel, chacune des trois branches se divise en une branche acoustique et une branche optique. Nous devons à nouveau considérer les valeurs de f qui se déduisent par addition de π aux trois composantes comme équiva-

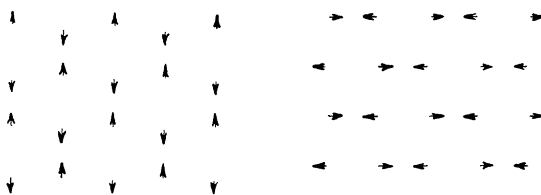


Fig 3a

Fig 3b

lentes. Si par suite nous limitons autour de l'origine un octaèdre par les plans

$$f_x \pm f_y \pm f_z = \pm \pi,$$

cet octaèdre contient justement les valeurs essentiellement différentes de f . Les fréquences des trois branches acoustiques commencent alors avec la valeur zéro dans le voisinage de $f = 0$ et atteignent leurs maxima aux sommets de l'octaèdre. Ces maxima sont différents pour les différentes branches. Pour les branches optiques les minima (également différents) se trouvent aux sommets de l'octaèdre, les fréquences croissent vers l'intérieur et s'approchent de la même valeur maxima pour $f = 0$.

3. THÉORIE QUANTIQUE ⁽²⁾. — La décomposition de l'état de mou-

(1) Une analyse de cette dépendance a été donnée par M. BLACKMANN, *Proc. Roy. Soc. (A)* **148**, (1935), 384.

(2) Pour les détails mathématiques de la méthode employée ici, cf. R. PEIERLS, *Ann. Physik.*, **3** (1929), 1055.

vement que nous avons effectuée au paragraphe précédent revient à une transformation linéaire, la commutabilité des grandeurs qui y entrent en jeu n'est donc pas essentielle et on peut effectuer la transformation pour les opérateurs correspondants de la mécanique quantique. Nous obtenons donc ici encore l'équation du mouvement

$$\ddot{\zeta}_j + \omega_j^2 \zeta_j = 0,$$

pour les oscillations harmoniques, de sorte que nous pouvons conclure que la matrice ζ_j doit être égale, à un facteur constant près, à la matrice coordonnée de l'oscillateur harmonique bien connu. En particulier, nous en déduisons que tous les éléments de matrice de ζ dépendent du temps par l'intermédiaire de $e^{i\omega_j t}$ ou de $e^{-i\omega_j t}$. Ils ne font donc de transitions qu'entre des états ayant pour différence d'énergie $\pm \hbar\omega_j$. Dans les opérateurs a_{ji} , les éléments de matrice qui correspondent aux transitions vers les états d'énergie plus élevée sont séparés de ceux où l'énergie diminue (a_{ji} n'est par suite pas une matrice hermitique car elle ne correspond à aucune grandeur classique réelle. La condition de réalité indique ici que a_{ji} est la matrice conjuguée hermitique de a_{ij} .)

L'énergie correspondant à chaque oscillation propre peut donc s'écrire sous la forme

$$N_{jj} \hbar \omega_{jj} + \text{const.} \quad N_{jj} = 0, 1, 2, \dots$$

et la théorie de l'oscillateur nous montre que la constante n'est autre que $\frac{1}{2} \hbar \omega_{jj}$.

$(a_{ij})_{N'N}$ n'est donc $\neq 0$ pour $j > 0$ que si $N' = N + 1$ tandis que pour $j < 0$, a n'est différent de zéro que pour $N' = N - 1$. Nous obtenons pour l'énergie qui correspond à une seule oscillation (avec les valeurs positive et négative correspondantes de j) :

$$(19) \quad E_{jj}(N) = M((b_{jj})_{N,N-1}(b_{jj}^*)_{N-1,N} + (b_{jj}^*)_{N,N+1}(b_{jj})_{N+1,N})\omega_{jj}^2.$$

Nous en déduisons par comparaison avec (16b) l'élément de matrice, à un facteur de module 1 près,

$$(20) \quad (b_{jj})_{N,N-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{jj}}} N; \quad (b_{jj}^*)_{N,N+1} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{jj}}} (N + 1).$$

(20) peut s'écrire en une seule formule si on introduit formellement pour les fréquences négatives un nombre quantique défini par

$$(21) \quad N_{-r-j} = -1 - N_{rj}.$$

Alors l'énergie totale du système peut s'écrire sous la forme plus symétrique

$$(22) \quad E_1 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\pm 3 \\ \downarrow \\ j = \pm 1}} N_{fj} h\omega_{fj}.$$

L'utilisation des nombres quantiques négatifs (21) est parfois très commode, seulement il faut faire attention à ce que les nombres quantiques ne sont plus indépendants mais qu'ils sont reliés deux par deux par la relation (21).

4. CHALEURS SPÉCIFIQUES (1). — Une application importante de la théorie concerne les chaleurs spécifiques. Dans l'équilibre thermique la probabilité relative pour toute valeur d'un nombre quantique N_{fj} (supposons tout d'abord j positif) est donnée par le facteur de Boltzmann

$$e^{-\frac{N h \omega_{fj}}{kT}}.$$

Il s'ensuit que la moyenne statistique de N est donnée par l'expression de Planck

$$(23) \quad \bar{N}_{fj} = \frac{1}{e^{\frac{h\omega_{fj}}{kT}} - 1}.$$

On vérifie facilement au moyen de (21) et de (12) que (23) est également remplie pour les valeurs négatives de j . Considérons tout d'abord le cas limite des hautes températures pour lequel $\frac{h\omega_0}{kT}$ est petit pour toutes les fréquences entrant en jeu. On peut alors développer l'exponentielle dans (23) et on obtient

$$\bar{N}_{fj} = \frac{kT}{h\omega_{fj}} - \frac{1}{2}.$$

On a donc

$$E_{fj} + E_{-f-j} = \frac{1}{2} h\omega_{fj} \left[\left(\frac{kT}{h\omega_{fj}} - \frac{1}{2} \right) - \left(-\frac{kT}{h\omega_{fj}} - \frac{1}{2} \right) \right] = kT$$

et par suite l'énergie totale est

$$(24) \quad \bar{E} = 3NkT,$$

(1) M. BORN et Th. v. KARMÁN, *loc. cit.*

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

comme on devait s'y attendre. Pour les basses températures, d'après (23), les nombres quantiques positifs tendent vers la valeur 0, les nombres quantiques négatifs vers la valeur -1 , l'énergie tend donc vers « l'énergie au zéro absolu » :

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{j=1,2,3} \sum_{\underline{l}} \hbar \omega_{\underline{l}j}$$

L'écart avec cette énergie au zéro absolu est donné par

$$(25) \quad E - E_0 = \sum_{\underline{l}} \sum_{j=1,2,3} \hbar \omega_{\underline{l}j} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\underline{l}j}}{kT}} - 1}.$$

Lorsque f augmente, la quantité sous le signe de sommation tend exponentiellement vers zéro. Au lieu de sommer sur le cube (4), on peut donc étendre la sommation jusqu'à l'infini et la remplacer d'ailleurs d'après (6) par une intégration. Si la température est suffisamment basse, seules les faibles valeurs de f jouent un rôle ; pour ces valeurs on peut poser, comme nous l'avons vu,

$$(26) \quad \omega_{\underline{l}j} = v_j(\Omega) \cdot |f| \cdot \frac{1}{a},$$

où $v_j(\Omega)$ est une fonction de la direction Ω de \underline{l} . V_j est la vitesse macroscopique du son pour les ondes de polarisation j et de direction de propagation Ω . Dans l'intégrale

$$E - E_0 = \frac{N}{(2\pi)^3} \iint d\Omega \hbar v_j(\Omega) \int df f^3 \frac{1}{e^{\frac{\hbar v_j f}{kT}} - 1}.$$

nous pouvons maintenant prendre $f \frac{\hbar v_j}{kT}$ au lieu de f comme variable et nous obtenons

$$E - E_0 = \frac{N a^3}{(2\pi)^3} (kT)^4 \iint d\Omega \left(\frac{1}{\hbar v_j(\Omega)} \right)^3 \int_0^\infty \frac{dx \cdot x^3}{e^x - 1},$$

où l'intégrale est maintenant indépendante de T . Nous voyons donc que l'énergie thermique aux basses températures est proportionnelle à T^4 c'est-à-dire que la chaleur spécifique ⁽¹⁾ est proportionnelle à T^3 . Le facteur peut être calculé si l'on connaît les constantes élastiques

(1) P. DEBYE, *Ann. d. Physik*, (4), (1912), 789 39 ; E. SCHRÖDINGER, *Phys. Z.*, 20 (1919), 420-523.

du cristal. Pour avoir une évaluation approximative du facteur, il suffit de négliger la différence entre v_j ainsi que leur variation avec la direction, de telle sorte que l'on a seulement besoin de connaître une valeur moyenne de la vitesse du son. Nd^3 étant le volume V , l'énergie s'écrit

$$(24') \quad E - E_0 = (kT)^4 \frac{V}{h^3 v^3} \frac{\pi^2}{10}.$$

(24') est valable dès que $\frac{kT}{h}$ est très petit vis-à-vis de la fréquence maxima ω_{\max} des oscillations du réseau, en d'autres termes dès que T est très petit vis-à-vis de la « température caractéristique »

$$\Theta = \frac{h\omega_{\max}}{K},$$

alors que (24) est valable dès que $T > \Theta$

DEBYE ⁽¹⁾ a introduit une formule d'interpolation pour rendre compte de la chaleur spécifique dans le domaine intermédiaire. Pour cela, il fait les approximations suivantes : on néglige les différences entre les six branches de la courbe des fréquences. La fréquence est supposée être fonction du module de f seulement. On fait varier f sur une sphère au lieu du cube (4), sphère qui est choisie de manière que son volume soit égal à celui du cube. Cette formule concorde remarquablement bien avec l'expérience, au moins pour les cristaux cubiques ; il ne faut toutefois pas oublier qu'il ne s'agit que d'une formule d'interpolation et, en particulier, il ne faut pas considérer de petits écarts avec la formule de DEBYE dans le domaine des températures moyennes comme l'indice d'une particularité physique du corps en question comme cela a lieu de temps à autre dans certains travaux.

5. QUESTIONS DE SYMÉTRIE. — Quoique la théorie des quanta n'apporte rien de nouveau en principe dans la question de l'invariance de translation, elle nous permet cependant de formuler très simplement et très commodément les lois de symétrie ce qui est utile pour l'analyse de l'interaction avec les champs extérieurs.

Dans ce but, demandons-nous comment la fonction d'onde du réseau entier se comporte quand nous effectuons la transformation (2). Celle qui se comporte de la façon la plus simple est la fonction d'ondes

(1) P. DEBYE, *loc. cit.*

pour l'état fondamental, pour lequel tous les nombres quantiques s'annulent. Dans ce cas, la fonction d'onde n'est absolument pas modifiée par la translation, car ici tous les atomes sont vraiment indiscernables les uns des autres. Nous pouvons en déduire, par exemple, ce qui se passe lorsque un N_{jj} déterminé = 1 et que tous les autres (à l'exception naturellement du N_{-j-j} correspondant) sont nuls. En effet, le produit de cette fonction propre par celle correspondant à l'état fondamental intervient dans l'élément de matrice de A_{jj} ; or, comme on le voit par exemple sur (13b), celui-ci doit être multiplié lors d'une translation par Δe^{ij} ; il s'ensuit donc que la fonction d'onde ψ de l'état en question doit lors de la translation se transformer en $e^{ij}\psi$. En répétant cette remarque, on peut facilement montrer que la fonction d'ondes d'un état de nombres quantiques N_{ji} est multipliée lors de la translation par

$$(27) \quad \varepsilon_x = e^{i \sum_{jj} N_{jj}}.$$

De même pour les directions y et z .

Considérons maintenant en dehors du réseau cristallin un autre système, par exemple, le champ électromagnétique ; sa fonction d'ondes sera multipliée lors de la translation par ε_r , par exemple. Le produit des deux est donc multiplié par ε_r . Or, nous savons que dans toutes les transitions le caractère de symétrie de la fonction d'ondes du système entier se conserve si toutefois l'énergie d'interaction est symétrique. Il s'ensuit que pour l'état initial et l'état final on doit avoir la relation

$$(28) \quad \varepsilon' r' = \varepsilon r,$$

où les grandeurs affectées du signe prime se rapportent à l'état final.

Si, en particulier le deuxième système est le champ électromagnétique contenant M_{kj} quanta de lumière de vecteur d'ondes \underline{k} et de polarisation j , lors d'une translation infinitésimale S , sa fonction d'ondes sera multipliée par

$$e^{i \sum_{kj} k_x M_{kj} \delta},$$

donc lors de notre transformation finie (2) par

$$e^{i \sum_{kj} k_x M_{kj} d}.$$

Si donc ΔM et ΔN désignent la variation des nombres quantiques lors

du processus d'interaction, on aura

$$e^{i \left(\sum_{fj} \Delta N_{fj} + \sum_{kj} \Delta M_{kj} k_x d \right)} = 1$$

ou encore

$$(29) \quad \sum_{fj} \Delta N_{fj} + \sum_{kj} \Delta M_{kj} k_x d = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$$

De même

$$\sum_{fj} \Delta N_{fj} + \sum_{kj} \Delta M_{kj} k_y d = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$$

.....

L'intervention des nombres $\pm 2\pi$, etc., au second membre est caractéristique de la structure atomique. Si l'on avait considéré un milieu continu, on aurait trouvé une relation analogue mais avec zéro au second membre.

6. DISPERSION DE LA LUMIÈRE ⁽¹⁾. — Considérons en particulier la dispersion de la lumière par le cristal. Soit \underline{k} le vecteur d'onde de la radiation incidente, \underline{k}' celui de la radiation diffusée. Les processus les plus importants seront ceux où les nombres quantiques du réseau ne sont pas modifiés. On a donc

$$\begin{aligned} (k_x - k'_x)d &= 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots \\ (k_y - k'_y)d &= 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots \\ (k_z - k'_z)d &= 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots \end{aligned}$$

c'est-à-dire les conditions d'interférence bien connues de Laue-Bragg. Comme du principe de conservation de l'énergie, il s'ensuit en même temps que la lumière diffusée doit avoir la même longueur d'onde, la diffusion n'est possible que si $k > \frac{\pi}{a}$ c'est-à-dire si la longueur d'onde de la radiation est inférieure au double de la constante du réseau. Par suite, dans le domaine visible une telle diffusion n'est pas possible, toute diffusion de lumière dans le visible doit être liée à une variation de l'état de vibration.

Considérons tout d'abord le cas le plus simple où $\Delta N = \pm 1$. Un quantum élastique doit donc être détruit ou excité. De (29) on tire

(1) P. DEBYE, *Ann. des Physik*, **43** (1914), 49 ; BRILLOUIN, *Annales de Physique*, **17** (1922), 88 ; I. WALLER, *Uppsala Univ. Arsskr.* (1925), n° 1.

les conditions

$$(30) \quad \begin{cases} (k_x - k'_x)d + f_x = 0, \pm 2\pi, \dots \\ (k_y - k'_y)d + f_y = 0, \pm 2\pi, \dots \\ (k_z - k'_z)d + f_z = 0, \pm 2\pi, \dots \end{cases}$$

En même temps le principe de conservation de l'énergie nous donne

$$\omega - \omega' \pm \omega_{fj} = 0.$$

On voit que les trois premières équations déterminent univoquement f comme fonction de k et k' , car dans le visible seule la solution avec zéro au second membre entre en ligne de compte. D'autre part, la dernière équation détermine alors le module de k' quand sa direction est donnée. Nous voyons donc que pour une direction déterminée de diffusion ; la lumière n'est diffusée que par des ondes élastiques de vecteur d'onde déterminé. Sa fréquence ω augmente ou diminue suivant qu'il y a annihilation ou production d'énergie élastique.

On obtient facilement pour la variation de fréquence

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{\lambda} v_j \sin \frac{\theta}{2},$$

où les v_j ont la même signification que dans (26) et où θ est l'angle de diffusion. On obtient donc pour une radiation monochromatique incidente six composantes. Mais si on a affaire à un polycristal, on doit encore prendre la moyenne des orientations des axes du cristal, les v_j se mélangent et on obtient seulement un doublet avec deux composantes floues situées symétriquement par rapport à la fréquence de la radiation incidente. L'intensité augmente évidemment avec la force d'excitation de la vibration propre correspondante. De façon plus précise, la composante de plus courte longueur d'onde, qui intervient par annihilation d'un quantum est exactement proportionnelle au nombre de quanta entrant en jeu alors que la composante de grande longueur d'onde est proportionnelle à $N_{jj} + 1$, donc ne disparaît pas même aux basses températures.

Si nous passons maintenant au cas des plus petites longueurs d'ondes, les solutions des conditions d'interférence pour lesquelles le second membre ne disparaît pas interviennent également. Les vecteurs d'ondes de l'onde incidente et de l'onde diffusée doivent donc être de l'ordre de grandeur correspondant à une interférence du réseau

idéal, c'est-à-dire à une solution des conditions de Laue-Bragg. Elles différeront d'autant plus de celles de « l'interférence idéale » que le vecteur d'onde \underline{k} de l'onde élastique participant à la diffusion est plus grand.

Nous allons discuter cette diffusion d'un peu plus près. Nous nous intéressons avant tout à l'intensité de la diffusion et dans le calcul nous négligerons la variation de fréquence dont il a été question plus haut. Comme celle-ci est de l'ordre de grandeur d'une fréquence infra-rouge, ceci est déjà possible dans le visible et naturellement à *fortiori* dans le domaine des rayons X. Nous pouvons alors considérer les atomes comme immobiles. Si à un instant donné les atomes ont les élongations u_m , la phase de la lumière qu'ils diffusent est donnée par

$$\sum_m e^{i(\underline{k} - \underline{k}', \underline{m}d + \underline{u}_m)}.$$

(On y a supposé que les atomes étaient ponctuels ; on sait que les dimensions finies des atomes entraînent simplement que l'on doit multiplier l'intensité totale par le facteur de forme.) L'intensité est donc :

$$\mathfrak{J}(\underline{k}') = \sum_{\underline{m}\underline{m}'} e^{i(\underline{k} - \underline{k}', \underline{m} - \underline{m}')d} e^{i(\underline{k} - \underline{k}', \underline{u}_m - \underline{u}_{m'})}.$$

Nous admettons que l'exposant du deuxième facteur est petit et nous développons :

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{J}(\underline{k}') = \sum_{\underline{m}\underline{m}'} e^{i(\underline{k} - \underline{k}', \underline{m} - \underline{m}')d} \\ \left[1 + i(\underline{k} - \underline{k}', \underline{u}_m - \underline{u}_{m'}) - \frac{1}{2}(\underline{k} - \underline{k}', \underline{u}_m - \underline{u}_{m'})^2 + \dots \right]. \end{array} \right.$$

C'est l'intensité diffusée pour le cas où les atomes ont une configuration déterminée. Comme pratiquement le temps d'observation est long vis-à-vis des fréquences atomiques, nous devons faire la moyenne sur toutes les configurations avec leur probabilité statistique. Le terme linéaire disparaît et il reste à calculer

$$(32) \quad \overline{(\underline{k} - \underline{k}', \underline{u}_m - \underline{u}_{m'})^2}$$

Pour prendre cette moyenne, nous décomposons d'après (13b) en vibrations propres et nous tenons compte de ce que dans la moyenne stas-

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

tistique les phases des différents a_{jj} sont indépendantes à moins qu'elles ne soient liées par la condition de réalité. La moyenne d'un produit $\overline{a_{jj} a_{j'j'}}$ disparaît donc toujours à moins que $\underline{f} = -\underline{f}'$, $\underline{j} = -\underline{j}'$. Dans ce cas elle est égale à la moyenne de $|a_{jj}|^2$. En tenant compte de ceci on obtient à partir de (32), en y introduisant pour les moyennes des intensités leur valeur tirée de (20) et en remplaçant suivant la méthode habituelle la sommation par une intégration

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{(k - k', \underline{u}_m - \underline{u}_{m'})^2} &= \frac{N}{2} \sum_{jj} (k - k', e_{jj})^2 \overline{|a_{jj}|^2} [\text{I} - \cos(f, \underline{m} - \underline{m}')] \\ &= 2 \frac{\text{I}}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint d f_x d f_y d f_z (k - k', e_{jj})^2 \frac{h}{2M\omega_{jj}} [\text{I} - \cos(f, \underline{m} - \underline{m}')] \overline{N}_{jj} \end{aligned} \right.$$

Nous introduisons maintenant cette expression dans (31) :

$$\mathfrak{J}(k) = \sum_{mm'} e^{i(k - k', \underline{m} - \underline{m}')d} \left\{ \text{I} - \frac{\text{I}}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint d f_x d f_y d f_z (k - k', e_{jj})^2 \frac{h}{2M\omega_{jj}} [\text{I} - \cos(f, \underline{m} - \underline{m}')] \overline{N}_{jj} \right\}$$

La sommation sur m et m' est facile à effectuer. Il y intervient, en effet, seulement des sommes sur des fonctions périodiques. Si nous désignons par \mathfrak{J}_0 la fonction d'interférences du réseau idéal

$$\mathfrak{J}_0(k - k') = \sum_{mm'} e^{i(k - k', \underline{m} - \underline{m}')d}$$

on a :

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}(k) &= \mathfrak{J}_0(k - k') \left\{ \text{I} - \frac{\text{I}}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint d f_x d f_y d f_z (k - k', e_{jj})^2 \frac{h}{2M\omega_{jj}} \overline{N}_{jj} \right\} \\ &+ \frac{\text{I}}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint d f_x d f_y d f_z (k - k', e_{jj})^2 \frac{h}{4M\omega_{jj}} \overline{N}_{jj} \left(\mathfrak{J}_0(k - k' + \frac{f}{d}) \right) \end{aligned}$$

De l'intensité est donc enlevée à la raie idéale du réseau et répartie sur toutes les directions de diffusion. Si nous considérons une direction déterminée et si nous désignons par k la différence entre la valeur de $\underline{k} - \underline{k}'$ et la solution la plus voisine de (30), par suite des propriétés de la fonction d'interférences, seules les ondes avec $f = \pm k$ apportent une contribution sensible à l'intégration (c'est justement le résultat

que nous avons déduit plus haut de façon générale) et nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 & + \mathfrak{J}_0\left(k - k' - \frac{l}{a}\right). \\
 \mathfrak{J}_1(k) = & \mathfrak{J}_0(k) \left\{ 1 - \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint df_x df_y df_z (k - k', e_{fj}) \frac{\hbar}{2M\omega_{fj}} \bar{N}_{fj} \right\} \\
 & + \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j (k - k', e_{kj})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_{fj}} \bar{N}_{fj} \iiint df_x df_y df_z \mathfrak{J}_0\left(\frac{l}{a} - k\right).
 \end{aligned}$$

Pour les hautes températures, d'après (23), N_{fj} est proportionnel à $\frac{1}{\omega_{fj}}$; aux basses températures seuls les négatifs sont différents de zéro et sont constants, indépendants de f . Dans les deux cas on obtient ainsi une intensité diffusée qui s'étend essentiellement sur tout l'espace compris entre deux raies « idéales » quoiqu'elle ait un maximum pour $k = 0$. Mais ce maximum n'est pas assez net pour entraîner la continuité avec la raie primitive. La diffusion thermique ne produit donc pas d'élargissement de la raie mais seulement son affaiblissement. Cet affaiblissement est, comme on le voit, proportionnel à la température absolue tant que $T > \Theta$ mais pour $T \ll \Theta$ il devient constant. Historiquement ceci donna lieu à la démonstration expérimentale de l'existence de l'énergie des oscillations au zéro absolu, sur quoi l'ancienne théorie des quanta ne donnait pas de notion bien définie. (1)

Si la température est très élevée, notre approximation (31) n'est plus permise car l'exposant devient plus grand que 1. Physiquement, ceci signifie qu'il y a déjà une probabilité sensible pour les processus auxquels participent deux ou plus quanta élastiques. La théorie plus rigoureuse donne alors pour l'intensité de la raie affaiblie l'expression e^{-M} où M se déduit en posant l'intensité, obtenue avec notre approximation non permise ici, égale à $1 - M$.

7. CORPS LIQUIDES ET SOLIDES. — Le fait qu'aucun élargissement de la raie n'intervient est à première vue étonnant, car la largeur des raies est en rapport étroit avec la cohérence des positions des atomes éloignés. On veut dire par là que si la fluctuation dans l'écart de deux atomes est supérieure à la constante du réseau, l'intensité moyenne de

(1) R. W. JAMES, J. WALLER et D. R. HARTREE, *Proc. Roy. Soc. (A)* **118** (1928), 334.

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

la diffusion, pour autant qu'elle provient de ces deux atomes, est exactement la même que s'ils diffusaient indépendamment l'un de l'autre, c'est-à-dire de façon incohérente. Or, en général, cette fluctuation augmente avec la distance. Si pour une distance déterminée elle est égale à la constante du réseau, nous appellerons cette distance la longueur de cohérence. Le cristal diffuse alors évidemment exactement comme des petits cristaux isolés dont les dimensions linéaires sont égales à la longueur de cohérence. Notre résultat précédent nous dit donc que la longueur de cohérence est infinie.

Ce résultat est étonnant parce que dans les réflexions intuitives sur le mouvement des atomes, on pense habituellement au modèle linéaire. Or dans ce cas, la position d'équilibre de chaque atome n'est déterminée que par l'atome voisin (ou tout au moins en premier lieu par celui-ci) de sorte que par une fluctuation d'un atome, tous les autres atomes sont également déplacés de la même grandeur. On doit donc calculer la probabilité pour une certaine position de deux atomes éloignés à partir des fluctuations dans la distance de deux atomes voisins simplement par superposition des erreurs et l'amplitude moyenne de la fluctuation est donc proportionnelle à la racine carrée du nombre des atomes intermédiaires, c'est-à-dire proportionnelle à la racine carrée de la distance.

Cette remarque est, comme nous le montrerons, correcte dans le cas unidimensionnel, mais n'est plus exacte dans le cas tridimensionnel. Le modèle linéaire a, en effet, la propriété suivante, que nous avons essentiellement utilisée dans le raisonnement précédent : chaque atome partage la chaîne en deux parties et constitue donc le seul terme de liaison entre ces chaînes. Si donc je déplace artificiellement cet atome par rapport à son voisin de gauche, toute la moitié de droite de la chaîne suivra le mouvement, car ces atomes ne peuvent connaître la « vraie » position d'équilibre que par l'intermédiaire de l'atome en question et celui-ci ne remplit plus maintenant cet office.

Or, dans le cas tridimensionnel, entre deux atomes éloignés, il n'y a pas seulement les atomes qui sont situés en ligne droite avec ceux-ci, mais on peut passer de l'un à l'autre de toutes sortes d'autres façons. Afin que l'atome éloigné « oublie » sa position d'équilibre, il est donc nécessaire que sur chacun des chemins possibles il y ait au moins un atome déplacé et ceci est déjà trop invraisemblable.

Considérons les choses de façon encore plus explicite : le carré de

la fluctuation de la position relative est donné par l'expression $(u_m - u_{m'})_x^2$ intervenant dans (33). Si nous prenons le cas des hautes températures, on a

$$\begin{aligned} \overline{(u_m - u_{m'})_x^2} &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint dt_x dt_y dt_z e^{\frac{x^2}{2M\omega_j^2}} \frac{kT}{2M\omega_j^2} [1 - \cos(f, m - m')] \\ &= \frac{kT}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{M} \sum_j \iiint dt_x dt_y dt_z \frac{e^{\frac{x^2}{2M\omega_j^2}}}{\omega_j^2} \\ &\quad - \sum_j \iiint dt_x dt_y dt_z \frac{e^{\frac{x^2}{2M\omega_j^2}}}{\omega_j^2} \cos(f, m - m'). \end{aligned}$$

Nous écrivons à côté l'expression analogue pour la chaîne linéaire :

$$(u_m - u_{m'})^2 = \frac{2kT}{2\pi M} \int df \frac{1 - \cos f(m - m')}{\omega_f^2}.$$

Dans le cas tridimensionnel, nous pouvons procéder de la façon suivante pour évaluer l'intégrale : chaque intégrale est finie, la première ne dépend pas de $m - m'$, tandis qu'on voit facilement sur la deuxième qu'elle tend vers zéro pour les grandes valeurs de $m - m'$. La première intégrale donne donc la limite de la fluctuation pour une distance infiniment grande. Nous voyons donc que lorsque la distance augmente, la fluctuation dans la position des atomes les uns par rapport aux autres tend vers une limite constante qui pour des températures pas trop élevées (en pratique toujours) est inférieure à la constante du réseau et est du même ordre de grandeur que la fluctuation dans la distance de deux atomes voisins.

Toutefois, pour une chaîne linéaire, nous voyons que l'on ne peut plus diviser l'intégrale en deux termes ; en effet chacun divergerait car l'élément de volume est maintenant df au lieu de $f^2 df$ et par suite ne compense plus de dénominateur qui s'annule pour $f = 0$. Au contraire, on voit que maintenant la principale contribution à l'intégrale vient des ondes longues (f petit) et il est par suite permis de considérer la vitesse du son comme constante et d'étendre l'intégration sur f jusqu'à l'infini. On obtient ainsi :

$$(u_m - u_{m'})^2 = \frac{2kTd^2}{2\pi Mv^2} |m - m'| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - \cos x}{x^2} dx = \frac{kT}{Mv^2} d |m - m'|.$$

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

Pour un modèle linéaire nous obtenons donc réellement le résultat que le carré de la fluctuation est proportionnel à la distance, par suite que l'amplitude de la fluctuation augmente avec la racine carrée de la distance.

C'est à cette circonstance que l'on doit attribuer l'origine de la distinction qualitative qui existe entre les états solide et liquide. Dans un liquide la cohérence ne se conserve pas à longue distance quoique naturellement les atomes voisins forment de préférence les arrangements d'énergie minimum. Dans le cas unidimensionnel la différence entre solide et liquide ne serait que quantitative et, au lieu d'un point de fusion bien déterminé, on aurait là un passage continu.

8. ANHARMONICITÉ ⁽¹⁾. — Dans nos considérations précédentes, les équations du mouvement du réseau sont linéaires. Ceci provient de l'hypothèse faite lors de la déduction de (8) que dans le développement de Taylor de l'énergie potentielle on peut se limiter au premier terme qui y intervient. C'est, en général, le cas tant que l'amplitude du mouvement atomique est petite vis-à-vis de la constante du réseau. Les termes négligés ne donnent donc jamais lieu qu'à une petite correction en dehors des très hautes températures. Ces températures sont d'ailleurs caractérisées empiriquement par les écarts d'avec la loi de Dulong et Petit pour les chaleurs spécifiques, loi qui se déduit de notre modèle pour $T > \theta$.

Or, pour certains problèmes ces petites corrections sont justement d'importance capitale. En effet, d'après notre modèle les différentes ondes planes dans le cristal sont indépendantes les unes des autres ; entre elles n'existe aucun couplage. Or, les termes d'ordre supérieur dans l'énergie potentielle introduisent justement un couplage entre elles. Leur rôle est par suite analogue à celui des chocs dans la théorie du gaz parfait : par eux-mêmes ils n'entraînent qu'une petite perturbation du mouvement, mais qui introduit le couplage entre les atomes couplage d'une importance décisive pour l'introduction de l'équilibre thermique ainsi que pour les phénomènes de transport.

Si nous prenons en considération les termes d'ordre immédiatement supérieur dans le développement du potentiel, nous obtiendrons

(1) R. PEIERLS, *Ann. d. Physik* (5), **3** (1929), 1055.

dans l'équation du mouvement (8) des termes supplémentaires quadratiques par rapport aux élongations. Si nous gardons par suite les définitions (13) et (14) des coefficients a_{ij} , l'équation du mouvement pour ceux-ci ne sera plus comme auparavant

$$\dot{a}_{ij} - i\omega_{ij}a_{ij} = 0,$$

mais il s'y ajoutera des termes quadratiques que nous écrivons tout d'abord de façon absolument générale sous la forme

$$(35) \quad \dot{a}_{ij} - i\omega_{ij}a_{ij} = \sum_{j'j''} V_{-j-j',j',j''} a_{j'j''} a_{ij},$$

Or, les coefficients V sont soumis à certaines restrictions liées à la symétrie de translation. Si en effet on introduit la transformation (2), on voit sur la définition des a_{ij} , que a_{ij} est multiplié par e^{-if_x} . Pour que (35) reste invariant lors de cette transformation les deux membres doivent être multipliés par le même facteur, c'est-à-dire que tous les coefficients pour lesquels on n'a pas

$$e^{-i(f_x' + f_x'')} = e^{-if_x},$$

doivent disparaître par suite

$$(36) \quad V_{j,j',j'',j'''} = 0 \quad \text{si on n'a pas} \quad \begin{cases} f_x + f_x' + f_x'' = 0, \pm 2\pi \\ f_y + f_y' + f_y'' = 0, \pm 2\pi \\ f_z + f_z' + f_z'' = 0, \pm 2\pi, \end{cases}$$

Pour voir plus facilement l'allure des solutions de (35), introduisons à nouveau les coefficients b_{ij} :

$$(35') \quad b_{ij} = \sum_{j'j''} V_{-j-j',j',j''} b_{j'j''} b_{ij} e^{i(\omega_{j'j'} + \omega_{j''j''} - \omega_{ij})t}.$$

Tant que les coefficients d'anharmonicité V sont petits, on peut appliquer un procédé d'approximation en considérant tout d'abord les b au second membre comme constants, en déterminant par intégration leur valeur en première approximation, puis introduisant à nouveau ces valeurs au second membre, etc. On voit alors qu'en première approximation, seuls sont grands les coefficients pour lesquels il y a

résonance, c'est-à-dire pour lesquels

$$\omega_{fj'} + \omega_{f''j''} - \omega_{jj} = 0.$$

On peut alors passer de la façon habituelle des amplitudes aux intensités. Mais, si maintenant on considère la variation dans le temps d'une onde déterminée, au second membre n'interviennent pas seulement les intensités, c'est-à-dire les carrés des amplitudes des autres ondes, mais aussi les produits des différents b_{jj} . Or, nous ne nous intéressons pas aux fluctuations accidentelles de l'intensité d'une onde déterminée mais à la répartition générale de l'énergie de vibration.

Au lieu donc de calculer l'intensité pour une valeur unique de f , nous allons calculer sa moyenne pour un intervalle qui contienne beaucoup de vibrations propres, mais qui est encore petit vis-à-vis de 2π . Lors de l'évaluation des sommes sur un tel intervalle nous admettrons que les intensités et les phases sont réparties statistiquement sur l'intervalle. Cette hypothèse de désordre correspond aux hypothèses sur le nombre de chocs de la théorie cinétique des gaz. Nous n'entrerons pas ici dans les problèmes de mécanique statistique qui sont liés à la justification de cette hypothèse. On obtient au moyen de celle-ci le résultat que tous les produits d'amplitudes différentes disparaissent en moyenne (par suite du désordre des phases) et il ne reste au second membre de notre équation que les intensités. Désignons par E_{jj} la moyenne de l'énergie d'oscillation prise sur un intervalle de f de la grandeur indiquée ci-dessus et considérons la variation de cette grandeur sur un temps qui est suffisamment grand pour que seul les processus de résonance jouent un rôle dans (35') ; nous obtiendrons

$$(37) \quad E_{jj}(t) - E_{jj}(0) = t \cdot \sum_{j'j''j'''} \omega_{jj} D_{-f-j',j'',j'''} \left(\frac{E_{fj'} E_{f''j''}}{\omega_{fj'} \omega_{f''j''}} - \frac{E_{ff} E_{fj'}}{\omega_{ff} \omega_{fj'}} - \frac{E_{ff} E_{f''j''}}{\omega_{ff} \omega_{f''j''}} \right).$$

Ici les D_{jj}, j', j'', j''' sont des coefficients en rapport étroit avec les carrés des V_{jj}, j', j'', j''' qui interviennent dans (35''); l'intégration sur le facteur de temps a déjà été faite pour eux. Par suite D_{jj}, j', j'', j''' n'est différent de zéro que si tout d'abord (36) est satisfait et si de plus

$$(38) \quad \omega_{jj} + \omega_{fj'} + \omega_{f''j''} = 0.$$

La signification physique des trois termes de (37) ressort de la consi-

dération suivante : supposons qu'au début il n'y ait d'excitées que deux oscillations déterminées. Alors, par suite de l'anharmonicité une troisième peut prendre naissance s'il existe une solution des quatre équations (36) et (38). Ceci s'exprime dans le premier terme de (37) en ce que la variation de l'intensité d'une onde déterminée est proportionnelle à l'intensité des deux autres. De plus, l'intensité des oscillations primitives varie également et ceci est la signification des deux autres termes dans lesquels la variation d'intensité d'une onde est proportionnelle à sa propre intensité et à celle d'une autre onde avec laquelle elle peut interférer.

La somme des énergies des trois ondes participantes doit naturellement être constante comme on le vérifie facilement sur (37).

Le calcul analogue pour la théorie quantique se poursuit exactement de la même façon. Avec les mêmes hypothèses sur la formation des moyennes sur le désordre et sur la longueur de l'intervalle de temps, on obtient la formule suivante pour la variation dans le temps de la valeur moyenne d'un nombre quantique :

$$(39) \quad N_{jj}(t) - N_{jj}(0) = t\hbar \sum_{j'j''} D_{-j-j'j''} [(N_{-j-j} + 1)(N_{j'j'} + 1)(N_{j''j''} + 1) - N_{-j-j}N_{j'j'}N_{j''j''}].$$

Les coefficients D sont les mêmes que précédemment. Le premier terme correspond (cf. (20)) à la probabilité que les trois oscillateurs f, j, j', j'' gagnent chacun un quantum, le second terme à la probabilité qu'ils en perdent un. Cela surprend tout d'abord que de tels processus semblent intervenir, mais ceci n'a qu'une signification formelle car si on tient compte de (38) on voit que un des nombres j, j', j'' au moins doit être négatif. Mais si un des nombres quantiques négatifs (21) diminue cela est équivalent à une augmentation du nombre quantique positif correspondant.

Les règles de sélection (36) et (38) ont ici une signification immédiate, car (38) signifie que lors du processus en question il doit y avoir conservation de l'énergie et (36) est maintenant un cas particulier de (29) et correspond à la conservation de la symétrie de translation.

9. ÉQUILIBRE STATISTIQUE, CONDUCTION DE LA CHALEUR. — Si nous nous donnons à l'origine une répartition quelconque de l'énergie d'oscillation sur les différentes vibrations propres, cette répartition ne va pas se conserver, mais va se modifier conformément à (39). C'est seulement quand l'expression (39) disparaît pour toutes les valeurs de f et j que nous sommes en présence d'une répartition stationnaire. Il est tout d'abord facile de voir que (23) est une répartition stationnaire. Dans ce but remarquons que le rapport des premier et deuxième termes dans (39) est donné par

$$\frac{N_{-f-j} + 1}{N_{-f-j}} \cdot \frac{N_{fj'} + 1}{N_{fj'}} \cdot \frac{N_{f''j''} + 1}{N_{f''j''}}.$$

Si nous posons donc

$$(40) \quad \frac{N_{fj} + 1}{N_{fj}} = e^{x_{fj}}; \quad N_{fj} = \frac{1}{e^{x_{fj}} - 1},$$

la répartition est stationnaire si

$$x_{fj} + x_{f'j'} + x_{f''j''} = 0$$

pour toutes les combinaisons de $fj, f'j', f''j''$, pour lesquelles le coefficient $D_{fj, f'j', f''j''}$ n'est pas nul. En particulier (41) est donc satisfait si $x_{fj} = \text{const. } \omega_{fj}$. Or, par suite de (40) ceci nous amène à la formule de PLANCK (23), la constante ayant la signification de $\frac{h}{kT}$.

On peut également démontrer facilement que l'écart de la répartition d'avec la loi de PLANCK diminue au cours du temps de sorte que toute distribution doit se transformer au bout de quelque temps en la distribution de PLANCK, s'il n'existe pas d'autres distributions stationnaires. On peut montrer qu'il n'y a pas d'autres distributions pour lesquelles (39) disparaît. Il est pour cela d'importance décisive que nous ayons affaire à un milieu à structure atomique et non à un continuum. Pour un milieu continu en effet (36) serait valable sous une forme plus restrictive, seules les solutions avec zéro au second membre étant permises. Dans ces conditions, nous aurions encore une seconde possibilité de construire une répartition stationnaire en posant dans (40)

$$x_{fj} = \text{const. } f_x.$$

Plus généralement nous obtenons une solution de (41) sous la forme

$$x_{ij} = \frac{k\omega_{ij}}{kT} + \alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z,$$

de telle sorte qu'à toute température il existe une infinité de répartitions stationnaires. Celles-ci donneraient un caractère différent aux valeurs positives et négatives de f , c'est-à-dire aux ondes se propageant vers la droite et vers la gauche. A une telle répartition correspondrait donc un transport d'énergie qui serait stationnaire sans qu'il soit nécessaire qu'il existe un gradient de température (gradient d'énergie). Dans ce cas donc la conductibilité thermique serait infinie.

Dans un cristal réel, à structure atomique, interviennent comme nous le verrons, réellement toutes les sortes de solutions de (36) et (38), il n'existe donc plus de principe de conservation aussi simple. Tout flux thermique va donc s'amortir s'il n'est pas engendré continuellement à nouveau par un gradient de température.

Pour avoir un aperçu sur la relation entre la diminution d'un écart avec l'équilibre et la conductibilité thermique, on peut faire la remarque suivante : si une onde a une intensité qui est supérieure ou inférieure à celle qui lui est attribuée dans l'équilibre thermique, un certain temps s'écoulera jusqu'à ce que par l'intermédiaire de l'anharmonicité son intensité ait pris la valeur correcte. Pendant ce temps, l'onde a accompli un certain trajet que nous appellerons libre parcours des ondes. En un point déterminé, où règne la température T , l'intensité des ondes allant de la droite vers la gauche ne sera pas celle qui correspond à la température T , mais celle qui correspond à un point situé à une distance l vers la droite. Elles correspondent donc à une température $T + l \frac{dT}{dx}$. Leur énergie est donc supérieure à celle qui correspond à l'équilibre de $C l \frac{dT}{dx}$ (C étant la chaleur spécifique de l'oscillation propre correspondante). Les ondes se déplaçant dans la direction opposée ont une intensité trop faible de la même quantité. Comme les deux ondes se déplacent avec la vitesse v , leur contribution au flux d'énergie résultant est $2vcl \frac{dT}{dx}$. Ceci n'a lieu que pour les ondes qui se propagent exactement dans la direction du gradient de température, les autres ondes donnent une contribution proportionnellement plus

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

faible et en faisant la moyenne sur les directions on obtient un facteur $\frac{1}{3}$. La conductibilité thermique totale devient donc

$$\sum_{ij} \frac{2}{3} v_{ij} l_{ij} C_{ij}.$$

Si maintenant la température est grande vis-à-vis de Θ , C , sera, comme nous le savons, le même pour toutes les ondes et indépendant de la température. Or, le libre parcours est inversement proportionnel à la probabilité avec laquelle une onde trop fortement excitée s'amortit. Considérons maintenant (37) ou (39). La perte d'énergie d'une onde est ici proportionnelle à sa propre énergie supplémentaire multipliée par l'intensité d'une des autres ondes avec lesquelles elle peut interférer. Son temps d'amortissement et son libre parcours seront donc inversement proportionnels à l'intensité des autres ondes entrant en jeu. Or, aux hautes températures toutes les intensités sont proportionnelles à T . Par suite $l \sim \frac{1}{T}$ et la conductibilité thermique également est proportionnelle à $1/T$. Cette loi découverte par DEBYE est confirmée par l'expérience de manière satisfaisante.

Aux basses températures la chaleur spécifique de la plupart des oscillations disparaît, comme nous l'avons vu, très rapidement et l'on pourrait s'attendre, par suite, à ce que la conductibilité thermique décroisse à nouveau aux basses températures. Une discussion plus précise montre cependant que ce n'est pas le cas, car le libre parcours augmente dans de telles proportions que la diminution de C en est compensée. Pour le montrer, rappelons-nous que ce n'est qu'à cause des processus dans lesquels le second membre de (36) ne disparaît pas que la conductibilité thermique reste finie. Si ces processus n'interviennent pas, le corps se comporte comme un milieu continu, sa conductibilité thermique devient infinie. La résistance thermique est donc proportionnelle à la fréquence de ces processus.

Un processus de cette sorte a lieu de la façon suivante : deux ondes se propageant, par exemple, de la gauche vers la droite agissent ensemble et donneraient lieu dans un milieu continu à une onde dont le vecteur d'onde f est également dirigé vers la droite et est égal à la somme des deux vecteurs d'onde primitifs $f_x' + f_x''$. Si maintenant $f_x' + f_x''$ est plus grand que π , un tel vecteur d'onde ne peut intervenir mais à

sa place une onde peut être excitée dont le vecteur diffère justement de 2π de cette somme. Comme $f_{x'}$ et $f_{x''}$ sont tous deux inférieurs à π , on a $f_{x'} + f_{x''} - 2\pi < 0$. L'onde excitée transporte donc maintenant de l'énergie vers la gauche. On voit facilement que ce sont justement ces processus de retournement (« Umklapprozesse ») qui sont essentiels pour la destruction d'un flux d'énergie existant.

Leur probabilité est évidemment proportionnelle à l'intensité avec laquelle les oscillations f' et f'' sont excitées. Or, pour que le processus soit véritablement un processus de retournement, il faut évidemment que $f'_x + f''_x < \pi$ c'est-à-dire que l'un des deux vecteurs d'onde doit avoir une composante x supérieure à $\frac{\pi}{2}$. La fréquence du processus est donc proportionnelle à l'intensité avec laquelle de telles oscillations sont encore excitées.

La fréquence de toutes les oscillations pour lesquelles $f_x > \frac{\pi}{2}$ est d'autre part sûrement supérieure à une certaine valeur minima ω_0 qui correspond à $f_x = \frac{\pi}{2}$, $f_y = 0$, $f_z = 0$ et qui est à peu près égale à $\frac{1}{2} \omega_{\max}$. Dans ces conditions aux très basses températures l'intensité d'excitation de ces oscillations est d'après (23) inférieure à

$$\frac{I}{e^{\frac{h\omega_0}{kT}} - 1}$$

soit asymptotiquement inférieur à

$$e^{-\frac{h\omega_0}{RT}} \sim e^{-\frac{h\omega_{\max}}{2RT}} = e^{-\frac{\Theta}{2T}}$$

La conductibilité thermique croît donc pour les basses températures comme

$$(42) \quad f(T) e^{-\frac{\Theta}{2T}}$$

où f est une fonction qui se comporte au plus comme une puissance de T et dont la détermination nécessiterait des calculs plus compliqués.

Il est à peine nécessaire de remarquer que la loi (42) n'est valable que pour des cristaux idéaux sans impuretés et avec un réseau parfait.

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

Pour les cristaux réels, seuls accessibles aux mesures, il faut encore tenir compte des écarts avec le réseau idéal qui entraînent une diffusion des ondes élastiques. On peut montrer que la résistance additionnelle qui en découle est proportionnelle à T . On obtient donc pour un cristal réel aussi bien aux hautes qu'aux basses températures une résistance thermique proportionnelle à T , seulement le facteur de proportionnalité est différent et cela d'autant plus que le cristal est plus pur.

Jusqu'à présent nous ne possédons pas de mesures de la conductibilité thermique des isolants à des températures suffisamment basses pour permettre une vérification expérimentale de cette loi.

Nous avons jusqu'à présent supposé tacitement qu'il existe toujours en nombre suffisant des solutions de (36) et (38). Cela n'est pas évident. Considérons tout d'abord le cas d'un réseau monoatomique ; une discussion plus approfondie ⁽¹⁾ montre que : dans le cas unidimensionnel il n'existe pas de solution de ces équations (en dehors de la solution banale où l'un des trois vecteurs d'onde disparaît et à laquelle naturellement ne correspond aucun processus réel de transition). Dans le cas tridimensionnel il n'y a également pas de solution pour lesquelles l'indice j soit le même pour les trois ondes. Au contraire il existe une grande multiplicité de solutions pour lesquelles des j différents interviennent, c'est-à-dire pour lesquelles nous avons interférence entre les ondes de différents états de polarisation.

Pour un cristal du type NaCl il y a encore d'autres solutions pour lesquelles les ondes appartiennent en partie à la branche optique, en partie à la branche acoustique. (Il y a également alors de telles solutions pour le cas unidimensionnel) ⁽²⁾.

10. ABSORPTION DES RADIATIONS INFRA-ROUGES ⁽³⁾. — Un cristal du type NaCl absorbe, comme il est bien connu, la radiation infra-rouge de fréquence égale à la fréquence maxima de la branche optique. On le déduit facilement de la formule générale (29) quand on la spécialise pour le cas où un photon est absorbé et un

(1) R. PEIERLS, *loc. cit.*, p. 1079.

(2) M. BLACKMAN a attiré mon attention sur ce point.

(3) M. BORN et M. BLACKMAN, *Z. Physik*, **82**, (1933) 55 ; M. BLACKMAN, *Z. Physik*, **86** (1933), 421.

quantum élastique émis ($\Delta M_k = -1$, $\Delta N_{jj} = 1$). On voit donc que

$$\underline{f} = \underline{ka}.$$

La périodicité de l'onde élastique excitée doit donc être égale à celle de l'onde lumineuse. Or, on déduit du principe de conservation de l'énergie que la fréquence des deux oscillations doit être égale, par suite la longueur d'onde de la lumière est beaucoup plus grande que la constante du réseau. Le vecteur d'onde \underline{f} de l'oscillation élastique excitée est donc très petit vis-à-vis de 2π ; nous pouvons donc le négliger et admettre que l'onde de vecteur d'onde $f = 0$ est excitée. Seule l'oscillation de la branche optique entre en question, car la lumière communique aux ions de signes opposés des accélérations de sens contraires.

Considérons maintenant la lumière dont la fréquence ne coïncide pas exactement avec la fréquence limite : il n'y aura aucune résonance mais une oscillation forcée sera communiquée à la vibration propre avec $f = 0$ et par suite de l'anharmonicité, d'autres oscillations, couplées avec celle-ci vont être excitées. Il peut donc y avoir encore résonance et par suite absorption de la lumière si la somme des fréquences propres des oscillations excitées de cette façon est égale à la fréquence de la lumière. Il peut y avoir encore résonance d'une autre manière : par suite de l'agitation thermique toutes les oscillations sont excitées de manière plus ou moins forte ; par l'intervention de l'oscillation forcée avec $f = 0$ vont intervenir des vibrations de combinaison qui peuvent à leur tour être égales à une fréquence propre. Pour cela, il est évidemment nécessaire que la fréquence de la lumière plus la fréquence de l'onde qui s'y superpose soit égale à la fréquence propre de l'onde engendrée. En d'autres termes, la fréquence de la lumière doit être ici égale à la différence des deux fréquences propres.

Cependant, deux fréquences propres quelconques ne peuvent pas intervenir, mais seulement celles qui sont couplées avec la fréquence limite optique. On doit donc avoir

$$V_{0j, j'j'', j''j''} \neq 0.$$

Ici j désigne une des trois branches optiques, à savoir : celle pour laquelle la direction d'oscillation est parallèle au vecteur optique de la lumière.

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

Il s'ensuit tout d'abord à cause de (36) que l'on doit avoir $f' = -f''$. Les fréquences lumineuses entrant en jeu pour une résonance sont donc du type

$$(43) \quad \omega_{j'}(f) \pm \omega_{j''}(f).$$

Enfin, les fréquences pour lesquelles $j' = j''$ ne peuvent pas intervenir, non plus. Pour celles-ci, en effet, le coefficient de couplage V doit disparaître. Cela se déduit de ce qu'à la fréquence limite optique appartient une forme de vibration pour laquelle les ions positifs et négatifs ont des phases opposées. La forme de vibration, qui s'obtient par superposition de deux vibrations propres de la même branche et de vecteurs d'onde opposés, donne, au contraire, la même phase pour les deux sortes d'ions. Une forme de vibrations ne peut donc pas être excitée par une autre. Dans le cas unidimensionnel ceci aurait pour conséquence que dans (43) seules la somme où la différence d'une fréquence optique et d'une fréquence acoustique peuvent entrer en jeu. Dans le cas tridimensionnel il est vrai que les combinaisons entre deux branches optiques ou deux branches acoustiques sont possibles, mais elles n'apporteront guère qu'une faible contribution à l'absorption. En tout cas, toutes les fréquences (43) sont situées dans un intervalle limité, mais leur répartition sur cet intervalle ne sera pas uniforme. Comme toutes les différences possibles sont inférieures à la fréquence maxima et que la plupart des sommes possibles de deux fréquences sont au contraire supérieures à ω_{\max} , on doit s'attendre à ce qu'on ait un maximum des deux côtés de la raie d'absorption proprement dite. Jusqu'ici nous ne possédons de calcul plus précis que pour le cas unidimensionnel (1). Dans ce cas les maxima sont aux deux extrémités du domaine de fréquence déterminé par (43) et sont même infiniment hauts. Ceci tient comme on le voit facilement (cf. p. ex. fig. 2) à ce que la plus grande et la plus petite des fréquences d'absorption dans (43) apparaissent comme somme et différence des fréquences optique et acoustique pour $f = \frac{\pi}{2}$. Or, $f = \frac{\pi}{2}$ correspond à la fréquence maxima de la branche acoustique et à la fréquence minima de la branche optique ; par suite les fréquences s'accroissent dans le voisinage et la densité

(1) M. BLACKMAN, *loc. cit.*.

des fréquences dans le voisinage de la fréquence donnée est infiniment grande.

Dans le cas tridimensionnel les choses deviennent plus compliquées, car là aussi la plus grande et la plus petite fréquences possibles apparaissent comme somme et différence des fréquences maxima et minima de deux branches. Mais l'extrémité supérieure d'une branche n'est atteinte que pour une valeur déterminée du vecteur $f_x f_y f_z$. Au voisinage de ce point le nombre des vibrations propres est donc proportionnel à

$$d(f_x^0 - f_x^0) d(f_y^0 - f_y^0) d(f_z^0 - f_z^0) \sim |f_- - f_0|^2 d|f_- - f_0|.$$

La densité des fréquences propres par intervalle de fréquence n'est donc pas infinie même si ω est une fonction quadratique de $|f - f_0|$.

D'autre part il n'est pas facile de tirer des conclusions directes de l'expérience, car dans toutes les mesures que nous possédons sur l'absorption infra-rouge on a toujours mesuré ou le pouvoir réflecteur ou la transparence, mais jamais deux constantes optiques en même temps sur le même échantillon ce qui serait nécessaire pour connaître aussi bien l'indice de réfraction que le coefficient d'absorption et d'en tirer les constantes optiques « microscopiques » que l'on doit comparer avec la théorie.

En tout cas, ces remarques expliquent pourquoi les propriétés optiques des cristaux dans l'infra-rouge ne peuvent être simplement représentées par une formule de dispersion du type habituel, c'est-à-dire par l'hypothèse d'oscillateurs amortis de mêmes fréquences. De plus, on peut comprendre aussi, qualitativement les maxima secondaires que l'on a trouvé surtout du côté des courtes longueurs d'onde de la fréquence des rayons restants.

11. ABSORPTION OPTIQUE (1). — Jusqu'à présent, nous avons considéré tous les atomes comme indiscernables à la position et à la vitesse près. Nous avons donc admis que le système électronique de chaque atome se trouvait dans l'état fondamental. En réalité, il peut arriver sous l'action de la lumière qu'un des atomes passe à un niveau excité. Pour traiter ce cas, nous devons évidemment tenir compte

(1) J. FRENKEL, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 17 et **37** (1931), 1276 ; R. PEIERLS, *Ann. d. Phys.*, **13** (1932), 905.

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

des degrés de liberté internes de l'atome. Les calculs sont un peu plus compliqués que précédemment et par suite du manque de place nous devons nous limiter à en donner les résultats pour autant qu'ils soient importants pour notre objet.

Si on admet que l'interaction entre atomes différents est faible, on peut partir en très grossière approximation d'un modèle dans lequel tous les atomes sont isolés. Un état est décrit dans ce cas par la donnée de l'état stationnaire dans lequel se trouve chaque atome et, de plus, par la position et la vitesse de tous les centres de gravité atomiques. Si maintenant on tient compte de l'interaction entre les différents atomes celle-ci dépend tout d'abord de la position des atomes, mais également de la position des électrons dans l'atome. Un état du système total qui dans l'image très grossière était stationnaire ne l'est plus maintenant. L'énergie d'interaction a des éléments de matrice qui correspondent à la transition entre deux états différents de cette sorte.

L'influence d'un tel élément de matrice sur la fonction propre et sur l'énergie du système est donnée, comme nous l'apprend de la théorie des perturbations de la mécanique quantique, par le rapport de l'élément de matrice à la différence des énergies des deux états.

Considérons tout d'abord l'état fondamental, c'est-à-dire l'état dans lequel chaque atome se trouve dans l'état fondamental. L'énergie de l'état immédiatement supérieur en différera en général d'une quantité qui est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'excitation. Or, celle-ci est en général plus grande que l'énergie de liaison entre les atomes et l'on peut par suite négliger pour le moment les éléments de matrice qui correspondent aux transitions de l'état fondamental aux états supérieurs. Il ne nous reste plus alors que l'élément diagonal de l'énergie d'interaction, c'est-à-dire la valeur moyenne de l'énergie de perturbation prise sur les configurations électroniques. L'énergie ainsi calculée doit être ajoutée à l'énergie atomique. Mais elle dépend encore des positions relatives des atomes et donne par suite l'énergie « potentielle » pour leur mouvement, elle n'est donc rien d'autre que l'énergie potentielle U que nous avons supposée connue dans nos raisonnements antérieurs. Nous revenons ainsi pour l'état fondamental à la méthode que nous avons employée antérieurement.

Les choses se passent de manière plus compliquée pour l'état

où l'un des atomes, par exemple le \underline{m} ^{ième} est excité. Ici en effet, il n'y a pas seulement des transitions vers l'état fondamental ou vers des états d'excitation supérieurs ou encore vers des états où deux atomes sont excités : elles sont en effet exactement comme auparavant sans importance parce que liées à une grosse variation d'énergie. En dehors d'elles il existe la transition à un état où au lieu du \underline{m} ^{ième}, par exemple, c'est le $(\underline{m} + \underline{n})$ ^{ième} qui est excité. A cet état correspond évidemment exactement la même énergie tant qu'on néglige l'interaction ; par suite l'interaction va produire une très grande variation dans ces états. On peut se rendre compte de la manière dont cela a lieu tout d'abord sur le cas particulier où dans l'expression de l'interaction on néglige les élongations des atomes, c'est-à-dire où l'on calcule les intégrales d'interaction comme si tous les atomes étaient situés à leur place correcte dans le réseau idéal.

Alors on peut décomposer la fonction d'onde de l'état en question de la façon suivante :

$$(44) \quad \psi = \chi(u) \cdot \sum a_{\underline{m}} \Phi_{\underline{m}}$$

où $\Phi_{\underline{m}}$ est la fonction d'onde d'approximation grossière pour le cas où tous les atomes sont dans le cas fondamental et seul le \underline{m} ^{ième} est excité. $\chi(u)$ est une fonction qui dépend des élongations de tous les atomes et qui satisfait à la même équation que la fonction d'onde pour le mouvement atomique dans l'état fondamental ; $a_{\underline{m}}$ satisfait à l'équation.

$$(45) \quad \varepsilon a_{\underline{m}} = \sum_{\underline{n}} J_{\underline{n}} a_{\underline{m} + \underline{n}},$$

où ε est la variation d'énergie qui est justement produite par la prise en considération des éléments de matrice $J_{\underline{n}}$, les $J_{\underline{n}}$ sont les éléments de matrice en question pour la transition de l'état où l'atome \underline{m} est excité à l'état où c'est l'atome $(\underline{m} + \underline{n})$ qui est excité.

Comme nous avons négligé les écarts des atomes avec leurs positions d'équilibre, il y a symétrie de translation complète ce qui se traduit par le fait que les éléments de matrice ne dépendent plus de \underline{m} .

Exactement comme auparavant, nous pouvons donc indiquer de suite les solutions de cette équation ; elles sont

$$(46) \quad a_{\underline{u}} = \text{const.} \cdot e^{i\underline{k}\underline{m}}$$

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

Nous voyons donc que dans l'état stationnaire l'atome ne conserve plus son énergie d'excitation, mais qu'au lieu de cela une « onde d'excitation » se propage à travers le réseau. L'énergie qui tout d'abord est supérieure à celle de l'état fondamental d'une grandeur de l'ordre de l'énergie d'excitation est de plus différente suivant le vecteur d'onde k de cette onde. L'état excité n'est donc plus net mais à sa place il y a une large bande de valeur de l'énergie dont la largeur est donnée à peu près par la grandeur des intégrales J qui interviennent dans (45) et qui dans les cas normaux sont à peu près de l'ordre de 0,1 volt.

Dans les cristaux cubiques les états excités sont, en tout cas pour autant qu'ils interviennent dans l'absorption optique, triplement dégénérés de telle sorte qu'au lieu d'une seule fonction Φ_m il en existe trois différentes et par suite trois coefficients a_m qui se comportent comme les trois composantes d'un vecteur. On doit donc également assigner une polarisation à l'onde d'excitation. Par ailleurs, les calculs dans ce cas ont lieu exactement comme lors de la solution de l'équation de vibration à trois dimensions.

Jusqu'à présent nous avons négligé l'influence des oscillations atomiques sur les intégrales d'interaction ; de façon plus précise, nous l'avons fait pour les intégrales de résonance J_n qui sont responsables de la propagation d'excitation. De plus, pour arriver à (45), nous avons opéré comme si la dépendance des éléments diagonaux de l'interaction du mouvement du noyau était la même que dans l'état fondamental. En toute rigueur les deux choses ne sont naturellement pas exactes. Il est évident qu'un atome excité est soumis à d'autres forces dans le champ de ses voisins qu'un atome normal (un atome excité a en général un plus grand diamètre) et que la propagation de l'onde d'excitation est essentiellement modifiée si quelques atomes ne sont pas exactement à leurs places.

Si on tient compte maintenant de ces corrections, la fonction d'onde d'un état stationnaire d'énergie totale E ne se décompose plus en un produit comme dans (44), mais nous pouvons toujours la représenter comme une somme de tels produits :

$$(47) \quad \psi = \sum_{N_{FJK}} A_{N_{FJK}} \chi_{N_{FJK}} \sum e^{ikm} \Phi_m$$

où les $A_{N_{FJK}}$ sont des coefficients à déterminer à partir de l'équa-

tion d'onde. Ici encore d'ailleurs nous pouvons utiliser la symétrie de translation pour reconnaître que tous les coefficients de cette série n'interviennent pas en réalité. Nous savons en effet, d'après nos considérations générales du premier paragraphe que la fonction ψ lors de la translation (2) doit être multipliée par un facteur simple et pour cela il est évidemment nécessaire que chaque terme de (47) soit multiplié par le même facteur. En analogie exacte avec (29), nous pouvons donc établir que seuls les coefficients $A_{s/jk}$ sont simultanément différents de zéro pour lesquels les valeurs de

$$(48) \quad \begin{cases} \sum N_{ij} f_x + k_x \\ \sum N_{ij} f_y + k_y \\ \sum N_{ij} f_z + k_z \end{cases}$$

sont ou toutes égales ou différant de multiples entiers de 2π .

Deux cas importants doivent être distingués :

a) *Couplage faible*. — Dans certains cas la variation des éléments de matrice avec la distance atomique dont il a été question peut être assez faible pour qu'on puisse en tenir compte par un calcul de perturbation. Alors la fonction d'onde d'approximation zéro aura la forme (44) c'est-à-dire que un seul des coefficients $A_{s/jk}$ sera grand. A l'approximation suivante interviennent d'autres coefficients $A_{s'/k'}$ et les plus importants seront ceux dont l'indice se distingue du premier en ce que le vecteur d'onde de l'onde d'excitation est différent et que de plus un quantum d'oscillations en plus ou en moins est en jeu. A l'approximation suivante interviennent des termes dans lesquels un nouveau quantum en plus ou en moins est en jeu, etc. L'ordre de grandeur de chaque approximation par rapport à celle qui la précède est alors déterminée par un nombre que nous appellerons x et qui est déterminé par le rapport des éléments de matrice de la perturbation aux différences d'énergie des états non perturbés.

x augmente avec la température car l'amplitude des mouvements atomiques augmente. Par suite, aux hautes températures pour la plupart des substances $x > 1$; aux basses températures pour beaucoup de substances $x < 1$ alors que pour d'autres on a déjà $x > 1$.

b) *Fort couplage*. — Sitôt que x est supérieur à 1, il n'est évidemment plus permis de négliger les termes supérieurs dans la somme (47) ni même de les calculer par un procédé de perturbation, car le dernier signifie essentiellement un développement suivant les puissances de x . Dans ce cas, chaque fonction propre contient un grand nombre de tels termes dont les coefficients sont tous du même ordre de grandeur. Nous verrons plus loin que le comportement physique dans les cas de couplage faible ou important est complètement différent.

12. FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION. — Déjà, dans l'approximation (44) dans laquelle l'excitation optique n'est pas couplée avec les oscillations on pourrait s'attendre au premier abord à trouver une large bande d'absorption à la place d'une raie, car à la place de l'état d'excitation bien déterminé de l'atome isolé intervient maintenant tout un spectre continu d'états. Toutefois en réalité, on obtient encore à cette approximation une raie tout à fait fine et cela tient à nouveau à la symétrie de translation. Par un raisonnement tout à fait analogue à celui qui nous a conduit à la relation (29), on peut démontrer plus généralement la relation

$$(49) \quad \sum \Delta M_{l_x} \cdot K_x + \sum \Delta N_{l_x} f_x + \sum \Delta n_{\mathbf{K}} \cdot K_x = 0, \pm 2\pi,$$

.....
.....

dans laquelle $n_{\mathbf{K}}$ indique le nombre d'atomes excités (le nombre d'ondes d'excitation) qui dans les cas considérés par nous est toujours zéro ou un. Tant que nous négligeons complètement le couplage, les N ne sont pas modifiés lors du processus d'absorption et en conséquence il suit de (49) immédiatement qu'une lumière de vecteur d'onde déterminé ne peut exciter qu'une onde d'excitation, déterminée à savoir : celle qui a le même vecteur d'onde. La variation d'énergie qui y correspond est donc bien définie et il ne peut y avoir qu'une seule fréquence d'absorbée.

Comme le vecteur d'onde de la lumière est petit vis à vis de $\frac{\pi}{a}$, on peut pratiquement poser $\mathbf{K} = 0$ pour l'onde d'excitation engendrée.

Si maintenant nous tenons compte du couplage et que nous pensons tout d'abord au cas où il est faible, nous obtiendrons à l'approximation suivante des processus dans lesquels simultanément un quantum d'oscillation sera excité et l'onde d'excitation aura un vecteur d'onde différent de zéro. De (49) il s'ensuit encore que les vecteurs d'onde des ondes élastiques et d'excitation doivent être égaux et de directions opposées. L'énergie qui correspond à cet état est maintenant différente de celle correspondant au premier processus et l'énergie de propagation de l'onde d'excitation ou de l'onde élastique en donne la mesure suivant que c'est l'une ou l'autre qui est la plus grande. Dans ce processus un des deux nombres d'onde peut être arbitraire ; on obtient donc un spectre dans le voisinage de la raie primitive qui a une forme différente suivant celle des énergies qui est prépondérante.

A l'approximation supérieure nous obtenons des processus avec deux quanta élastiques. Si c'est l'énergie de l'onde d'excitation qui est prépondérante, ce spectre coïncidera avec celui de la première approximation, car on a seulement à nouveau une onde d'excitation mais avec la somme des vecteurs d'onde des deux quanta élastiques ; la fréquence correspondante sera donc déjà intervenue dans les processus de première approximation.

Si au contraire l'énergie élastique est plus grande, lorsqu'on augmente les approximations on s'éloignera toujours davantage de la raie principale et ceci vers les hautes fréquences quand des quanta sont excités, vers les basses fréquences quand ils sont absorbés. Aux basses températures tous les nombres quantiques des vibrations élastiques sont nuls ; on ne peut donc qu'exciter les oscillations, c'est-à-dire qu'aux basses températures le côté grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption est très affaibli aux dépens du côté des courtes longueurs d'onde.

Dans le cas où le couplage est important, $x < 1$, tous ces processus supérieurs deviennent également probables ; on n'obtient donc plus une raie principale bien définie avec une intensité additionnelle diminuant rapidement de chaque côté, mais une large bande d'absorption uniforme. On peut calculer le centre de gravité et la largeur de cette répartition et on trouve que la largeur est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue tant que $T > \Theta$ et que pour $T < \Theta$

QUELQUES PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES CORPS SOLIDES

elle tend vers une valeur constante. Cette loi a été découverte expérimentalement par BECQUEREL (1).

Le centre de gravité de la répartition dépend encore de la température, mais ceci est peu sensible car avec le modèle esquissé ici le déplacement du centre de gravité sous l'influence de la température est inférieur à la largeur de la raie. A vrai dire, nous n'avons pas tenu compte de la dilatation thermique (causée par l'anharmonicité) qui entraîne un nouveau déplacement de la raie proportionnel à la dilatation thermique.

Sous ce rapport, les terres rares et leurs sels méritent une discussion particulière. Ici, en effet, l'état fondamental de l'atome isolé n'est pas simple comme nous l'avons supposé dans nos considérations antérieures, mais dégénéré. Par suite, même dans l'état fondamental tous les atomes ne sont pas nécessairement dans le même état ; dans l'état fondamental il n'y a donc pas de symétrie de translation de la fonction propre.

D'après ce que nous avons dit sur la façon de traiter l'état excité, l'état fondamental doit pouvoir être décrit ici aussi par des « ondes d'état » qui auront une énergie différente suivant leur vecteur d'onde. En général, un tel corps possédera donc des états électroniques dont l'énergie sera aussi peu différente que l'on voudra de celle de l'état le plus bas possible ; il absorbera donc les ondes électriques longues et on l'appellera un métal.

Mais dans le cas des terres rares les différences entre atomes se rapportent aux électrons internes dont l'interaction d'atome à atome est très faible. Par suite, la fréquence avec laquelle les atomes voisins échangent leurs états est faible et l'énergie des ondes d'excitation est presque indépendante de leur vecteur d'onde.

Le corps se comporte donc à bien des points de vue comme s'il n'avait qu'un état fondamental non dégénéré. C'est seulement lors de l'absorption optique qu'est sensible le fait qu'il peut avoir une symétrie de translation quelconque ; l'absorption a donc lieu également dans tous les états d'excitation possibles et pas seulement dans ceux où le vecteur d'onde de l'onde d'excitation disparaît. Or, dans l'état excité, les atomes ont une plus forte interaction, l'énergie des états dont les vecteurs d'excitation sont différents est donc différente.

(1) J. BECQUEREL, *Phys. Z.*, **8** (1907), 929.

On voit donc que dans ce cas particulier l'élargissement de la raie intervient déjà à l'approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire sans tenir compte du couplage entre ondes d'excitation et ondes élastiques.

13. — ABSORPTION VRAIE. — Nous savons qu'une fois la lumière absorbée, le cristal ne reste pas dans l'état excité mais revient à l'état fondamental. Ceci peut avoir lieu de deux façons. L'énergie d'excitation peut tout d'abord être rayonnée sous forme de lumière. La vie moyenne relative à un tel processus est la même que pour l'atome isolé, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de 10^{-8} seconde. Par ailleurs, la fréquence émise peut être un peu différente de celle de la lumière incidente car pendant ce temps, par suite de l'interaction avec les oscillations élastiques, le vecteur d'onde peut s'être modifié quelque peu. Lorsque ce processus est le plus fréquent, on ne parle pas d'absorption au sens propre du mot, mais de fluorescence.

La deuxième façon pour le cristal de revenir à l'état fondamental consiste en la transformation de l'énergie d'excitation en énergie thermique, c'est-à-dire en énergie de vibration du réseau. Suivant que la vie moyenne relative à ce processus est supérieure ou inférieure à 10^{-8} , le corps réémettra à nouveau la plus grande partie de la lumière ou la transformera en chaleur. Nous allons voir qu'en général il n'existe de substances qui transforment presque toute l'énergie en chaleur ou réémettent presque tout et que cette division dépend justement du paramètre de couplage x , défini plus haut.

Pour calculer la transition sans radiation, nous devons tenir compte des éléments de matrice de l'énergie d'interaction entre l'état excité et l'état fondamental, que nous avons négligés au début. Nous devons maintenant chercher un état où tous les atomes sont dans l'état fondamental, mais pour lequel les oscillations élastiques sont si fortement excitées que l'énergie totale est égale à celle de l'état excité. Nous devons alors voir avec quelle probabilité les éléments de matrice en question provoquent des transitions entre ces états.

Or, ces éléments de matrice sont des fonctions lentement variables de la distance des atomes. On peut donc les développer suivant les puissances des élongations.

Admettons maintenant que le couplage soit faible de sorte qu'on

puisse partir approximativement des fonctions propres (44) ; on voit facilement que, par exemple, le terme constant dans le développement de l'élément de matrice n'entraîne de transition qu'entre les états pour lesquels la fonction propre d'oscillation est la même. Le terme linéaire entraîne des transitions lors desquelles un des nombres N peut varier de 1, etc.

Or, nous avons besoin d'une transition lors de laquelle un très grand nombre de quanta soient excités. En effet, l'énergie d'excitation est l'ordre d'un quantum de lumière visible et l'énergie d'un quantum de élastique correspond dans le meilleur des cas à de la lumière infra-rouge et est donc environ 50 fois plus faible. Donc, pour transformer toute l'énergie en énergie d'oscillation nous avons besoin d'au moins 50 quanta élastiques. Or, tant que nous travaillons avec l'hypothèse (44), de tels processus n'interviennent que par l'intermédiaire du terme d'ordre 50 dans le développement de Taylor de l'élément de matrice, autrement dit sa probabilité est absolument négligeable.

En réalité, il existe encore le couplage qui lie par exemple un état dans lequel existe une certaine énergie de vibration avec un état dans lequel existe un quantum de plus, etc. Les termes correspondants dans le développement (47) donnent lieu à des processus dans lesquels un quantum de plus peut être excité sans couplage ; ils sont plus faibles d'un facteur de l'ordre de grandeur de K . On voit donc que pour notre processus, c'est le cinquantième terme du développement (47) qui intervient, mais on peut alors se limiter aux termes inférieurs du développement en série de Taylor de l'élément de matrice.

Si nous sommes dans le cas où le couplage est faible, c'est-à-dire si $x < 1$, on n'a rien gagné encore car le terme en question dans (47) est encore de l'ordre de grandeur de x^{50} et ne donne donc lieu à aucune probabilité de transition sensible. Par suite, dans le cas où le couplage est faible, toute la lumière absorbée est réémise pratiquement sous forme de rayonnement.

On doit s'attendre à ce que certains corps se comportent ainsi aux basses températures (et cela semble avoir été trouvé dans certains cas) ; dans ce cas on a proposé la dénomination de « diffuseur ».

Il en est tout autrement dans le cas où le couplage est fort, $x > 1$. Il est encore exact que c'est le cinquantième terme de (47) qui est décisif, mais celui-ci n'est pas nécessairement particulièrement petit. Dans de tels corps on doit donc s'attendre à une probabilité de transi-

R. PEIERLS

tion sensible. La vie moyenne correspondante sera en général inférieure à 10^{-8} seconde, car ceci est déjà un temps très long pour les dimensions atomiques. De tels corps (« absorbeurs ») transformeront donc pratiquement toute la lumière absorbée en chaleur.

L'auteur tient à remercier chaleureusement M. J. SOLOMON pour la traduction du manuscrit de ces conférences.