

ANNALES DE L'I. H. P., SECTION A

JEAN LAVAL

Théories atomiques de l'élasticité du milieu cristallin

Annales de l'I. H. P., section A, tome 1, n° 4 (1964), p. 329-384

http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1964__1_4_329_0

© Gauthier-Villars, 1964, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P., section A » 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/>

Théories atomiques de l'élasticité du milieu cristallin

par

Jean LAVAL
Collège de France, Paris.

SOMMAIRE. — Les forces de cohésion et les forces de rappel entre les atomes du milieu cristallin ont un rayon d'action sensible qui est minime (de quelques angströms à une centaine d'angströms). Et lorsque le milieu cristallin est stable les dérivées premières de son énergie potentielle, par rapport aux coordonnées des atomes, sont nulles.

Le fait que l'énergie potentielle d'un cristal reste invariante sous les rotations de celui-ci n'implique pas que la fonction potentielle — celle qui exprime l'énergie potentielle — conserve une forme constante sous les mêmes rotations. Cette condition est seulement satisfaite si l'énergie potentielle est déterminée par les distances interatomiques. C'est ce que suppose implicitement K. Huang. Et les premières relations, qu'il déduit de l'invariance de l'énergie potentielle sous les rotations du cristal, sont seulement satisfaites en ce cas.

G. Leibfried et W. Ludwig posent, en principe, que l'énergie potentielle d'un cristal est déterminée entièrement par les distances interatomiques, donc que la fonction potentielle ne change pas de forme sous les rotations du cristal. Cependant les atomes qui constituent le milieu cristallin n'ont pas, en général, une symétrie strictement sphérique. En conséquence, l'énergie potentielle d'un cristal n'est pas entièrement déterminée par les distances interatomiques.

Les premières relations de K. Huang élèvent la symétrie particulière à la seconde composante des coefficients d'élasticité définis par la théorie atomique. Cette seconde composante acquiert de la sorte la même symétrie que les coefficients d'élasticité de Voigt. Mais K. Huang trouve que la symétrie de la première composante, des mêmes coefficients, reste inchangée.

Et pour retrouver les coefficients d'élasticité de Voigt, K. Huang suppose que les coefficients d'élasticité définis par la théorie atomique se rapportent à un milieu cristallin illimité, lequel serait toujours le siège de tensions permanentes et uniformes. Puis, par une deuxième série de relations, qu'il tire aussi du fait que l'énergie (potentielle) de déformation ne varie point sous les rotations du cristal, il rapporte les coefficients d'élasticité déterminés par la théorie atomique aux coefficients d'élasticité de Voigt. Mais K. Huang fait état d'un cristal infiniment grand, donc d'un cristal idéal; il attribue aux forces de rappel entre les atomes une portée infiniment grande; et pourtant, il ne parvient pas à prouver qu'il existe toujours des tensions uniformes dans un milieu cristallin illimité. En outre, les secondes relations, qu'il obtient en se référant à l'invariance de l'énergie de déformation sous les rotations du cristal, prêtent à des objections

G. Leibfried et W. Ludwig font état de tensions initiales, linéaires par rapport aux dérivées premières de l'énergie potentielle, et qui ne peuvent donc se produire dans un milieu cristallin en équilibre stable. D'autre part, ils rapportent l'énergie de déformation aux déplacements absolus des atomes. Évaluée selon cette règle, l'énergie dépensée pour déformer un cristal est déterminée par la déformation de son assise périphérique, laquelle, soumise à la tension superficielle, n'est pas triplement périodique. En conséquence, la déformation de cette assise ne peut être uniforme. Et, de ce fait, il est impossible de déterminer les coefficients d'élasticité en rapportant l'énergie de déformation d'un cristal aux déplacements absolus des atomes. Pour retrouver les coefficients d'élasticité définis par G. Leibfried et W. Ludwig, il est nécessaire de prendre en compte l'énergie de déformation qui est localisée dans une partie d'un cristal, à l'intérieur de laquelle la déformation est partout uniforme. Mais, déduits de cette énergie, les coefficients d'élasticité, $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, n'admettent plus les symétries en $\alpha\gamma$ et en $\beta\lambda$, que leur prêtent G. Leibfried et W. Ludwig.

I

INTRODUCTION

En 1913, Sir William et Sir Lawrence Bragg découvraient la structure atomique des cristaux. Et sitôt qu'elle fut mise à jour, Max Born réédifia, sur cette structure, la théorie de l'élasticité du milieu cristallin [1]. A l'instigation de Cauchy [2], Max Born suppose les atomes unis par des forces

centrales (1). Et par cette hypothèse, il retombe sur les coefficients d'élasticité, $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, définis par Voigt [3], invariants sous les permutations de α et de γ , de β et de λ , et de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$; et qui prennent donc 21 grandeurs distinctes pour un cristal triclinique. Cependant l'accord ne s'étend pas à tout le milieu cristallin. Et les exceptions concernent les cristaux dont chaque atome se situe sur un centre de symétrie. En ce cas, les coefficients d'élasticité trouvés par Max Born satisfont les relations de Cauchy (2).

Dès 1950, me référant aux nombreuses études qui venaient d'être consacrées à la structure atomique des cristaux, j'ai fait de nouvelles investigations sur l'élasticité du milieu cristallin [4]. J'exclus l'hypothèse des forces de cohésion centrales et toute donnée théorique ou expérimentale qui n'est pas fermement établie. Les coefficients d'élasticité que j'obtiens restent seulement invariants sous les permutations de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$. De la sorte, leurs grandeurs distinctes s'élèvent au nombre de 45 pour un cristal triclinique. Ainsi, je fais une théorie applicable à tous les milieux cristallins, quel que soit leur champ de forces, mais qui ne tient pas compte des lois particulières à chaque champ. Et ces lois peuvent réduire le nombre des coefficients d'élasticité distincts que je prévois. D'autre part, selon la règle classique, je porte dans les équations des ondes élastiques (3) les coefficients d'élasticité, $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, qui concernent les déformations statiques (4). Mais ces équations renferment les produits $q_\gamma q_\lambda$ formés par deux cosinus directeurs du vecteur d'onde. Et, comme ces produits ne varient point avec l'ordre de leurs facteurs, les équations des ondes élastiques se trouvent, en fin de compte, rapportées à des coefficients d'élasticité $D^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ qui ont pour expression (en négligeant la différence entre les déformations isothermes et adiabatiques) :

$$D^{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \frac{1}{2} (c^{\alpha\gamma, \beta\lambda} + c^{\alpha\lambda, \beta\gamma}).$$

Ces nouveaux coefficients, étant symétriques en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$, ne prennent plus que 36 grandeurs distinctes pour un cristal triclinique. Je trouve donc

(1) Les forces de cohésion entre deux atomes sont centrales lorsqu'elles dérivent d'une énergie potentielle déterminée par la distance entre les deux atomes. Donc, elles sont *égales, directement opposées* et leur intensité est déterminée par la même distance [1]. En outre, si les forces de cohésion sont centrales, l'énergie potentielle du cristal est analysable en énergies potentielles biatomiques, qui expriment l'énergie potentielle mutuelle de deux atomes l'un dans le champ de forces de l'autre.

(2) C'est-à-dire forment un tenseur symétrique par rapport à toutes les permutations de α , β , γ et λ .

(3) Ce sont les équations qui déterminent la vitesse des ondes et la direction de l'oscillation transportée.

(4) [4], p. 376.

deux sortes de coefficients d'élasticité : les uns $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ ⁽⁵⁾ propres aux déformations statiques, les autres $D^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ propres aux ondes élastiques. Et les grandeurs distinctes des seconds sont en nombre plus petit que celles des premiers, sauf pour les cristaux cubiques où chaque atome se trouve sur un centre de symétrie.

Cependant, en 1950, K. Huang [5-6] développait aussi une nouvelle théorie sur l'élasticité du milieu cristallin, qui exclut les forces de cohésion centrales entre les atomes. Mais K. Huang se fonde sur deux séries de relations qui découlent du fait que l'énergie potentielle d'un cristal reste invariante sous les rotations accomplies par celui-ci. Ces relations concernent les unes les constantes de rappel atomiques (2) et les translations du milieu cristallin; les autres lient les coefficients d'élasticité, propres à un milieu cristallin illimité, aux tensions permanentes dont ce milieu serait le siège. Et ces deux séries de relations admises, K. Huang retrouve les conclusions de Voigt.

Plus tard, en 1960, G. Leibfried et W. Ludwig, d'une part [7-8], L. T. Hedin de l'autre [9] reviennent sur le même sujet. Comme K. Huang, ils font appel à l'invariance de l'énergie potentielle sous les rotations du cristal. De cette invariance, G. Leibfried et W. Ludwig tirent les relations déjà découvertes par K. Huang, entre les constantes de rappel atomiques et les translations du milieu cristallin. Mais ces relations leur suffisent pour établir que l'élasticité du milieu cristallin est conforme à la théorie de Voigt. En même temps, L. T. Hedin déduit des mêmes relations les rapports prévus par K. Huang entre les premières composantes des coefficients d'élasticité.

Tandis que G. Leibfried et W. Ludwig développaient leur théorie, la vitesse des ondes élastiques était de nouveau mesurée dans les cristaux de phosphate monoammonique ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Et contrairement à celles qui les précèdent [10], les dernières mesures confirment les conclusions de K. Huang et de G. Leibfried et W. Ludwig [11] [12].

Enfin, dans une étude récente intitulée « The relationship between microscopic and macroscopic theories of elasticity » ⁽⁶⁾ [13], Melvin Lax redécouvre

⁽⁵⁾ Notés $\mathcal{M}_{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ dans [4].

⁽⁶⁾ Étude présentée au Colloque international, sur la dynamique du milieu cristallin, qui s'est tenu à Copenhague, fin juillet-début août 1963.

Selon les conceptions de l'élasticité classique, Melvin Lax définit les coefficients d'élasticité du milieu cristallin supposé homogène à toute échelle. Mais il rapporte ces coefficients aux déformations élémentaires $t_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) et non aux déformations symétriques dont Voigt fait état ($\tau_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha}$). Pourtant, il trouve qu'il est en accord avec les théories, fondées sur la structure atomique du milieu cristallin, de K. Huang et de G. Leibfried et W. Ludwig, qui, par des voies différentes, retombent sur les conclusions de Voigt.

un accord exact entre la théorie classique de Voigt et les théories atomiques de K. Huang et de G. Leibfried et W. Ludwig.

Pourtant le milieu cristallin est hétérogène à l'échelle atomique et Voigt le suppose homogène à toute échelle. Cette différence fondamentale appelle un examen des théories de K. Huang, de G. Leibfried et W. Ludwig, de L. T. Hedin, rapportées les unes et les autres à la structure atomique, et qui, tout en excluant les forces de cohésion centrales entre les atomes, n'en retombent pas moins sur les conclusions de Voigt.

II

LES FORCES DE COHÉSION ENTRE LES ATOMES ONT UN RAYON D'ACTION SENSIBLE QUI EST MINIME

Le milieu cristallin est triplement périodique, mais ce n'est qu'en moyenne dans le temps en raison de l'agitation thermique. Cette périodicité est mise à jour par la réflexion sélective des rayons X, produite par tous les cristaux, volumineux ou minuscules (diagrammes de Debye-Scherrer) et si grande que soit la densité de leurs irrégularités. Elle révèle que les forces de cohésion entre les atomes ont un rayon d'action sensible, R , minime, réduit généralement à quelques diamètres d'atomes, atteignant tout au plus une centaine d'angströms dans les cristaux ioniques.

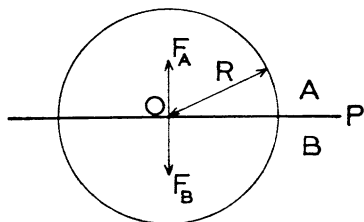


FIG. 1.

Soit un atome, O , en position moyenne, son centre de gravité dans un plan P qui divise le cristal en deux parties A et B (fig. 1). Le milieu cristallin supposé stable, les forces de cohésion appliquées à l'atome O se font équilibre; donc la résultante F_A de celles qui sont exercées par les atomes du demi-cristal A et la résultante F_B de celles qui sont exercées par les atomes

du demi-cristal B, sont égales et directement opposées. Par rayon R d'action sensible, j'entends que les forces de cohésion exercées sur l'atome considéré, par les atomes inclus dans une demi-sphère, de rayon R, centrée sur le point O, contenue dans le demi-cristal A, ont une résultante qui se confond sensiblement avec la résultante véritable, celle que l'on trouverait, si le cristal était illimité, en sommant les forces de cohésion exercées sur l'atome O, par tous les atomes situés dans une demi-sphère de rayon infiniment grand. En outre, par l'expression se confond sensiblement, je signifie qu'en négligeant les forces de cohésion dont la portée excède R, chaque force résultante F_A (ou F_B) reste définie avec la même précision que les translations élémentaires du milieu cristallin.

Ce rayon minime, d'action sensible, est la condition même de la structure périodique. S'il existe, les forces de cohésion entre les atomes se répètent périodiquement avec les atomes, sauf dans l'assise périphérique altérée par la tension superficielle. Donc si les atomes contenus dans une maille sont en équilibre, tous les autres atomes situés dans le corps du cristal se trouvent aussi en équilibre. Au contraire, supposons que les forces de cohésion restent sensibles entre des atomes séparés par des distances infiniment grandes. Comme dans tout cristal, quelle qu'en soit la forme, il n'y a pas deux atomes qui sont dans la même position moyenne par rapport à tous les autres atomes et, qu'en conséquence, les atomes pris un à un, se trouvent tous dans des positions différentes par rapport au restant des atomes formant le même cristal, les forces de cohésion appliquées aux atomes ne se répètent plus périodiquement avec ceux-ci. Et, de ce fait, les forces de cohésion exercées sur chaque atome en position moyenne n'ont plus une résultante nulle. Pour le voir, envisageons un cristal dont la maille renferme un seul atome. En positions moyennes, les atomes de ce cristal se situent sur les nœuds d'un réseau hormis les atomes contenus dans l'assise périphérique déformée par la tension superficielle. Mais le cristal étant limité, tout atome ne se trouve plus sur un centre de symétrie de l'édifice qui est formé par tous les autres atomes et la déformation de l'assise périphérique accroît encore cette dissymétrie. Donc les forces de cohésion appliquées à chaque atome en position moyenne ne sont plus deux à deux égales et opposées. Ainsi la répétition périodique des atomes constituerait un milieu en équilibre instable et serait, en conséquence, impossible. D'ailleurs, si les forces de cohésion avaient une portée illimitée, l'énergie potentielle d'un cristal ne serait plus proportionnelle à son volume (à la correction près qui tient compte de l'énergie superficielle); et la masse spécifique du milieu cristallin varierait aussi avec le volume du cristal. Nulle observation, nulle expérience ne révèle de tels faits.

Les forces de rappel entre les atomes ont aussi un rayon d'action sensible qui est minime

La répétition périodique des atomes entraîne celle de leurs oscillations [14-4]. Elles forment donc, dans les cristaux, des trains d'ondes planes. Cependant, cette répétition n'est pas une condition suffisante pour que les oscillations atomiques s'organisent en trains d'ondes. Il faut encore que les forces de rappel exercées sur les atomes se répètent périodiquement avec les atomes. Et cela implique que les forces de rappel admettent, comme les forces de cohésion, un rayon d'action sensible (?) et qui est tout aussi minime [4]. Dans tous les cristaux, grands et petits, et même s'ils sont formés d'ions, la diffusion de la lumière (8) [15], des rayons X [16], des électrons [17] et des neutrons [18], révèle des trains d'ondes élastiques formés par l'agitation thermique. Si les forces de rappel conservaient une intensité sensible entre des atomes séparés par une distance infiniment grande, les équations séculaires relatives à l'oscillation harmonique d'un atome ne se répéteraient plus pour les autres atomes, en même position dans la maille que le premier atome considéré. Donc chaque atome du cristal ferait une oscillation particulière, c'est-à-dire qui ne serait répétée par nul autre atome; donc il ne se produirait plus de trains d'ondes planes.

III

L'ÉLASTICITÉ, LE CORPS CENTRAL ET L'ASSISE SUPERFICIELLE D'UN CRISTAL

Mais un cristal n'est triplement périodique que dans son corps central, lequel est entouré par une assise périphérique où s'exerce la tension superficielle. Cette assise, dont l'épaisseur atteint environ deux fois le rayon

(?) La force de rappel f_j^m exercée sur un atome, en position moyenne $m + j$, a pour expression (2-11) :

$$f_j^\alpha = \sum_{pk\beta} C_{mp}^{\alpha\beta} (u_{m\beta}^j - u_{p\beta}^k) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

où u_m^j et u_p^k, \dots sont les elongations des atomes en positions moyennes $m + j, p + k, \dots$. La force de rappel f_m^j admet un rayon d'action sensible, R, si les 9 séries $\sum_{pk} C_{mp}^{\alpha\beta} (u_{m\beta}^j - u_{p\beta}^k)$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$), étendues aux translations $m + j - p - k$ de module inférieur à R, ont sensiblement les mêmes sommes que les séries étendues aux translations $m + j - p - k$ d'un milieu cristallin illimité.

(8) [6], p. 367.

d'action sensible des forces de cohésion ou de rappel — soit quelques dizaines ou quelques centaines d'angströms — ne reste que doublement périodique sur les faces; et, au voisinage des arêtes, il ne subsiste même plus de périodicité. De la sorte, un même cristal renferme deux milieux. Il a donc deux élasticités; l'une est celle du corps central, l'autre celle de l'assise périphérique. En conséquence, l'élasticité que les expériences mettent à jour est une élasticité mixte, variable avec le rapport entre le volume de l'assise superficielle et celui du corps central, donc variable avec le volume et la forme du cristal. Mais la part qu'y prend l'élasticité superficielle diminue quand le volume, V , du cristal grandit, comme $V^{-1/3}$ pour une forme donnée de celui-ci. Et, si cette forme n'est pas singulière, lame mince ou aiguille fine, quand le volume du cristal excède le centimètre cube, l'élasticité révélée par les expériences est à peu près celle du corps central, c'est-à-dire celle du milieu cristallin triplement périodique, qui se répète à l'intérieur de tous les cristaux qui ont la même structure atomique, pourvu qu'ils ne renferment pas d'irrégularités notables et que leurs dimensions ne soient pas très petites (en fait excèdent le micron). C'est cette élasticité que j'ai prise en compte, propre au milieu cristallin périodique et par conséquent propre à l'espèce cristalline.

Les forces de rappel entre les atomes admettant un rayon d'action sensible, les coefficients d'élasticité du milieu cristallin périodique sont définis par des séries (4-5) qui convergent rapidement. Elles sont à peu près égales à leur limite dès que la sommation s'étend à tous les atomes qui sont séparés par des distances moindres que le rayon d'action sensible des forces de rappel. De la sorte, l'élasticité est uniforme dans tout le corps central d'un cristal.

K. Huang, G. Leibfried et W. Ludwig supposent implicitement que les forces de rappel entre les atomes restent sensibles à distance infiniment grande. Définis selon cette conception, les coefficients d'élasticité d'une même espèce cristalline varient toujours avec le volume du cristal, même si ce volume est très grand. Pareil fait n'a jamais été observé. En outre, G. Leibfried et W. Ludwig font état de coefficients d'élasticité mixtes qui portent à la fois sur l'élasticité de l'assise périphérique et sur celle du corps central.

IV

LES COEFFICIENTS D'ÉLASTICITÉ

Je supposerai dans ce qui suit que le cristal pris en compte est hors de tout champ de forces produit par des sources qui lui sont extérieures, champ électrique, magnétique et même de gravitation. Cette condition supposée

remplie, l'énergie potentielle fondamentale d'un cristal, notée W_0 , celle qu'il aurait, l'agitation thermique éteinte, les atomes au repos dans les positions moyennes où les ont portés les tensions thermiques, se réduit à l'énergie potentielle mutuelle des atomes les uns dans le champ de forces des autres. Sans commettre une erreur grave, je négligerai dans le compte de cette énergie les termes relatifs aux réactions entre les moments magnétiques et électriques des noyaux d'atomes. Et ces termes omis, j'admettrai que l'énergie potentielle W_0 d'un cristal reste déterminée par les différences entre les coordonnées de ses atomes ⁽⁹⁾. Notons qu'elle ne peut être déterminée par ces coordonnées elles-mêmes, lesquelles, cependant que l'énergie potentielle W_0 reste constante, prennent toutes les grandeurs compatibles avec la structure réticulaire sous les translations du système de référence, et ne sont donc définies qu'aux composantes l_α près ($\alpha = 1, 2, 3$), d'une translation l , elle-même indéterminée puisque nulle règle ne fixe l'origine des coordonnées.

Selon l'usage, je définirai les positions moyennes des atomes par des translations doubles : $m + j$, $p + k$, $q + l$, ..., qui partent de l'origine des coordonnées; m , p , q , ..., sont des translations du réseau cristallin; j , k , l , ..., des vecteurs inscrits dans la maille. Cela posé, si le cristal est formé de N atomes, les différences de coordonnées, $m_\alpha + j_\alpha - p_\alpha - k_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$), sont au nombre de $\frac{3N(N-1)}{2}$, sur lesquelles $3(N-1)$ seulement sont indépendantes. Et le système de référence une fois défini, afin de disposer de variables indépendantes, il convient de rapporter l'énergie potentielle W_0 aux coordonnées des atomes. De la sorte, cette énergie est définie par une fonction $f(\dots, m_\alpha + j_\alpha, \dots)$ telle que pour toute translation l

$$(1) \quad f(\dots, m_\alpha + j_\alpha + l_\alpha, \dots) = f(\dots, m_\alpha + j_\alpha, \dots).$$

Soient : B_m^α les dérivées premières (homogènes à une force), $C_{mp}^{\alpha\beta}$ les dérivées secondes (appelées constantes de rappel) de l'énergie potentielle W_0 , par rapport aux coordonnées des atomes en positions moyennes :

$$(2) \quad B_m^\alpha = \left(\frac{\partial W_0}{\partial x_{m\alpha}^j} \right) (x_m^j = m + j); \quad C_{mp}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 W_0}{\partial x_{m\alpha}^j \partial x_{p\beta}^k} \right) (x_m^j = m + j; x_p^k = p + k);$$

$$\alpha, \beta = 1, 2, 3.$$

⁽⁹⁾ C'est admettre que ces différences entre les coordonnées sont des données suffisantes pour définir la structure électronique du milieu cristallin.

Rapporté à la structure atomique du milieu cristallin, chaque coefficient d'élasticité, noté $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, est défini par deux composantes ⁽¹⁰⁾ :

$$(3) \quad c^{\alpha\gamma, \beta\lambda} = c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda} + c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$$

et

$$(4) \quad c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda} = -\frac{1}{2v} \sum_{ajk} C_j^{\alpha\beta} C_a^{\alpha\beta} (a^\gamma + j^\gamma - k^\gamma)(a^\lambda + j^\lambda - k^\lambda); \quad a = m - p;$$

$$(5) \quad c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda} = -\frac{1}{v} \sum_{jk, \zeta\eta} \Gamma_k^{\zeta, \alpha\gamma} G_{\zeta\eta}^{kj} \Gamma_j^{\eta, \beta\lambda};$$

$$\alpha, \beta, \gamma, \lambda = 1, 2, 3.$$

v est le volume de la maille élémentaire,

$$(6) \quad \Gamma_j^{\alpha, \beta\gamma} = \sum_{ak} C_j^{\alpha\beta} C_a^{\alpha\beta} (a^\gamma + j^\gamma - k^\gamma); \quad a = m - p.$$

Soient : g le nombre des atomes par motif cristallin et Γ la matrice (dite de Fourier) d'ordre $3g \times 3g$, formés des éléments,

$$(7) \quad \Gamma_{jk}^{\alpha\beta} = \sum_a C_j^{\alpha\beta} C_a^{\alpha\beta}; \quad a = m - p.$$

$G_{\zeta\eta}^{kj}$ est un élément de la matrice G , d'ordre $(3g - 3)(3g - 3)$, réciproque de la matrice Γ , laquelle est obtenue en supprimant, dans la matrice Γ , de rang $3g - 3$ seulement, 3 lignes et 3 volumes de même rang : r, ξ ($\xi = 1, 2, 3$). On a :

$$(8) \quad \sum_j \Gamma_j^{\alpha, \beta\gamma} = 0.$$

Donc, pour β et γ donnés, sur les $3g$ séries $\Gamma_j^{\alpha, \beta\gamma}$ ($j = 1, 2, \dots, g; \alpha = 1, 2, 3$), $3g - 3$ seulement sont indépendantes; et, dans l'expression qui définit la composante $c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (5), l'indice r est exclu des sommations sur j et k , lesquelles ne portent donc que sur $g - 1$ termes. Rappelons que les composantes $c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ sont nulles pour tous les cristaux où chaque atome se trouve sur un centre de symétrie, lesquels sont tous cubiques holoédriques.

⁽¹⁰⁾ Dans le mémoire [4] les coefficients $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ sont notés $\mathcal{M}_{2\alpha\beta}^{\gamma\lambda}$ ou $\mathcal{M}_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ et les coefficients $c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, $\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{\gamma\lambda}$ ou $\mathcal{M}_1^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$.

V

LES CONSTANTES DE RAPPEL

La densité électronique du milieu cristallin est continue. Elle ne s'annule en aucun point. Et les atomes qui constituent un cristal se pénètrent. De ce fait, l'énergie potentielle fondamentale d'un cristal ne se réduit pas à des énergies biatomiques w_{mp}^{jk} , chacune d'elles déterminée par une translation $m + j - p - k$ du milieu cristallin. Elle comprend, en outre, des énergies triatomiques w_{mpq}^{jkl} , tétra-atomiques, etc. [19-20]. De la sorte, on a :

$$(9) \quad C_{mp}^{\alpha\beta} = C_{2mp}^{\alpha\beta} + C_{3mp}^{\alpha\beta} + \dots ;$$

$$(9 \text{ bis}) \quad C_{2mp}^{\alpha\beta} = - \left(\frac{\partial^2 w_{mp}^{jk}}{\partial x_{m\alpha}^{jk} \partial x_{m\beta}^{jk}} \right) (x_{mp}^{jk} = m + j - p - k) ;$$

$$(10) \quad C_{3mp}^{\alpha\beta} = \sum_{ql} (C_{mp,q}^{\alpha\beta} + C_{qm,pq}^{\alpha\beta} - C_{mp,pq}^{\alpha\beta} - C_{qm,mp}^{\alpha\beta}) ;$$

$$C_{mp,q}^{\alpha\beta} = - \left(\frac{\partial^2 w_{mpq}^{jkl}}{\partial x_{m\alpha}^{jk} \partial x_{p\beta}^{kl}} \right) (x_{mp}^{jk} = m + j - p - k) ;$$

$$(10 \text{ bis}) \quad C_{qm,pq}^{\alpha\beta} = - \left(\frac{\partial^2 w_{mpq}^{jkl}}{\partial x_{qm}^{lj} \partial x_{pq}^{kl}} \right) (x_{qm}^{lj} = q + l - m - j; x_{pq}^{kl} = p + k - q - l) ; \dots$$

Mais faire une théorie atomique de l'élasticité, c'est envisager un cristal comme une assemblée d'atomes qui, deux à deux, exercent des forces l'un sur l'autre. Ainsi, la loi de Hooke admise, un atome, en position moyenne $p + k$, déplacé de u_p^k , exerce sur un atome, en position moyenne $m + j$, déplacé de u_m^j , une force de rappel f_{mp}^{jk} , telle que

$$(11) \quad f_{mp}^{\alpha} = \sum_{\beta} C_{mp}^{\alpha\beta} (u_m^j - u_p^k) ; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3.$$

Soient w_{mp}^{jk} , w_{mpq}^{jkl} , ..., les énergies potentielles élémentaires dans le milieu cristallin libre de toute contrainte, et w_{mp}^{jk} , w_{mpq}^{jkl} , ..., ces énergies dans le même milieu légèrement déformé, de sorte que les tensions dont il est le siège soient conformes à la loi de Hooke. Avant la déformation, les

forces de cohésion, F_{mp}^{jk} et F_{pm}^{kj} , entre les atomes en positions moyennes $m + j$ et $p + k$, dérivent de l'énergie :

$$\mathcal{W}_{mp}^{jk} = w_{mp}^{jk} + \sum_{ql} w_{mpq}^{jkl} + \dots ;$$

et

$$F_{mp}^{\alpha} = - \left(\frac{\partial \mathcal{W}_{mp}^{jk}}{\partial x_{m p \alpha}^{jk}} \right) (x_{mp}^{jk} = m + j - p - k) ;$$

$$F_{pm}^{\alpha} = - \left(\frac{\partial \mathcal{W}_{mp}^{jk}}{\partial x_{p m \alpha}^{kj}} \right) (x_{pm}^{kj} = p + k - m - j) ;$$

donc

$$F_{pm}^{\alpha} = - F_{mp}^{\alpha} ; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Après la déformation, dans le milieu cristallin en équilibre sous les tensions qu'il supporte, les nouvelles formes de cohésion $F_{mp}^{'jk}$ et $F_{pm}^{'kj}$, qui dérivent de la nouvelle énergie,

$$\mathcal{W}'^{jk} = w'^{jk} + \sum_{ql} w'^{jkl} + \dots,$$

sont aussi égales et opposées. Et comme l'on a :

$$F_{mp}^{'jk} = F_{mp}^{jk} + f_{mp}^{jk} ; \quad F_{pm}^{'kj} = F_{pm}^{kj} + f_{pm}^{kj}$$

il vient :

$$(11 \text{ bis}) \quad f_{pm}^{\alpha} = - f_{mp}^{\alpha}.$$

Cette conclusion est conforme au principe de la mécanique selon lequel, dans tout système en équilibre, les forces intérieures que les particules constituantes exercent l'une sur l'autre sont égales et opposées. Et la condition d'équilibre (11 bis), du milieu cristallin déformé, implique des constantes de rappel symétriques en $\alpha\beta$ ($C_{mp}^{\beta\alpha} = C_{mp}^{\alpha\beta}$) [30].

Rapportée aux différences entre les coordonnées des atomes, chaque constante de rappel, $C_{mp}^{\alpha\beta}$, est définie par une somme (9-10) où entrent les dérivées des énergies triatomiques w_{mpq}^{jkl} . Ces dérivées (10 bis) ne sont pas toutes définies symétriques en $\alpha\beta$. Mais leurs écarts à cette symétrie se compensent dans la sommation (10), sur q et l , si les énergies triatomiques sont

correctement évaluées ⁽¹¹⁾. Telles sont les conceptions que j'ai adoptées.

Cependant, rapportées aux coordonnées des atomes, les constantes de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}(2)$, ne sont pas définies symétriques en $\alpha\beta$. Et pour cette raison, K. Huang, G. Leibfried et W. Ludwig, L. T. Hedin font état de constantes de rappel dénuées de la symétrie en $\alpha\beta$, ce qui paraît pourtant inconciliable avec leurs théories de l'élasticité, lesquelles supposent des forces de rappel qui s'exercent entre les atomes deux à deux ⁽¹²⁾. Un même train d'ondes formé d'oscillations harmoniques, communique, à chaque instant, aux divers atomes d'un cristal, en positions moyennes, $m + j$, $p + k$, ..., des élongations différentes, u_m^j , u_p^k , ..., sauf pour les atomes situés dans un même plan d'ondes. Afin de tenir compte de ces différences, K. Huang [4-5] définit la force de rappel globale, f_m^j , appliquée sur un atome, par une somme

$$f_m^j = \sum_{pk} \left(\sum_{\beta} C_{mp}^{\alpha\beta} (u_{m\beta}^j - u_{p\beta}^k) \right); \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3.$$

Et, dans cette somme, chaque terme exprime bien la force de rappel, f_{mp}^{jk} (11) exercée sur l'atome considéré par un seul autre atome du cristal, puisque les déplacements relatifs, $u_m^j - u_p^k$, varient dans le temps et d'un atome à un autre. Au fond, exclure les constantes de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}$ symétriques en $\alpha\beta$, c'est ne plus envisager un cristal comme une assemblée d'atomes.

⁽¹¹⁾ Je ne fais état ici que des énergies triatomiques, supposant négligeables les énergies tétra-atomiques et suivantes. Mais si l'on retient ces énergies, dans chaque constante de rappel, $C_{mp}^{\alpha\beta}$, c'est la *somme totale* des dérivées secondes des énergies triatomiques et suivantes qui est symétrique en $\alpha\beta$.

⁽¹²⁾ Notons que les composantes principales $C_{mp}^{\alpha\beta}$, $\sum_{qt} C_{mp,q}^{\alpha\beta}$ (9 bis-10 bis) de chaque constante de rappel restent définies symétriques en $\alpha\beta$. Et comme la somme des énergies triatomiques et suivantes n'est qu'une faible fraction de l'énergie potentielle fondamentale d'un cristal, les différences relatives,

$$\left| \frac{C_{mp}^{\beta\alpha}}{C_{mp}^{\alpha\beta}} - 1 \right| \quad \left| \frac{C_{mp}^{\beta\alpha}}{C_{mp}^{\alpha\beta}} + 1 \right|,$$

restent minimes comparées à l'unité. En aucun cas, on ne peut avoir :

$$C_{mp}^{\beta\alpha} = - C_{mp}^{\alpha\beta}.$$

Et cette division en atomes écartée, il convient d'en faire une nouvelle, en éléments tels qu'ils exercent l'un sur l'autre des forces égales et opposées, afin que soient satisfaites les conditions d'un équilibre stable. Car faire état de forces de rappel s'exerçant entre les atomes deux à deux et pourtant rapporter les coefficients d'élasticité à des constantes de rappel atomiques $C_{jk}^{\alpha\beta}$ (2) dénuées de la symétrie $\alpha\beta$, c'est les rapporter à un milieu cristallin qui ne se trouve pas en équilibre sous les tensions qui le déforment.

VI

L'INVARIANCE DE L'ÉNERGIE POTENTIELLE SOUS LES ROTATIONS DU CRISTAL ET LES RELATIONS DE K. HUANG

L'énergie potentielle fondamentale, W_0 , d'un cristal reste invariante sous les rotations de celui-ci. Et les dérivées premières B_m^α (2) de cette énergie forment un tenseur qui a la même propriété. De l'invariance de ce tenseur, K. Huang tire les égalités suivantes [6], qui, d'après son raisonnement, sont satisfaites par les champs de forces de tous les cristaux.

$$(12) \quad \sum_{\beta} \omega_{\beta}^{\alpha} B_m^{\beta} = \sum_{\substack{pk \\ \beta\gamma}} C_{mp}^{\alpha\beta} \omega_{\beta}^{\gamma} (p_{\gamma} + k_{\gamma}),$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3.$$

K. Huang prend en compte trois relations infinitésimales, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ du cristal autour des trois axes de coordonnées et

$$(12 \text{ bis}) \quad \omega_1^2 = -\omega_2^1 = \omega_3; \quad \omega_2^3 = -\omega_3^2 = \omega_1; \quad \omega_3^1 = -\omega_1^3 = \omega_2.$$

Les égalités (12) restent satisfaites quelle que soit l'amplitude de chaque rotation infinitésimale (13) ; donc

$$(13) \quad \delta^{\alpha\beta} B^{\gamma} - \delta^{\alpha\gamma} B^{\beta} = \sum_{pk} \left[C_{mp}^{\alpha\gamma} (p^{\beta} + k^{\beta}) - C_{mp}^{\alpha\beta} (p^{\gamma} + k^{\gamma}) \right]$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3.$$

(13) J'écris les égalités (12) sous la forme tensorielle, bien qu'il faille envisager les rotations ω_{β}^{α} ($\alpha, \beta = 1, 2, 3; \alpha \neq \beta$) comme des nombres purs pour obtenir les relations de K. Huang (13).

Cependant, une rotation du cristal, qui tourne en restant identique à lui-même, n'apporte pas la moindre modification à son champ de forces et ne fait donc point intervenir les propriétés de ce champ. K. Huang trouve le contraire. Il importe de vérifier sa conclusion.

A cette fin, je substituerai aux doubles coordonnées $m_\alpha + j_\alpha$ des coordonnées simples x_α^i ($\alpha = 1, 2, 3$); si le cristal est formé de N atomes, l'indice i court de 1 à N . Cela posé, soient x_α^i et x'^i_α les coordonnées des atomes et $f(\dots, x_\alpha^i, \dots)$ et $g(\dots, x'^i_\alpha, \dots)$ les fonctions qui expriment l'énergie potentielle W_0 , avant et après la rotation du cristal. On a :

$$(14) \quad x_\alpha^i = \sum_{\beta} \lambda_{\alpha}^{\beta} x'_{\beta}{}^i; \quad x'^i_{\alpha} = \sum_{\beta} \Lambda_{\alpha}^{\beta} x_{\beta}^i; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3;$$

λ_{α}^{β} et Λ_{α}^{β} étant les éléments (réels) de deux matrices orthogonales réciproques l'une de l'autre ($\Lambda_{\alpha}^{\beta} = \lambda_{\beta}^{\alpha}$)⁽¹⁴⁾. Et la fonction g se déduit de la fonction f en remplaçant dans celle-ci chaque coordonnée x_{α}^i par $\sum_{\beta} \lambda_{\alpha}^{\beta} x'_{\beta}{}^i$; inversement, la fonction f se déduit de la fonction g , en remplaçant dans cette dernière chaque coordonnée x'^i_{α} par $\sum_{\beta} \Lambda_{\alpha}^{\beta} x_{\beta}^i$. Ainsi définies, les fonctions f et g ont bien la même grandeur :

$$(15) \quad f(\dots, x_{\alpha}^i, \dots) = g(\dots, x'^i_{\alpha}, \dots) = W_0.$$

Et elles restent assujetties à la même condition (1) :

$$\begin{aligned} f(\dots, x_{\alpha}^i + l_{\alpha}, \dots) &= f(\dots, x'_{\alpha}{}^i, \dots), \\ g(\dots, x'^i_{\alpha} + l_{\alpha}, \dots) &= g(\dots, x'^i_{\alpha}, \dots), \end{aligned}$$

car, sous les rotations, les différences de coordonnées se transforment, comme les coordonnées, selon les égalités (14). Mais la fonction g , déduite de la fonction f , renferme les paramètres λ_{α}^{β} qui n'entrent pas dans la fonction f ; et la fonction f , déduite de la fonction g , renferme les paramètres Λ_{α}^{β} qui n'entrent pas dans la fonction g . Et sauf si l'énergie potentielle W_0 est d'un genre particulier, que je définirai plus loin, tout en donnant la mesure de la même énergie W_0 (15) les fonctions f et g diffèrent : c'est-à-dire les expressions $f(\dots, x_{\alpha}^i, \dots)$ et $g(\dots, x'^i_{\alpha}, \dots)$ n'ont pas la même grandeur et ni l'une ni l'autre n'est égale à l'énergie W_0 .

(14) Si ω est la rotation faite par le cristal, la matrice Λ (d'éléments Λ_{α}^{β}) est celle qui transforme les coordonnées anciennes x_{β}^i en coordonnées nouvelles x'^i_{α} , quand le système de référence fait une rotation $-\omega$ par rapport au cristal supposé immobile.

Cependant l'énergie potentielle W_0 est déterminée par les lois qui régissent les réactions entre les constituants du milieu cristallin : entre les électrons, entre les noyaux d'atomes et entre ces noyaux et les électrons. De ce fait, elle est une fonction des positions relatives des atomes, lesquelles restent invariables tant que le milieu cristallin reste libre de toute contrainte. Donc lorsque le cristal fait une rotation, en restant identique à lui-même, ces positions relatives ne varient point, mais après la rotation, les atomes n'ont plus les mêmes coordonnées qu'avant. En conséquence, la fonction potentielle qui définit l'énergie potentielle, W_0 , bien qu'elle soit déterminée par des lois invariables, change en général de forme. Ainsi,

$$f(\dots, x_\alpha^i, \dots), g(\dots, x_\alpha'^i, \dots),$$

ne sont que deux formes différentes d'une même fonction, W_0 (15). Donc l'invariance de l'énergie potentielle fondamentale, W_0 , sous les rotations du cristal, n'implique point que la fonction qui définit cette énergie conserve une forme constante sous les mêmes rotations. Et, dérivées des différentes formes $f(\dots, x_\alpha^i, \dots)$ et $g(\dots, x_\alpha'^i, \dots)$ que prend la fonction potentielle W_0 (15), l'énergie potentielle de déformation et l'énergie potentielle de l'agitation thermique, de même que l'énergie potentielle fondamentale, sont définies invariantes sous les rotations du cristal.

La preuve en est immédiate. Compte tenu des égalités (14) la fonction $f(\dots, x_\alpha^i, \dots)$ est une fonction composée des coordonnées $x_\alpha'^i$, et la fonction $g(\dots, x_\alpha'^i, \dots)$ est une fonction composée des coordonnées x_α^i . D'où découlent les égalités ;

$$(16) \quad \frac{\partial g}{\partial x_\alpha'^i} = \frac{\partial W_0}{\partial x_\alpha'^i} = \frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i} = \sum_\beta \frac{\partial f}{\partial x_\beta^i} \frac{\partial x_\beta^i}{\partial x_\alpha^i} = \sum_\beta \lambda_\beta^\alpha \frac{\partial W_0}{\partial x_\beta^i} = \sum_\beta \lambda_\beta^\alpha \frac{\partial f}{\partial x_\beta^i}$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_\alpha'^i \partial x_\beta'^j} = \frac{\partial^2 W_0}{\partial x_\alpha'^i \partial x_\beta'^j} = \sum_{\gamma\zeta} \frac{\partial^2 f}{\partial x_\gamma^i \partial x_\zeta^j} \frac{\partial x_\gamma^i}{\partial x_\alpha^i} \frac{\partial x_\zeta^j}{\partial x_\beta^j} = \sum_{\gamma\zeta} \lambda_\gamma^\alpha \lambda_\zeta^\beta \frac{\partial^2 W_0}{\partial x_\gamma^i \partial x_\zeta^j}$$

$$= \sum_{\gamma\zeta} \lambda_\gamma^\alpha \lambda_\zeta^\beta \frac{\partial^2 f}{\partial x_\gamma^i \partial x_\zeta^j}$$

.....

et, de même,

$$(16 \text{ bis}) \quad \frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i} = \sum_\beta \Lambda_\beta^\alpha \frac{\partial g}{\partial x_\beta'^i}; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} = \Lambda_\gamma^\alpha \Lambda_\zeta^\beta \frac{\partial^2 g}{\partial x_\gamma'^i \partial x_\zeta'^j}; \dots$$

Donc, bien que la fonction potentielle W_0 (15) prenne des formes différentes, ses dérivées se transforment comme des tenseurs. D'autre part, si $u^i, u'^i; u^j, u'^j, \dots$ sont les déplacements des atomes, comptés à partir de leurs positions moyennes $x^i, x'^i; x^j, x'^j; \dots$:

$$u^i_\alpha = \sum_\gamma \Lambda^\gamma_\alpha u^i_\gamma; \quad u'^j_\beta = \sum_\zeta \Lambda^\zeta_\beta u'^j_\zeta; \quad \dots; \quad \gamma, \zeta = 1, 2, 3.$$

Et, compte tenu des égalités (16-16 bis) (et des relations $\sum_\alpha \Lambda^\zeta_\alpha \lambda^\alpha_\gamma = \delta^\zeta_\gamma$)

on a :

$$\sum_\alpha \frac{\partial W_0}{\partial x^i_\alpha} u^i_\alpha = \sum_\beta \frac{\partial W_0}{\partial x'^i_\beta} u'^i_\beta; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3.$$

$$(17) \quad \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 W_0}{\partial x^i_\alpha \partial x^j_\beta} u^i_\alpha u^j_\beta = \sum_{\gamma\zeta} \frac{\partial^2 W_0}{\partial x'^i_\gamma \partial x'^j_\zeta} u'^i_\gamma u'^j_\zeta; \quad \alpha, \beta, \gamma, \zeta = 1, 2, 3.$$

.....

Cependant les dérivées secondes $\frac{\partial^2 W_0}{\partial x^i_\alpha \partial x^j_\beta}$ se rapportent aux déplacements relatifs des atomes, précisément aux composantes $(u^i_\alpha - u^j_\alpha)$ de ces déplacements. Mais, sous une rotation du cristal, les composantes $(u^i_\alpha - u^j_\alpha)$ se transforment comme les différences de coordonnées, conformément aux égalités (14). Donc, rapportées aux déplacements relatifs des atomes, les égalités (17) restent satisfaites.

Ainsi, l'invariance de l'énergie potentielle globale sous les rotations du cristal n'implique point que l'énergie potentielle fondamentale, W_0 (15), soit définie par une fonction qui conserve une forme constante, quelle que soit l'orientation du milieu cristallin ⁽¹⁵⁾. En conséquence, cette invariance est une donnée dont on ne peut déduire nulle propriété propre au champ de forces existant dans un cristal si l'on ne connaît pas ou si l'on ne prend pas d'autres données sur ce champ.

Supposons donc que la fonction potentielle, W_0 , change de forme sous une rotation du cristal. Soient $f(\dots, x^i_\alpha, \dots)$ et $g(\dots, x'^i_\alpha, \dots)$ ses formes

⁽¹⁵⁾ Le même raisonnement s'applique aux énergies potentielles élémentaires $w^{jk}_{mp}, w^{jkl}_{mpq}, \dots$. Leur invariance, sous les rotations du cristal, n'exige point que les fonctions qui les expriment conservent une forme constante sous les mêmes rotations.

avant et après la rotation. La fonction $f(\dots, x_\alpha^i, \dots)$ ne mesure pas l'énergie W_0 , donc les dérivées $\frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i}$ et $\frac{\partial g}{\partial x_\alpha^i}$ sont différentes :

$$(18) \quad \frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i} = \frac{\partial g}{\partial x_\alpha^i} + \varphi^\alpha(\Lambda_\gamma^\beta, \dots) \quad (\beta, \gamma = 1, 2, 3).$$

Et la différence $\varphi^\alpha(\Lambda_\gamma^\beta, \dots)$ entre les deux dérivées est fonction de la rotation faite par le cristal, donc elle est déterminée par les éléments Λ_γ^β de la matrice Λ (14).

D'autre part, compte tenu des égalités (14) et (16), on a :

$$(19) \quad x_\alpha^i = x_\alpha^i + v_\alpha^i : \quad v_\alpha^i = \sum_\beta (\Lambda_\alpha^\beta - \delta_\alpha^\beta) x_\beta^i.$$

$$(20) \quad \frac{\partial g}{\partial x_\alpha^i} = \frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i} + v_i^\alpha ; \quad v_i^\alpha = \sum_\beta (\lambda_\beta^\alpha - \delta_\beta^\alpha) \frac{\partial W_0}{\partial x_\beta^i}.$$

Et, lorsque la rotation du cristal est minime,

$$(21) \quad \frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i} = \frac{\partial f}{\partial (x_\alpha^i + v_\alpha^i)} = \frac{\partial f}{\partial x_\alpha^i} + \sum_{j\beta} \frac{\partial^2 f}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} v_\beta^j + \dots$$

Faisons état, comme K. Huang, de trois rotations infinitésimales ω_α ($\alpha = 1, 2, 3$) (12 bis) faites par le cristal autour des trois axes de coordonnées. Les secondes égalités (19 et 20) deviennent respectivement :

$$(22) \quad v_\alpha^i = \sum_\beta \omega_\alpha^\beta x_\beta^i ; \quad v_i^\alpha = \sum_\beta \omega_\beta^\alpha \frac{\partial W_0}{\partial x_\beta^i}.$$

Et le développement en série de Taylor, dans le second membre de l'égalité (21) étant restreint aux termes du 1^{er} degré par rapport aux rotations infinitésimales, il vient, compte tenu des égalités (18) (19-22) et (21)

$$\sum_\beta \omega_\beta^\alpha \frac{\partial W_0}{\partial x_\beta^i} + \varphi^\alpha(\omega_\gamma^\zeta, \dots) = \sum_{j\beta\gamma} \frac{\partial^2 W_0}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} \omega_\beta^\gamma x_\gamma^j$$

ou, en reprenant les doubles coordonnées

$$(23) \quad \sum_\beta \omega_\beta^\alpha B_m^j + \varphi^\alpha(\omega_\gamma^\zeta, \dots) = \sum_{\substack{pk \\ \beta\gamma}} C_{mp}^{\alpha\beta} \omega_\beta^\gamma (p_\gamma + k_\gamma).$$

Donc lorsque l'énergie potentielle fondamentale, W_0 , change de forme sous la rotation du cristal, les égalités (12) posées par K. Huang ne sont pas

satisfaites. Leur second membre diffère du premier (23), et la différence $\varphi^\alpha(\omega_\eta^\zeta, \dots)$ est fonction des rotations infinitésimales ω_η^ζ ($\zeta, \eta = 1, 2, 3$; $\zeta \neq \eta$) (12 bis). En raison de cette différence, les égalités (12) n'entraînent plus les relations (13), lesquelles ne s'appliquent donc pas à tous les champs de forces possibles dans le milieu cristallin. Elles sont seulement satisfaites si les différences $\varphi^\alpha(\omega_\eta^\zeta, \dots)$ (23) sont nulles et, par conséquent, si la fonction potentielle (15) conserve la même forme sous les rotations du cristal. Cela implique l'égalité

$$(24) \quad f(\dots, m_\alpha + j_\alpha + v_{m\alpha}^j, \dots) = f(\dots, m_\alpha + j_\alpha, \dots)$$

où

$$v_{m\alpha}^j = \sum_{\beta} (\Lambda_{\alpha}^{\beta} - \delta_{\alpha}^{\beta})(m_{\beta} + j_{\beta}).$$

Les invariants formés avec les coordonnées des atomes, $m_\alpha + j_\alpha$, peuvent être rapportés aux distances $|\mathbf{m} + \mathbf{j} - \mathbf{p} - \mathbf{k}|$ qui les séparent. Donc pour que l'égalité précédente (24) ait lieu il faut et il suffit que l'énergie potentielle fondamentale, W_0 , du cristal soit déterminée par ces distances. C'est à cette condition que les relations de K. Huang se produisent.

Toutefois la symétrie du milieu cristallin se répète dans son champ de forces, et les dérivées premières B_m^j (2) sont nulles. De ce fait — on le verra plus loin — si chaque atome se trouve sur un centre de symétrie, les relations de K. Huang (13) sont satisfaites par cette structure, donc même lorsque l'énergie potentielle fondamentale n'est plus déterminée par les distances interatomiques.

VII

L'ÉNERGIE POTENTIELLE ET LA STRUCTURE DU MILIEU CRISTALLIN

G. Leibfried et W. Ludwig [7-8] posent, comme principe liminaire, que l'énergie potentielle fondamentale, W_0 (15), ne reste invariante sous les rotations du cristal que si elle est fonction des distances entre les atomes. Ce principe n'est pas établi en mathématique. Donc G. Leibfried et W. Ludwig le fondent sur le champ de forces du milieu cristallin. Selon leur conception, ce champ dérive nécessairement d'une énergie potentielle déterminée par les distances interatomiques. C'est attribuer aux atomes

qui constituent le milieu cristallin la symétrie sphérique des atomes libres ⁽¹⁶⁾. Car s'ils conservent cette symétrie les énergies potentielles mutuelles, coulombiennes et d'échange, qui portent sur les électrons inclus dans des atomes différents sont exclusivement fonctions des distances entre ces atomes ⁽¹⁷⁾.

Mais depuis longtemps les réflexions sélectives des rayons X, par le diamant et par les cristaux de silicium, ont révélé que les atomes qui forment ces espèces cristallines ont la symétrie d'un tétraèdre régulier et prennent deux orientations différentes ⁽¹⁸⁾ [24]. Donc l'énergie potentielle fondamentale d'un diamant, d'un cristal de silicium, n'est pas déterminée, tout au moins entièrement, par les distances interatomiques; et la fonction qui l'exprime change de forme sous les rotations du milieu cristallin.

Les diamants, les cristaux de silicium ne sont pas des singularités parmi les espèces cristallines. La périodicité, la symétrie du milieu cristallin n'exigent point que les atomes qui le constituent aient une symétrie sphérique ⁽¹⁹⁾. A quelques exceptions près ⁽²⁰⁾, ce sont des atomes orientés, tels que leur densité électronique, rapportée à des coordonnées polaires, est une fonction des trois variables r , θ et φ . De la sorte, cette fonction change de forme sous toute rotation du système de référence, et sa forme définit donc l'orientation de l'atome dans le système de référence adopté.

Pendant, même dans le milieu cristallin les atomes conservent un corps central de symétrie sphérique. L'écart à cette symétrie s'étend seulement à leur assise périphérique, donc il porte sur la densité formée par les électrons faiblement liés, toujours en petit nombre, comparé au nombre atomique, sauf dans les atomes légers. Ce sont les électrons dont les fonctions d'onde sont les plus étalées, donc qui ont les facteurs de structure les plus

⁽¹⁶⁾ Il s'agit de la symétrie moyenne dans le temps sauf pour les atomes formés d'assises électroniques complètes.

⁽¹⁷⁾ G. Leibfried et W. Ludwig font état d'atomes ponctuels ([8], p. 301). Si les atomes étaient tels, les forces de cohésion qui les unissent seraient centrales. Mais rapporter les forces de rappel entre les atomes aux coordonnées de leurs positions moyennes ne signifie point qu'on assimile les atomes à des points matériels. Les atomes du milieu cristallin s'étendent dans l'espace, ils se pénètrent mutuellement et ils sont déformables tout au moins dans leur assise périphérique.

⁽¹⁸⁾ Des études approfondies, en tous points remarquables, ont été consacrées à la structure atomique du milieu cristallin [21-22-23]. Mais leurs applications exigeant des calculs interminables n'ont pu être menées à bonne fin. Mieux vaut dans ces conditions faire état des données tirées des expériences.

⁽¹⁹⁾ Par exemple, dans un cristal de sel gemme, chaque ion se trouve sur un centre de symétrie par lequel passent tous les axes de rotations propres à la symétrie cubique holoédrique. Donc on peut seulement affirmer que chaque ion a au moins la symétrie cubique holoédrique.

⁽²⁰⁾ Dans les cristaux cubiques formés par les métaux les ions positifs restent probablement sphériques.

petits. De ce fait, leur contribution, à la diffusion des rayons X qui est produite par l'atome entier, reste fort réduite. Ainsi, à quelques exceptions près ⁽²¹⁾, l'atome engagé dans le milieu cristallin conserve à peu près le facteur de structure *scalaire* de l'atome libre. Au contraire, les électrons faiblement liés, qui appartiennent à deux atomes différents, prennent une part importante à l'énergie potentielle mutuelle de ces deux atomes par leurs interactions coulombienne et d'échange. En conséquence, même s'il est petit, l'écart à la symétrie sphérique, qui caractérise l'assise externe de chaque atome, influe sensiblement sur l'énergie potentielle fondamentale du cristal, laquelle n'est donc pas conforme à l'hypothèse de G. Leibfried et W. Ludwig, ou tout au moins n'y répond pas strictement.

VIII

THÉORIE DE K. HUANG [5]

C'est sur cette hypothèse que se fonde implicitement K. Huang [5]. Car cette hypothèse admise les relations (13) sont satisfaites. Et les dérivées premières B_j^α (2) de l'énergie potentielle étant nulles, les séries $\mathcal{L}^{\alpha,\beta\gamma}$ (6) restent invariantes sous la permutation des indices β et γ . En conséquence, la seconde composante, $c_2^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (5), des coefficients d'élasticité, a la même symétrie que les coefficients de Voigt. Quant à la première composante, $c_1^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ (4), K. Huang la définit par la dynamique des ondes élastiques, et il trouve qu'elle reste seulement invariante sous les permutations de α et de β , de γ et de λ , et, par suite, de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$ ⁽²²⁾. Donc il reste encore 36 coefficients d'élasticité distincts pour un cristal triclinique. Afin d'éviter toute confusion, je désignerai les coefficients d'élasticité, que K. Huang a rapporté ainsi à la structure atomique du milieu cristallin par $c_d^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, leur première composante par $c_d^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ et la seconde par $c_d^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$. Toutefois, les coefficients $c_d^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ et $c_d^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ (4) ayant la même symétrie, j'écrirai $c_d^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ au lieu de $c_d^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$.

⁽²¹⁾ Atome de carbone dans le diamant, atome de silicium dans les cristaux formés par cet élément.

⁽²²⁾ Rapportée à la dynamique des ondes élastiques, cette première composante est définie symétrique en $\alpha\beta$, et par suite en $\gamma\lambda$, que les constantes de rappel $C_{jk}^{\alpha\beta}$ _{mp} soient ou non symétriques en $\alpha\beta$. Comme je fais état de constantes de rappel symétrique en $\alpha\beta$, je trouve que cette première composante, rapportée à des déformations statiques, reste encore symétrique en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$.

Pour retrouver l'élasticité prévue par Voigt, K. Huang fait deux hypothèses : 1° Les coefficients d'élasticité, $c_d^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, déterminés par la théorie atomique, se rapportent à des milieux cristallins illimités; 2° Avant toute déformation un milieu cristallin illimité est toujours le siège de tensions uniformes. Selon ces hypothèses, les coefficients d'élasticité $c_d^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ concernent un milieu cristallin sous des tensions initiales, contrairement aux coefficients d'élasticité de Voigt qui concernent un milieu cristallin libre de toute tension dans son état primitif. Mais lorsque les tensions initiales s'annulent, les coefficients $c_d^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ deviennent identiques aux coefficients de Voigt. Et cette identité se produit seulement si leur première composante $c_1^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ (4) — déjà symétrique en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$ — reste en outre invariante sous la permutation de $\alpha\beta$ et de $\gamma\lambda$. De la sorte, les 15 égalités

$$(25) \quad c_1^{\gamma\lambda,\alpha\beta} = c_1^{\alpha\beta,\gamma\lambda} ; \quad \alpha, \beta, \gamma, \lambda = 1, 2, 3$$

expriment que le milieu cristallin est exempt de tensions initiales. Et ces 15 égalités satisfaites, les coefficients d'élasticité de Voigt, notés $c_v^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, ont pour expression :

$$(26) \quad c_v^{\alpha\gamma,\beta\lambda} = c_1^{\alpha\beta,\gamma\lambda} + c_1^{\beta\gamma,\alpha\lambda} - c_1^{\beta\lambda,\alpha\gamma} + c_2^{\alpha\gamma,\beta\lambda}.$$

Puis K. Huang rappelle que les tensions n'entrent en compte dans la dynamique des ondes élastiques que par leur divergence. Donc les équations des ondes élastiques pour un milieu cristallin sous des tensions initiales qui sont uniformes, donc de divergence nulle, conservent la même forme que pour un milieu cristallin libre de toute contrainte. Mais elles renferment les coefficients $c_d^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ au lieu des coefficients d'élasticité de Voigt. Arrivé à ce point de son raisonnement, K. Huang se réfère à la théorie classique de l'élasticité. Il suppose le milieu cristallin homogène à toute échelle et admet que s'il est le siège de tensions initiales, ses coefficients d'élasticité, notés $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, restent seulement invariants sous la permutation de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$. Et il définit la densité d'énergie nécessaire pour déformer le milieu cristallin sous des tensions initiales, notées $S^{\alpha\beta}$, par l'expression :

$$(27) \quad E = \sum_{\alpha\beta} S^{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \gamma\lambda}} S^{\alpha\gamma,\beta\lambda} t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda},$$

où $t_{\alpha\beta}$ sont les déformations élémentaires, c'est-à-dire : si u est le déplacement d'un point à partir de sa position primitive x ,

$$(28) \quad t_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x^\beta}; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3.$$

Ainsi aux coefficients d'élasticité $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ de la théorie atomique correspondent les coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ de la théorie classique. Et K. Huang pose les égalités

$$(29) \quad c^{\alpha\gamma, \beta\lambda} + c^{\alpha\lambda, \beta\gamma} = S^{\alpha\gamma, \beta\lambda} + S^{\alpha\lambda, \beta\gamma}.$$

Puis il fait appel à l'invariance de la densité d'énergie E (27) sous trois rotations infinitésimales du cristal, ω_α ($\alpha = 1, 2, 3$) (12 bis), de sorte que les déformations, $t_{\alpha\beta}$, avant ces rotations, deviennent après,

$$(30) \quad \bar{t}_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \omega_{\alpha\gamma} t_{\gamma\beta}.$$

Et de cette invariance, il tire les conditions :

$$(31) \quad 1) \quad S^{\beta\alpha} = S^{\alpha\beta}$$

$$(32) \quad 2) \quad S^{\alpha\lambda\delta\beta\gamma} - S^{\beta\lambda\delta\alpha\gamma} + S^{\alpha\beta, \gamma\lambda} - S^{\beta\alpha, \gamma\lambda} = 0 \quad \alpha, \beta, \gamma, \lambda = 1, 2, 3.$$

Enfin, à partir de ces conditions (31-32) et des égalités (29), K. Huang définit, en fonction des premières composantes $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ (4) seulement, des coefficients d'élasticité, $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, entièrement les tensions de cisaillement $S^{\alpha\beta}$ ($\beta \neq \alpha$) et, à une pression uniforme près, les tensions de contraction ou de dilatation $S^{\alpha\alpha}$. Cependant, une fois les tensions initiales définies de la sorte, les égalités (29) ne sont pas pour autant satisfaites. Elles impliquent encore 10 relations entre les composantes $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ (4). Mais si le milieu cristallin est libre de toute tension initiale, ces composantes satisfont les égalités (25). Et lorsque ces égalités sont satisfaites, les tensions $S^{\alpha\beta}$ sont nulles, les tensions $S^{\alpha\alpha}$ toutes égales, se réduisent donc à une pression uniforme, et les 10 relations auxquelles sont assujetties les composantes $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ deviennent 10 identités. Ainsi, K. Huang prouve, *a posteriori*, que les coefficients, $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, tels qu'ils sont rapportés à la structure atomique, sont bien ceux d'un milieu cristallin qui est le siège de tensions initiales et que les coefficients d'élasticité véritables, ceux qui concernent le milieu cristallin sans tensions initiales, sont bien définis par les égalités (26).

Mais la preuve appelle des objections. Par la formule (27), K. Huang définit la densité d'énergie E pour une déformation du milieu cristallin supposé homogène à toute échelle. Pourtant il ne se conforme pas à la théorie de Voigt. Il prend en compte les déformations élémentaires $t_{\alpha\beta}$ (28) dénuées de la symétrie en $\alpha\beta$, au lieu des déformations, $\tau_{\alpha\beta}$, dont Voigt fait état⁽²³⁾, symétriques en $\alpha\beta$,

$$(33) \quad \tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (t_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha}); \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3;$$

et qui restent par conséquent invariante sous les rotations infinitésimales du cristal :

$$(33 \text{ bis}) \quad t_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha} + \omega_{\beta\alpha} = t_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha}.$$

Donc, rapportée aux déformations symétriques $\tau_{\alpha\beta}$ (33), l'énergie de déformation E (27) se trouve définie invariante sous les mêmes rotations. Mais les déformations symétriques $\tau_{\alpha\beta}$ (33) sont des données insuffisantes pour déterminer les déplacements respectifs des atomes dans le cristal déformé. Et c'est pour passer, sans discontinuité, de la théorie classique à la théorie atomique de l'élasticité que K. Huang prend en compte les déformations élémentaires $t_{\alpha\beta}$ (28)⁽²⁴⁾.

D'autre part, faire état en élasticité classique des déformations $t_{\alpha\beta}$ (28) (ou $\tau_{\alpha\beta}$ (33)), c'est supposer ces déformations infinitésimales comme les rotations $\omega_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3; \alpha \neq \beta$) (12 bis). De la sorte, les produits $\omega_{\alpha\gamma}t_{\gamma\alpha}$ sont négligeables par rapport aux rotations $\omega_{\alpha\gamma}$ et aux déformations $t_{\gamma\alpha}$ ⁽²⁵⁾. Mais pour obtenir les conditions (31) et (32), en accord avec l'existence de tensions initiales dans un milieu cristallin sans limites, K. Huang incor-

⁽²³⁾ Précisément si β diffère de α , Voigt fait état des déformations :

$$\tau_{\beta\alpha} = (t_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}).$$

⁽²⁴⁾ En théorie atomique, on a :

$$t_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x^\beta} \right)_{(x=m+j)}$$

⁽²⁵⁾ En effet les déformations prises en compte par la théorie classique de l'élasticité ont pour expression [25] :

$$e_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha} + \sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma}t_{\gamma\alpha}; \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3.$$

Donc K. Huang néglige la somme $\sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma}t_{\gamma\alpha}$.

pore donc, dans les nouvelles déformations $\bar{t}_{\alpha\beta}$ (30), un troisième terme, $\sum_{\gamma} \omega_{\alpha\gamma} t_{\gamma\alpha}$, dont l'ordre de grandeur est moindre que celui des deux premiers $\omega_{\alpha\beta}$ et $t_{\alpha\beta}$ [26].

En outre, il définit les conditions (31) et (32) par un raisonnement qui soulève aussi des objections. Il suppose que le cristal tourne en restant identique à lui-même. Cela étant, seule est définie la rotation relative du cristal et du système de référence. Et au lieu d'envisager, comme K. Huang, la rotation du cristal par rapport au système de référence, il revient au même d'envisager la rotation, en sens inverse, du système de référence par rapport au cristal. C'est d'ailleurs ce que fait K. Huang pour établir les égalités (12).

Il prend en compte les nouvelles composantes des forces B_m^{α} (2) par rapport au nouveau système de référence, déduit de l'ancien par une rotation de sens opposé à celle qui est faite par le cristal. Et exprimée selon les règles du calcul tensoriel, c'est-à-dire défini comme un scalaire ⁽²⁶⁾, la densité d'énergie de déformation E (27) se trouve définie invariante sous les rotations du système de référence et par conséquent sous celles du cristal lorsque celui-ci tourne sans subir des déformations. De même que l'invariance de l'énergie potentielle fondamentale, W_0 , celle de la densité d'énergie E (27) sous les rotations du cristal, est une donnée dont on ne peut déduire nulle information sur les coefficients d'élasticité si l'on ne prend en compte d'autres conditions que K. Huang définit par les égalités

$$\begin{aligned}
 (33 \text{ ter}) \quad & \sum_{\alpha\beta} S^{\alpha\beta} (t_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta} \omega_{\alpha}^{\gamma} t_{\gamma\beta} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} S^{\alpha\gamma, \beta\lambda} (t_{\alpha\gamma} + \omega_{\alpha\gamma})(t_{\beta\lambda} + \omega_{\beta\lambda}) + \dots \\
 & = \sum_{\alpha\beta} S^{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} S^{\alpha\gamma, \beta\lambda} t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda} + \dots
 \end{aligned}$$

Ces égalités ne découlent pas des relations (13), et non plus que les égalités (12), K. Huang ne les justifie. Si l'on y remplace les déformations élémentaires $t_{\alpha\beta}$ (28) par les déformations symétriques $\tau_{\alpha\beta}$ (33-33 bis) et une fois exclu le second terme de leur premier membre, les égalités (33 ter) se trouvent conformes à l'élasticité classique qui rapporte l'énergie de déformation à la

(26) Précisément comme une densité scalaire.

variation du carré des distances. Sinon, pris à la lettre, le raisonnement de K. Huang est en défaut. Car, les produits $S^{\alpha\beta}\omega_{\alpha\beta}$, et la somme $\sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}\omega_{\alpha\gamma}t_{\beta\lambda}$

n'expriment pas des densités d'énergie. Pour le voir, supposons que le système de référence a tourné par rapport au cristal envisagé immobile. En ce cas $\omega_{\alpha\beta}$ mesure, en grandeur absolue, la rotation accomplie par le système de référence autour de l'axe de coordonnées primitif Ox^γ ($\gamma \neq \alpha$; $\gamma \neq \beta$). Si, en géométrie, les rotations $\omega_{\alpha\beta}$ sont homogènes aux déformations $t_{\alpha\beta}$, elles prennent en mécanique un sens différent : $\omega_{\alpha\beta}$ reste un nombre pur, $t_{\alpha\beta}$ devient la composante d'un tenseur. Donc le produit $S^{\alpha\beta}\omega_{\alpha\beta}$ exprime une tension. Les sommes $\sum_{\beta\lambda} S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}\omega_{\alpha\gamma}t_{\beta\lambda}$ ($\alpha, \gamma = 1, 2, 3$) ont le même sens. Seule

la somme $\sum_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta}\omega_{\alpha}^{\gamma}t_{\gamma\beta}$ est homogène à une densité d'énergie, mais dans les produits $S^{\alpha\beta}\omega_{\alpha}^{\gamma}t_{\gamma\beta}$ les facteurs $S^{\alpha\beta}$ et $t_{\gamma\beta}$ sont incohérents. Donc l'invariance de la densité d'énergie E (27) sous les rotations du cristal n'implique pas la nullité de la somme (27)

$$\sum_{\alpha\beta} S^{\alpha\beta}\omega_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta}\omega_{\alpha}^{\gamma}t_{\gamma\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\lambda \\ \beta\gamma}} S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega_{\alpha\gamma}t_{\beta\lambda} + t_{\alpha\gamma}\omega_{\beta\lambda})$$

puisque cette somme n'exprime pas une densité d'énergie (28). Objecter que le raisonnement dont je conteste la validité répète celui qui démontre en mécanique le principe des travaux virtuels, c'est faire une confusion.

Un corps est en équilibre, donc les forces qu'il supporte ont une résultante nulle et ne produisent pas de couple. On imprime à ce corps un mouvement infiniment petit, infiniment lent, pendant lequel il reste en équilibre. Donc, ce mouvement n'exige aucun travail. Mais le corps supporte des forces. Et quand il est en mouvement, les parties sur lesquelles s'exercent les forces se déplacent. Or, par définition, un travail est accompli quand toute partie à laquelle est appliquée une force fait un déplacement. Donc le mouvement imprimé au corps en équilibre développe des travaux. Et pour retrouver les conditions d'équilibre, il suffit de poser que leur somme est nulle. *Car ces travaux existent. Au contraire, une rotation du cristal, qui tourne en restant identique à lui-même, n'entraîne nulle variation de son énergie de déformation.*

(27) Les rotations $\omega_{\alpha\beta}$ étant infinitésimales, les égalités (33 ter) doivent être satisfaites au premier degré en $\omega_{\alpha\beta}$.

(28) Donc les relations (32) ne sont pas justifiées.

Et si cette énergie ne varie point, il est impossible de définir ses variations.

Mais acceptons, sans discussion, le raisonnement fait par K. Huang. Il reste que ce raisonnement est fondé sur deux hypothèses. Elles ne peuvent être admises sans justification.

IX

LES HYPOTHÈSES DE K. HUANG

Pour prouver que les coefficients d'élasticité $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^d$ déterminés par la théorie atomique sont ceux d'un cristal infiniment grand, K. Huang allègue que l'énergie nécessaire pour déformer un milieu cristallin illimité est infiniment grande et qu'il est donc impossible de définir la fraction de cette énergie emmagasinée dans un volume donné. Ce dernier argument prouve que K. Huang attribue aux forces de rappel interatomiques, une portée illimitée. En conséquence, les séries qui définissent les coefficients d'élasticité (4-5) convergent lentement, et ne prennent une grandeur constante que pour un cristal infiniment grand. Cette conception, je l'ai montré, est en contradiction avec les faits. Les forces de rappel interatomiques ont un rayon d'action sensible qui reste du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes contigus. Supposons que les énergies potentielles tétra-atomiques et suivantes sont négligeables. Rapportée aux déplacements relatifs des atomes la densité, E, de l'énergie nécessaire pour déformer le milieu cristallin triplement périodique peut être résolue en trois composantes (29)

$$(34) \quad E = E_1 + E_2 + E_3.$$

On a, compte tenu de (5) (v étant le volume de la maille élémentaire)

$$(35) \quad E_1 = -\frac{1}{2v} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} \left(\sum_{\substack{j\ k \\ \zeta\ \eta}} \rho_k^{\zeta, \alpha\gamma} G_r^{kj} \rho_j^{\eta, \beta\lambda} \right) t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda}$$

et

$$(36) \quad E_2 = -\frac{1}{4v} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} \left[\sum_{\substack{s\ mp \\ j\ k}} C_{s\ mp}^{\alpha\beta} (m^\gamma + j^\gamma - p^\gamma - k^\gamma)(m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda) \right] t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda}.$$

(29) J'ai fait état de constantes de rappel $C_{jk}^{\alpha\beta}$ (2), symétriques en $\alpha\beta$ [4]. C'est supposer nulle la troisième composante E_3 (37) de l'énergie de déformation E (34). Mais si cette troisième composante n'est pas nulle, elle reste toujours petite par rapport à la somme $E_1 + E_2$ des deux premières; et elle est d'autant plus petite que la symétrie du milieu cristallin est de degré plus élevé.

$$(37) \quad E_s = -\frac{1}{8v} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} \left\{ \sum_{\substack{p\ q \\ j\ k\ l}} \left(C_{q\ m, m\ p}^{\alpha\ \beta} - C_{q\ m, m\ p}^{\beta\ \alpha} \right) \right. \\ \left. \times [(q^\gamma + l^\gamma - m^\gamma - j^\gamma)(m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda) \right. \\ \left. - (q^\lambda + l^\lambda - m^\lambda - j^\lambda)(m^\gamma + j^\gamma - p^\gamma - k^\gamma)] \right\} t_{\alpha\gamma t\beta\lambda}.$$

$C_{s\ mp}^{\alpha\beta}$ est la composante symétrique en $\alpha\beta$ de la constante de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}$:

$$(38) \quad C_{s\ mp}^{\alpha\beta} = C_{mp}^{\alpha\beta} + C_{s\ mp}^{\alpha\beta}$$

et

$$(39) \quad C_{s\ mp}^{\alpha\beta} = \sum_{ql} \left\{ C_{mp, q}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \left[\left(C_{q\ m, p\ q}^{\alpha\ \beta} + C_{q\ m, p\ q}^{\beta\ \alpha} \right) \right. \right. \\ \left. \left. - \left(C_{m\ p, p\ q}^{\alpha\ \beta} + C_{m\ p, p\ q}^{\beta\ \alpha} \right) - \left(C_{q\ m, m\ p}^{\alpha\ \beta} + C_{q\ m, m\ p}^{\beta\ \alpha} \right) \right] \right\}.$$

Comme les séries $\Omega_j^{\alpha, \beta\gamma}$ (6), celles qui entrent dans les expressions des composantes E_2 (36) et E_3 (37) sont à peu près égales à leurs limites dès que les sommations sur p, q, k, l, s s'étendent à toutes les translations $m + p - j - k$, $m + j - q - l$, moindres en module que le rayon R , d'action sensible des forces de rappel interatomiques ⁽³⁰⁾.

La première hypothèse faite par K. Huang étant écartée, la seconde, qui implique la première, se trouve exclue. Examinons pourtant cette deuxième hypothèse. Les tensions présentement décelées dans le milieu cristallin sont de deux sortes. Les unes accidentelles sont développées par des contraintes exercées par le milieu extérieur ou par des défauts. Les autres intrinsèques sont produites par l'agitation thermique des atomes. Ce sont les tensions thermiques [27], qui croissent avec la température et dilatent, par conséquent, le milieu cristallin lorsque la température s'élève [28]. Mais quand ce milieu est à température constante et uniforme, les tensions développées par la dilatation sont égales et opposées aux tensions thermiques. Cet équilibre est rompu par une déformation imprimée au milieu

⁽³⁰⁾ K. Huang [5-6], G. Leibfried et W. Ludwig [7-8], rapportent la densité, E (34), de l'énergie de déformation, aux déplacements absolus des atomes. Et pour un cristal infiniment grand, ces déplacements prennent des grandeurs illimitées, cependant que les déplacements relatifs des atomes, contenus dans une sphère dont le rayon est égal au rayon d'action sensible, R , des forces de rappel, restent bornés et minimes par rapport aux distances entre les atomes contigus.

cristallin. De ce fait, les tensions thermiques s'incorporent entièrement ou partiellement dans les coefficients d'élasticité [29].

K. Huang ne fait nul état de l'agitation thermique et par conséquent des tensions thermiques. Les tensions initiales $S^{\alpha\beta}$ (27), qu'il envisage dans un cristal infiniment grand, sont déterminées par la première composante $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ (4) des coefficients d'élasticité $c_d^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, donc par le champ de forces du milieu cristallin. Ainsi définies, ce sont des tensions intrinsèques. Mais si K. Huang donne leur intensité, il ne dit mot sur leur origine. L'équilibre du milieu cristallin exige que des tensions égales soient opposées aux tensions initiales $S^{\alpha\beta}$ (27). Si les tensions $S^{\alpha\beta}$ sont intrinsèques, elles sont en équilibre avec des tensions développées par la contraction ou la dilatation qu'elles impriment au milieu cristallin. Et lors d'une déformation de ce milieu par des contraintes externes, comme les tensions thermiques, elles apportent une composante aux coefficients d'élasticité $c_d^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$. Mais, d'après la part qu'elles prennent à la densité d'énergie de déformation E (27), elles sont conformes à des tensions produites par des contraintes exercées par le milieu extérieur. Cette propriété paraît incompatible avec leur caractère intrinsèque. Et même si elle peut s'accorder avec ce caractère, comment est-il possible que des contraintes externes s'exercent sur un milieu sans limites ?

Ainsi, pour réduire aux coefficients d'élasticité définis par Voigt les coefficients d'élasticité $c_d^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ rapportés à la structure atomique du milieu cristallin, K. Huang fait état d'un cristal illimité, donc d'un cristal idéal et il s'appuie en outre sur deux hypothèses hors de la réalité.

X

LA THÉORIE DE G. LEIBFRIED ET W. LUDWIG [7-8]

Pour écarter ces hypothèses et parvenir néanmoins au même résultat, G. Leibfried et W. Ludwig procèdent autrement. Cependant, comme K. Huang, ils font état d'une énergie potentielle fondamentale entièrement déterminée par les distances entre les atomes et prennent en compte les coefficients d'élasticité, $c_d^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, qui sont rapportés à la structure atomique du milieu cristallin conformément à cette hypothèse. Mais leur étude concerne uniquement les cristaux dont la maille renferme un seul atome. Et les coefficients

d'élasticité qu'ils définissent — que je désignerai par $c^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ — se réduisent donc à leur première composante, homologue de $c_1^{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ (4). Ils trouvent :

$$(40) \quad c^{\alpha\gamma,\beta\lambda} = S^{\alpha\gamma,\beta\lambda} - \delta^{\alpha\beta} S^{\gamma\lambda}$$

et, V étant le volume du cristal,

$$(41) \quad S^{\alpha\gamma,\beta\lambda} = \frac{1}{V} \sum_{mp} C_{mp}^{\alpha\beta} m^\gamma p^\lambda.$$

$$(42) \quad S^{\gamma\lambda} = \frac{1}{V} \sum_m B_m^\gamma m^\lambda.$$

Selon G. Leibfried et W. Ludwig, le milieu extérieur peut exercer sur chaque atome d'un cristal une force Km , constante dans le temps, et de la sorte,

$$(43) \quad K_m^\alpha = B_m^\alpha; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Lorsque les forces Km (43) appliquées à tous les atomes sont égales, sous une déformation $(t_{\gamma\lambda})$ ⁽³¹⁾, le cristal devient le siège de tensions $S^{\gamma\lambda}$ (42), linéaires par rapport aux dérivées premières B_m^α (2), indépendantes des déformations élémentaires $t_{\gamma\lambda}$ (28). Ainsi chaque coefficient d'élasticité $c^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ comporte une composante — $S^{\gamma\lambda}$ (40). D'autre part, les coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (41) sont définis invariants sous la permutation de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$. De ce fait, et compte tenu des relations de K. Huang (13) — où $B_m^\alpha = K_m^\alpha$ — les coefficients $c^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ ont la même symétrie que les coefficients d'élasticité de Voigt.

Mais supposons les forces Km nulles; les tensions $S^{\gamma\lambda}$ (42) sont nulles aussi. En ce cas, les relations de K. Huang (13) prennent la forme

$$(44) \quad \sum_m C_{pm}^{\beta\gamma} m^\alpha = \sum_m C_{pm}^{\beta\alpha} m^\gamma, \quad \text{ou} \quad \sum_p C_{mp}^{\alpha\lambda} p^\beta = \sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} p^\lambda; \\ \alpha, \beta, \gamma, \lambda = 1, 2, 3.$$

Par suite, les coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, outre leur symétrie par rapport aux couples d'indices $\alpha\gamma$ et $\beta\lambda$ ($S^{\beta\lambda,\alpha\gamma} = S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$), restent invariants sous les permutations de α et de γ , et de β et de λ , et ont ainsi la symétrie des coefficients de Voigt. A ce point de leur raisonnement, G. Leibfried et W. Ludwig admettent les égalités :

$$(45) \quad \frac{1}{2} (S^{\alpha\gamma,\beta\lambda} + S^{\alpha\lambda,\beta\gamma}) = c_1^{\alpha\beta,\gamma\lambda}; \quad \alpha, \beta, \gamma, \lambda = 1, 2, 3$$

⁽³¹⁾ Par $(t_{\gamma\lambda})$ je désigne le tenseur formé par les 9 déformations $t_{\gamma\lambda}$ ($\gamma, \lambda = 1, 2, 3$).

où (v étant le volume de la maille élémentaire)

$$(46) \quad c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda} = -\frac{1}{2v} \sum_a C_a^{\alpha\beta} a^\gamma a^\lambda; \quad a = m - p.$$

Et, de ces égalités (45), il résulte que les coefficients $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$, outre leurs symétries intrinsèques en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$, restent invariants sous la permutation de $\alpha\beta$ et de $\gamma\lambda$ et satisfont, en conséquence, les égalités de K. Huang (25).

Ainsi, lorsque les tensions $S^{\gamma\lambda}$ (42) sont présentes, les coefficients d'élasticité $c_L^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (40) ont pour expression,

$$(47) \quad c_L^{\alpha\gamma, \beta\lambda} = c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda} - \delta^{\alpha\beta} S^{\gamma\lambda} + c_1^{\gamma\beta, \alpha\lambda} - \delta^{\gamma\beta} S^{\alpha\lambda} - c_1^{\gamma\alpha, \lambda\beta} + \delta^{\alpha\gamma} S^{\lambda\beta}$$

et, quand les tensions $S^{\gamma\lambda}$ (42) sont nulles, ils sont définis par les égalités :

$$(47 \text{ bis}) \quad c_L^{\alpha\gamma, \beta\lambda} = c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda} + c_1^{\gamma\beta, \alpha\lambda} - c_1^{\gamma\alpha, \lambda\beta}$$

semblables aux égalités (26) ⁽³²⁾. De la sorte, les tensions $S^{\gamma\lambda}$ (42) jouent le rôle que K. Huang attribue aux tensions initiales $S^{\alpha\beta}$ (27). Et, se référant uniquement aux relations de K. Huang (13-44), G. Leibfried et W. Ludwig parviennent d'un trait aux conclusions que K. Huang n'établit que par des raisonnements et des hypothèses prêtant à des objections.

Mais qu'un cristal se trouve libre de toute contrainte, ou soumis à des contraintes, et quelles que soient les conditions imposées à ses faces, tous ses atomes oscillent, à toute température. Et, lorsque le milieu cristallin est à température constante et uniforme, leurs oscillations ont nécessairement lieu autour d'une position moyenne telle que lorsqu'ils passent par cette position, toutes les forces supportées par chacun d'eux ont une résultante nulle. En conséquence, *dans un milieu cristallin, en équilibre stable et à température constante et uniforme, nulle force constante dans le temps ne s'exerce sur un atome* ⁽³³⁾. Les forces $\mathbf{K}m$ (43) et par suite les tensions $S^{\gamma\lambda}$ (42), dont G. Leibfried et W. Ludwig font état, ne peuvent donc se produire. Seuls les coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (41) pris en compte par ces physiciens, se rapportent à l'élasticité d'un milieu cristallin en état stable. En parti-

⁽³²⁾ Comparées aux égalités (26), les égalités (47 bis) ne comportent pas de composante $c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$. C'est que G. Leibfried et W. Ludwig se réfèrent à un cristal dont la maille contient un seul atome.

Les coefficients $c_L^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (47-47 bis) ont la symétrie des coefficients de Voigt.

⁽³³⁾ Toutes les forces exercées sur un même atome sont des forces oscillantes qui s'annulent lorsque l'atome passe par sa position moyenne.

culier, si un cristal est dans le vide, et hors de tout champ de forces émanant de sources extérieures, les forces de cohésion exercées sur chaque atome ont une résultante nulle, c'est-à-dire si F_{mp}^{jk} est la force de cohésion exercée sur l'atome en position moyenne $m + j$ par l'atome en position moyenne $p + k$,

$$\sum_{pk} F_{mp}^{\alpha} = B_m^{\alpha} = 0 ; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Ainsi, les dérivées $B_m^{\alpha}(2)$ sont nulles pour tous les atomes, situés dans l'assise périphérique ou dans le corps central du cristal. C'est d'ailleurs la condition qui rend minimale l'énergie potentielle fondamentale par rapport aux positions moyennes des atomes.

XI

LES FORCES EXERCÉES PAR DES ATOMES EXTÉRIEURS SUR LES ATOMES SITUÉS DANS L'ASSISE PÉRIPHÉRIQUE D'UN CRISTAL

Cependant, si je comprends bien leur pensée, G. Leibfried et W. Ludwig envisagent des forces exercées par le milieu extérieur sur les atomes superficiels d'un cristal; et ces forces se transmettraient intégralement à tous les atomes du cristal, comme se transmettent des forces par des billes en acier⁽³⁴⁾. C'est supposer les atomes absolument rigides. Ils n'ont pas cette propriété. C'est par leur champ de forces que les atomes exercent des forces les uns sur les autres. Et comme les forces de cohésion et de rappel interatomiques, les forces exercées par les atomes extérieurs au cristal ont un rayon d'action sensible, R_e , c'est-à-dire : la force, $\Phi_{e_m}^j$, exercée par les atomes extérieurs sur un atome du cristal en position moyenne $m + j$, devient sensiblement nulle, lorsque la profondeur à laquelle cet atome se trouve dans le milieu cristallin excède R_e . Et ce rayon d'action sensible est minime — de quelques angströms à quelques dizaines d'angströms.

La force $\Phi_{e_m}^j$ peut être résolue en 3 composantes :

$$\Phi_{e_m}^j = \varphi_{e_m}^j + F_{e_m}^j + f_{e_m}^j.$$

(34) [7], p. 86; [8], p. 298-299.

La première, φ_{em}^j , est la composante que l'agitation thermique apporte à la force de rappel qui entretient l'oscillation globale de l'atome dans le cristal. Lorsque le milieu extérieur, solide (ou même liquide), n'exerce nulle tension sur les faces du cristal, des forces de cohésion sont néanmoins exercées par les atomes extérieurs sur chaque atome dans la périphérie du cristal; F_{em}^j est la résultante de celles qui s'appliquent sur l'atome en position moyenne $m + j$. Si, sur ce même atome, les autres atomes du cristal exercent des forces de cohésion $F_{m p}^j$, on a ⁽³⁵⁾ :

$$(48) \quad F_{em}^{\alpha} + \sum_{pk} F_{m p}^{\alpha} = 0; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Enfin, les tensions que le milieu extérieur exerce sur les faces du cristal sont les résultantes des forces de rappel f_{em}^j exercées par les atomes extérieurs sur les atomes dans l'assise périphérique du cristal. Et, dans cette assise, déformée sous l'action des forces f_{em}^j , l'équilibre du milieu cristallin implique les égalités :

$$(49) \quad f_{em}^{\alpha} + \sum_{pk} f_{m p}^{\alpha} = 0; \quad \alpha = 1, 2, 3$$

où $f_{m p}^{jk}$ est la force de rappel exercée sur l'atome, en position moyenne $m + j$ par un autre atome du cristal, en position moyenne $p + k$.

Pour rapporter les coefficients d'élasticité aux coordonnées des atomes, il est nécessaire de faire état des forces de rappel f_{uv}^j qui s'exercent entre les atomes contenus dans une partie seulement d'un cristal, à l'intérieur de laquelle toutes les déformations $t_{\beta\lambda}$ ($\beta, \lambda = 1, 2, 3$) sont uniformes :

$$f_m^{\alpha} = - \sum_{pk\beta} C_{m p}^{\alpha\beta} \left[\lambda_{\beta}^k + \sum_{\lambda} t_{\beta\lambda} (p^{\lambda} + k^{\lambda}) \right]; \quad \alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3$$

λ^k est le déplacement du réseau formé par les atomes en position k (dans la maille), et :

$$C_{m m}^{\alpha\beta} = - \sum_{p+k \neq m+j} C_{m p}^{\alpha\beta}.$$

⁽³⁵⁾ Sous l'action des forces de cohésion F_{em}^j exercées par les atomes extérieurs, les atomes à la périphérie du cristal sont portés sur les nœuds d'un réseau différent du réseau — non périodique — qu'ils forment lorsque le cristal se trouve dans le vide. Mais cette modification de la structure atomique dans l'assise périphérique du cristal ne s'étend pas sensiblement au-delà d'une profondeur R_e , égale au rayon d'action sensible des forces exercées par les atomes extérieurs.

Soient R le rayon d'action sensible des forces de rappel f_m^j , et r_{m+j} la profondeur à laquelle se trouve un atome dans la partie du cristal prise en compte. Tant que cette profondeur excède le rayon R , les constantes de rappel singulières, $C_{mm}^{\alpha\beta}$, affectées des mêmes indices α et β , attachées aux atomes en même position j , restent toutes égales ; mais elles varient avec la position m du motif cristallin lorsque la profondeur r_{m+j} est moindre que le rayon R . Et les constantes de rappel, $C_{mm}^{\alpha\beta}$, qui se rapportent aux forces de rappel f_m^j entre les atomes d'un cristal, sont en outre sujettes à la variation produite par le défaut de périodicité dans l'assise superficielle.

XII

L'ÉNERGIE DE DÉFORMATION RAPPORTÉE AUX DÉPLACEMENTS ABSOLUS DES ATOMES

D'autre part, tels qu'ils sont définis par G. Leibfried et W. Ludwig, les coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (41) sont ceux du cristal entier, corps central et assise périphérique ; et ils sont rapportés aux coordonnées des atomes et non aux différences entre ces coordonnées. Ainsi, G. Leibfried et W. Ludwig définissent l'énergie nécessaire pour déformer un cristal par les déplacements absolus des atomes et, de plus, ils supposent les déformations $t_{\beta\lambda}$ ($\beta, \lambda = 1, 2, 3$) uniformes partout, donc de même grandeur dans l'assise périphérique du cristal que dans son corps central.

Supposons donc le cristal en équilibre stable sous des contraintes qui produisent une déformation uniforme dans son corps central. L'uniformité de la déformation dans le corps central implique celle des tensions dont il est le siège. Et si les tensions sont uniformes dans le corps central, elles le sont aussi dans l'assise périphérique ; en outre elles ont dans cette assise la même intensité que dans le corps central. Sinon le milieu cristallin ne serait pas en équilibre : les tensions exercées par l'assise périphérique sur le corps central ne seraient pas égales à celles que le corps central exerce sur l'assise périphérique ; et la même inégalité se répéterait à l'intérieur de l'assise périphérique, dans toute surface séparant deux parties où se produisent des tensions différentes.

Cependant l'assise périphérique n'a pas une structure triplement périodique. De ce fait, la densité des atomes qu'elle renferme varie, et le champ

de forces dont elle est le siège ne se répète pas identiquement dans toutes ses parties. Donc lorsque les tensions sont égales en tous ses points, sa déformation n'est pas uniforme, c'est-à-dire : les déformations élémentaires $t_{\beta\lambda}$ varient avec les positions moyennes, $m + j$, des atomes déplacés.

Prenons en compte un cristal dont la maille ne contient qu'un atome. Dans le corps de ce cristal, où le milieu cristallin triplement périodique est le siège de déformations uniformes $t_{\beta\lambda}$ ($\beta, \lambda = 1, 2, 3$), sur un atome, en position moyenne m , s'exerce une force de rappel f_m , telle que

$$(50) \quad f_m^\alpha = \sum_p \sum_{\beta\lambda} C_{mp}^{\alpha\beta} t_{\beta\lambda} (m^\lambda - p^\lambda).$$

Le milieu cristallin est seulement en équilibre stable si nulle force n'est appliquée sur un atome en position moyenne. Cette condition est remplie par les égalités :

$$(51) \quad \sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda - p^\lambda) = 0 ; \quad \alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3 ;$$

géométriquement satisfaites, puisque chaque atome se trouve, en position moyenne, sur un centre de symétrie. Donc les séries

$$(52) \quad \xi_m^{\alpha\beta\lambda} = \sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda - p^\lambda) ; \quad \alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3$$

convergent uniformément et leur rayon de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$ varie avec α, β et λ ⁽³⁶⁾. Envisageons un atome O, en position moyenne m dans un plan P qui divise le cristal en deux parties A et B (fig. 1); et soient $\xi_A^{\alpha\beta\lambda}$ et $\xi_B^{\alpha\beta\lambda}$ les sommes $\sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda - p^\lambda)$ et $\sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda - p^\lambda)$ étendues respectivement aux translations $m - p$ contenues dans le demi-cristal A et dans le demi-cristal B. Compte tenu des égalités (51), on a : $\xi_A^{\alpha\beta\lambda} + \xi_B^{\alpha\beta\lambda} = 0$. La série $\xi_m^{\alpha\beta\lambda}$ a pour rayon de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$ si la somme $\xi_A^{\alpha\beta\lambda}$ étendue aux translations $m - p$ inscrites dans une demi-sphère, centrée sur le point O, de rayon $R^{\alpha\beta\lambda}$, contenue dans le demi-cristal A, se confond sensiblement avec la somme $\xi_A^{\alpha\beta\lambda}$ étendue à toutes les translations $m - p$ contenues dans une demi-sphère de rayon infiniment grand dans un milieu cristallin illimité. Et les rayons de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$ restent minimes, plus grands mais du même ordre de grandeur que la distance entre les noyaux de deux atomes contigus.

(36) Toutefois on a : $R^{\alpha\lambda\beta} = R^{\alpha\beta\lambda}$ (44).

Telles que je viens de les définir, les séries $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$ (52) se rapportent à un milieu cristallin illimité. Toutes ont la même limite, nulle (51), donc indépendante de la position m à laquelle est attachée chacune d'elles. Mais, plus loin, je ne prendrai en compte qu'une partie d'un cristal, laquelle est triplement périodique partout. Et les séries $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$ attachées aux positions m dans la périphérie de cette partie, à des profondeurs moindres que leur rayon de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$, ne sont plus nulles, puisqu'elles ne s'étendent pas à toutes les translations $m - p$ de modules plus petits que $R^{\alpha\beta\lambda}$; et ces séries varient avec la position m .

Soit R_e le rayon d'action sensible des forces que les atomes extérieurs exercent sur les atomes du cristal, et soit r_m la distance (minimale) entre la position moyenne m d'un atome et la surface du cristal. De la sorte, si la distance r_m est moindre que le rayon R_e , le milieu extérieur exerce sur l'atome en position moyenne m , une force $f_e m$ (49). Rapportée aux déplacements absolus des atomes et compte tenu des relations,

$$C_{mm}^{\alpha\beta} = - \sum_{p \neq m} C_{mp}^{\alpha\beta}; (\alpha, \beta = 1, 2, 3),$$

l'énergie w nécessaire pour déformer le cristal a pour expression :

$$(54) \quad w = \frac{1}{2} \sum_{mp} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} C_{mp}^{\alpha\beta} t_{\alpha\gamma} m^\gamma t_{\beta\lambda} p^\lambda \\ = - \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\alpha\gamma} f_m^\alpha t_{\alpha\gamma} m^\gamma$$

où

$$(55) \quad f_m^\alpha = \sum_{p\beta\lambda} C_{mp}^{\alpha\beta} (t_{\beta\lambda} m^\lambda - t_{\beta\lambda} p^\lambda).$$

Pour obtenir des formules applicables à tous les atomes du cristal, je

(37) Je fais exclusivement état de l'énergie intrinsèque reçue par le cristal au cours de sa déformation. Les atomes situés dans l'assise périphérique du cristal se trouvant dans le champ de forces des atomes, proches voisins, contenus dans le milieu extérieur, solide, liquide, ou gazeux, qui exerce des contraintes sur les faces du cristal. De même, ces atomes extérieurs, proches voisins de l'assise périphérique du cristal, sont dans le champ de forces des atomes que renferment cette assise. Il existe donc une énergie potentielle mutuelle entre les atomes situés dans l'assise périphérique du cristal et les atomes extérieurs qui exercent des contraintes sur les faces du cristal. Je ne tiens pas compte de cette énergie potentielle mutuelle.

fais état de déformations $t_{\alpha\gamma}$ variables avec la position moyenne de l'atome déplacé; mais il reste entendu que la déformation est uniforme dans le corps du cristal. L'équilibre du milieu cristallin déformé (51-49) implique les égalités :

$$\left. \begin{aligned} f_m^\alpha &= 0 & \text{si } r_m > R_e \\ f_m^\alpha &= -f_{em}^\alpha & \text{si } r_m < R_e \end{aligned} \right\} \alpha = 1, 2, 3.$$

En conséquence, on a :

$$(56) \quad \left. \begin{aligned} w &= \frac{1}{2} \sum_{mp} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} C_{mp}^{\alpha\beta} t_{\alpha\gamma} m^\gamma t_{\beta\lambda} p^\lambda \\ &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\alpha\gamma} f_{em}^\alpha t_{\alpha\gamma} m^\gamma \end{aligned} \right\} r_m < R_e.$$

Et, comme le cristal est en équilibre sous les forces f_{em} exercées par le milieu extérieur,

$$\sum_m f_{em}^\alpha = 0; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Ainsi, l'énergie w , dépensée pour déformer le cristal, est déterminée par la déformation non uniforme de son assise périphérique. Elle est égale au travail accompli par les forces f_{em} (49) que le milieu extérieur exerce sur les atomes situés dans cette assise.

Envisageons un cristal volumineux, en forme de cube, ayant une arête L ; et fixons l'origine des coordonnées en son centre. Les composantes m^α , de chaque translation m telle que $r_m < R_e$, sont sensiblement égales à $\frac{L}{2}$. Et comme les termes de la somme (56) sont en nombre proportionnel à L^2 et se rapportent à des forces f_m (55) déterminées par les déformations $t_{\beta\lambda}$ imprimées à l'assise périphérique du cristal, l'énergie w (56) est bien définie proportionnelle à L^3 , donc au volume du cristal.

Ce résultat concerne un cristal dont la maille contient un seul atome. Lorsque le motif cristallin est polyatomique, des déplacements $\lambda^j - \lambda^k, \dots$, entre les réseaux j, k, \dots , formés par les atomes en positions j, k, \dots , dans la maille, s'ajoutent aux déplacements produits par les déformations « pures »

$t_{\beta\lambda}$ ($\beta, \lambda = 1, 2, 3$)⁽³⁸⁾. Et les conditions d'équilibre pour le milieu cristallin triplement périodique, ainsi déformé, deviennent :

$$(57) \quad f_m^\alpha = \sum_{k\eta} \Gamma_{mjk}^{\alpha\eta} (\lambda_\eta^j - \lambda_\eta^k) + \sum_{\beta\lambda} \mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda} t_{\beta\lambda} = 0; \quad \alpha, \beta, \eta, \lambda = 1, 2, 3$$

où $\mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ et $\Gamma_{mjk}^{\alpha\beta}$ sont respectivement les séries (6) et (7), lesquelles peuvent être exprimées :

$$(58) \quad \mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda} = \sum_{pk} C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda) \left. \vphantom{\mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda}} \right\} \alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3$$

$$(59) \quad \Gamma_{mjk}^{\alpha\beta} = \sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} \left. \vphantom{\Gamma_{mjk}^{\alpha\beta}} \right\} j, k = 1, 2, \dots, g$$

g étant le nombre des atomes contenus dans la maille élémentaire. En outre on a :

$$(60) \quad \lambda_\eta^j - \lambda_\eta^k = \sum_{\beta\lambda} A_\eta^{jk, \beta\lambda} t_{\beta\lambda}$$

et

$$(60 \text{ bis}) \quad A_\eta^{jk, \beta\lambda} = \sum_{k\zeta} G_{\eta\zeta}^{jk, \beta\lambda} - \sum_{j\zeta} G_{\eta\zeta}^{kj, \beta\lambda}.$$

Posons :

$$(61) \quad \mathfrak{D}_m^{\alpha\beta\lambda} = \sum_{k\eta} \Gamma_{mjk}^{\alpha\eta} A_\eta^{jk, \beta\lambda}.$$

Les conditions d'équilibre (57) ont encore pour expression :

$$(62) \quad f_m^\alpha = \sum_{\beta\lambda} \left(\mathfrak{D}_m^{\alpha\beta\lambda} + \mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda} \right) t_{\beta\lambda} = 0;$$

et compte tenu des égalités (8) :

$$(63) \quad \mathfrak{D}_m^{\alpha\beta\lambda} + \mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda} = 0; \quad \alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3.$$

Chaque série $\mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) admet un rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ variable avec le site j dans la maille et avec les indices α, β et λ . Par rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$, j'entends que la série, $\mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58), étendue seulement aux trans-

⁽³⁸⁾ Toutefois les déplacements, $\lambda^j - \lambda^k$, sont nuls si chaque atome se trouve sur un centre de symétrie comme dans les cristaux de sel gemme.

lations $m - p$ de modules plus petits que $R_j^{\alpha\beta\lambda}$, se confond sensiblement avec sa limite, obtenue en l'étendant aux translations $m - p$ d'un milieu cristallin illimité ⁽³⁹⁾. Et tout rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ est minime, plus grand mais du même ordre de grandeur que la distances entre les noyaux de deux atomes contigus.

Chaque série $\Gamma_{mjk}^{\alpha\beta}$ (59) admet aussi un rayon de convergence $R_{0jk}^{\alpha\beta}$ ⁽⁴⁰⁾ lequel est variable avec les sites j et k dans la maille et avec les indices α et β . Et, comme les coefficients $A_\eta^{jk,\beta\lambda}$ (60 bis) sont constants, les séries $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (61) ont pour rayon de convergence R_{0j}^α , le plus grand des rayons de convergence $R_{mjk}^{\alpha\eta}$, relatifs aux $3g$ séries $\Gamma_{mjk}^{\alpha\eta}$ ($k = 1, 2, \dots, g; \eta = 1, 2, 3$).

Les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (6-58), $\Gamma_{mjk}^{\alpha\beta}$ (7-59) et $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (61) que je viens de définir, concernent un milieu cristallin illimité. Toutes les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ attachées au même site j dans la maille et affectées des mêmes indices α, β, λ , ont une même limite $L_j^{\alpha\beta\lambda}$, indépendante de la position m , à laquelle se rapporte chacune d'elles. De même, les séries $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ correspondantes — attachées au même site j et affectées des mêmes indices α, β et λ — ont une limite $L_{0j}^{\alpha\beta\lambda}$ commune, indépendante aussi de la position m . Mais, plus loin, je ne ferai état que d'une partie d'un cristal, laquelle est triplement périodique partout. Et les séries, $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ et $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$, associées aux positions $m + j$ dans la périphérie de cette partie, à des profondeurs moindres que leurs rayons de convergence, $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ et R_{0j}^α , ne sont plus égales à leurs limites, $L_j^{\alpha\beta\lambda}$ et $L_{0j}^{\alpha\beta\lambda}$; car elles ne s'étendent pas à toutes les translations $m + j - p - k$ de

⁽³⁹⁾ Notons que cette définition du rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ est en accord avec celle que j'ai donnée pour le rayon de convergence $R_m^{\alpha\beta\lambda}$ de la série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (52). Envisageons l'atome, en position moyenne $m + j$, au point O dans le plan P qui divise le cristal en deux parties A et B (fig. 1). La série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) peut être résolue en deux composantes, $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ et $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$, qui s'étendent respectivement aux translations $m - p$ inscrites dans le demi-cristal A et dans le demi-cristal B. Et les deux séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ et $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ ont pour rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$. Sinon leur somme, la série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58), étendue seulement aux translations $m - p$ de modules plus petits que $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ ne se confondrait pas sensiblement avec sa limite, atteinte en l'étendant à toutes les translations $m - p$ d'un milieu cristallin illimité.

⁽⁴⁰⁾ Le rayon de convergence $R_{0jk}^{\alpha\beta}$ est défini comme le rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$.

modules inférieurs à $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ et R_0^α ; donc ces séries varient avec les positions m .

Soit r_{m+j} la distance (minimale) entre la position moyenne $m+j$ d'un atome et la surface du cristal. Si cette distance est moindre que le rayon d'action sensible, R_e , des forces exercées par les atomes extérieurs sur les atomes du cristal, le milieu extérieur exerce une force $f_{e_m}^j$ (49) sur l'atome en position moyenne $m+j$. L'énergie nécessaire pour déformer le cristal peut être résolue en deux parts : l'une, w_1 , déterminée par la déformation uniforme de son corps central, l'autre, w_2 , par la déformation non uniforme de son assise périphérique. Rapportées aux déplacements absolus des atomes, les énergies w_1 et w_2 peuvent être exprimées :

(65)

$$w_1 = -\frac{1}{2} \sum_{m,j,\alpha} \left[\lambda_\alpha^j + \sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma}(m^\gamma + j^\gamma) \right] \sum_{p,k,\beta} C_{jk}^{\alpha\beta} \left[\lambda_\beta^j - \lambda_\beta^k + \sum_{\lambda} t_{\beta\lambda}(m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda) \right] \\ r_{m+j} > R_e$$

$$(66) \quad \left. \begin{aligned} w_2 &= \frac{1}{2} \sum_{m,p} \sum_{j,k} C_{jk}^{\alpha\beta} t_{\alpha\gamma}(m^\gamma + j^\gamma) t_{\beta\lambda}(p^\lambda + k^\lambda) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{m,j} \sum_{\alpha,\gamma} f_{m_m+j}^\alpha t_{\alpha\gamma}(m^\gamma + j^\gamma) \end{aligned} \right\} r_{m+j} < R_e$$

et, compte tenu des conditions d'équilibre (49)

$$(67) \quad f_m^\alpha = \sum_{p,k} C_{jk}^{\alpha\beta} \left[t_{\beta\lambda}(m^\lambda + j^\lambda) - t_{\beta\lambda}(p^\lambda + k^\lambda) \right] = -f_{e_m}^\alpha \\ \beta\lambda \quad r_{m+j} < R_e$$

Pour simplifier, je suppose que la déformation uniforme a lieu dans le corps du cristal à partir de la profondeur R_e . Ainsi, pour tout atome, contenu dans le corps du cristal — en position moyenne $m+j$ — les égalités (57-62) sont satisfaites. Et l'énergie w_1 (65) est nulle. D'autre part, les déplacements $\lambda^j - \lambda^k$ entre les réseaux d'atomes ne peuvent être définis dans l'assise périphérique du cristal. Car, dans cette assise, dénuée de la triple périodicité, il est impossible de définir des réseaux périodiques formés par les atomes, et par suite, les déplacements relatifs de ces réseaux. De la sorte, quel que soit le nombre g des atomes contenus dans la maille, l'énergie de déformation $w_1 + w_2$ (65-66), rapportée aux déplacements absolus des atomes, est déter-

minée par les déformations non uniformes, $t_{\alpha\gamma}$, qui ont lieu dans l'assise $m+j$ périphérique du cristal ⁽⁴¹⁾.

De ce fait, il est impossible de définir les coefficients d'élasticité en rapportant l'énergie de déformation aux déplacements absolus des atomes. Le motif cristallin supposé monoatomique, en se référant à l'égalité (55), on est tenté de poser :

$$(68) \quad c^{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \frac{1}{V \bar{t}_{\alpha\gamma} \bar{t}_{\beta\lambda}} \sum_{\substack{mp \\ r_m < R_e}} C_{mp}^{\alpha\beta} t_{\alpha\gamma} m^\gamma t_{\beta\lambda} p^\lambda$$

V étant le volume du cristal et $\bar{t}_{\alpha\gamma}$ ($\alpha, \gamma = 1, 2, 3$) les déformations moyennes, c'est-à-dire si le cristal est formé de N atomes,

$$\bar{t}_{\alpha\gamma} = \frac{1}{N} \sum_m t_{\alpha\gamma}$$

Quand le cristal est volumineux, les déformations moyennes $\bar{t}_{\alpha\gamma}$ se confondent sensiblement avec les déformations uniformes $t_{\alpha\gamma}$ qui ont lieu dans son corps central. Mais lorsque le cristal est soumis à des contraintes variables les déformations particulières, $t_{\alpha\gamma}$, qui se produisent dans l'assise périphérique, ne restent pas dans des rapports constants, $t_{\alpha\gamma}/t_{\alpha\gamma}$, avec les déformations uniformes $t_{\alpha\gamma}$ du corps central. Et, même sous des contraintes constantes, le rayon d'action sensible R_e et les rapports $t_{\alpha\gamma}/t_{\alpha\gamma}$ varient avec la composition chimique et la structure atomique du milieu extérieur qui exerce les contraintes sur les faces du cristal. Donc, définis par la formule (68), les coefficients d'élasticité ne seraient pas constants pour un même cristal.

XIII

LES COEFFICIENTS D'ÉLASTICITÉ RAPPORTÉS AUX COORDONNÉES DES ATOMES

Ainsi, en rapportant l'énergie de déformation aux déplacements absolus des atomes, c'est-à-dire, en suivant la méthode de G. Leibfried et W. Ludwig, je ne retrouve pas les coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (41) définis par ces physi-

⁽⁴¹⁾ Hors quelques cas exceptionnels, l'épaisseur de cette assise périphérique paraît excéder le rayon R_e .

ciens. La non-uniformité de la déformation à la périphérie d'un cristal paraît en être la cause.

Mais au lieu d'un cristal entier, prenons en compte une de ses parties A (fig. 2) entièrement contenue dans son corps central, donc le siège d'une déformation entièrement uniforme. Et supposons d'abord que le motif cristallin est monoatomique.

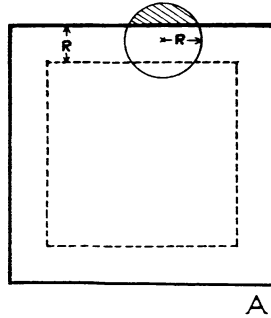


FIG. 2.

Les atomes du cristal, alentour de la partie A, exercent sur les atomes qu'elle renferme des forces f_m , jusqu'à une profondeur R, égale au plus grand rayon de convergence $R_m^{\alpha\beta\lambda}$ des séries $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$ (52) ($\alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3$). Soit r_m la distance entre la position moyenne m d'un atome contenu dans la partie A et la surface qui limite cette partie. Rapportée aux déplacements absolus des atomes, l'énergie, w , nécessaire pour déformer la partie A, peut être exprimée :

$$(69) \quad w = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} \left(\sum_{mp} C_{mp}^{\alpha\beta} m^\gamma p^\lambda \right) t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda} \\ = -\frac{1}{2} \sum_{m\alpha\gamma} f_m^\alpha t_{\alpha\gamma} m^\gamma.$$

Notons bien que les sommations sur m et p ne s'étendent qu'aux atomes inclus dans la partie A ⁽⁴²⁾; donc

$$(69 \text{ bis}) \quad f_m^\alpha = \sum_{p\beta\lambda} C_{mp}^{\alpha\beta} t_{\beta\lambda} (m^\lambda - p^\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_m > R \\ -f_{em}^\alpha & \text{si } r_m < R. \end{cases}$$

Comme l'énergie nécessaire pour déformer le cristal entier, celle qui est

⁽⁴²⁾ Je ne fais pas état de l'énergie potentielle mutuelle entre les atomes à la périphérie de la partie A et les atomes du milieu cristallin qui entoure cette partie.

nécessaire pour déformer une de ses parties A est égale au travail accompli par les forces f_e^m (49) exercées par le milieu extérieur sur les atomes à la périphérie de cette partie (43).

Ainsi, les coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (41), pris en compte par G. Leibfried et W. Ludwig, ont pour expression (V étant le volume de la partie A) :

$$(70) \quad \left. \begin{aligned} S^{\alpha\gamma,\beta\lambda} &= -\frac{1}{V} \sum_m m^\gamma \sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda - p^\lambda) \\ &= -\frac{1}{V} \sum_m \rho_m^{\alpha\beta\lambda} m^\gamma \end{aligned} \right\} r_m < R^{\alpha\beta\lambda}.$$

Et je retombe bien sur les coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ définis par G. Leibfried et W. Ludwig, car compte tenu des égalités (51-52-69 bis)

$$\sum_{\substack{mp \\ r_m > R^{\alpha\beta\lambda}}} C_{mp}^{\alpha\beta} m^\gamma p^\lambda = - \sum_{\substack{m \\ r_m > R^{\alpha\beta\lambda}}} \rho_m^{\alpha\beta\lambda} m^\gamma = 0.$$

Les relations de K. Huang (44), qui peuvent être exprimées :

$$(71) \quad \sum_p C_{mp}^{\alpha\lambda} (m^\beta - p^\beta) = \sum_p C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda - p^\lambda)$$

se rapportent à la *variation totale* que subissent les dérivées premières B_m^α (2) lorsque les atomes effectuent les déplacements,

$$v_m^\alpha = \sum_\beta \omega_\beta^\alpha m^\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

produits par 3 rotations infinitésimales (12 bis). Donc elles s'appliquent aux séries $\rho_m^{\alpha\beta\lambda}$ (52) égales à leur limite, par conséquent nulles. Mais dans les coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (70), seules entrent en compte les séries $\rho_m^{\alpha\beta\lambda}$ différentes de zéro, auxquelles les relations de K. Huang sont inapplicables (44).

(43) Les forces f_e^m ont pour résultantes les tensions que la partie restante du cristal exerce sur la partie A.

(44) Pour définir les séries $\rho_m^{\alpha\beta\lambda}$ (52) qui entrent dans les coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (70), il est nécessaire d'étendre au moins ces séries à toutes les translations $m - p$ contenues dans la partie A et de modules plus petits que leur rayon de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$. Mais ces translations ne forment qu'une partie des translations $m - p$ inscrites dans une sphère de rayon $R^{\alpha\beta\lambda}$, centrée sur la position moyenne m ; car la distance r_m est inférieure au rayon $R^{\alpha\beta\lambda}$. Pour simplifier, supposons tous les rayons de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$ ($\alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3$) de même grandeur R. Toute sphère, de rayon R, dont le centre se trouve dans la périphérie de la partie A, à une profondeur moindre que R, n'est pas entièrement contenue dans la partie A (fig. 2).

Cependant, ces relations s'appliquent à toute somme (nulle) de deux termes égaux et opposés :

$$C_{mp}^{\alpha\beta}(m^\lambda - p^\lambda) + C_{mp}^{\alpha\beta}(m^\lambda - p'^\lambda); \quad m - p' = -(m - p).$$

Donc elles s'appliquent à toute série $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$ (52) formée de termes qui sont de même deux à deux égaux et opposés, en particulier aux séries « entières » $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$, étendues à toutes les translations, $m - p$, de modules inférieurs à leur rayon de convergence $R^{\alpha\beta\lambda}$; car dans toute sphère centrée sur une position moyenne m , les translations $m - p$ sont deux à deux égales et opposées. D'autre part, toute série $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$, qui entre dans l'expression des coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (70) peut être résolue en deux composantes : l'une, $\zeta_{1m}^{\alpha\beta\lambda}$, nulle, formée de termes deux à deux égaux et opposés, l'autre, $\zeta_{2m}^{\alpha\beta\lambda}$ différente de zéro, formée, au contraire, de termes non appariés, c'est-à-dire : si la composante $\zeta_{2m}^{\alpha\beta\lambda}$ contient le terme $C_{mp}^{\alpha\beta}(m^\lambda - p^\lambda)$, elle ne renferme point le terme $C_{mp'}^{\alpha\beta}(m^\lambda - p'^\lambda)$ égal et opposé. Et la force f_{em} (69 bis), exercée par les atomes hors de la partie A sur un atome dans la périphérie de cette partie, a pour expression :

$$f_{em}^\alpha = - \sum_{\beta\lambda} \zeta_{2m}^{\alpha\beta\lambda} t_{\beta\lambda}.$$

Quand la distance r_m diminue, la composante $\zeta_{2m}^{\alpha\beta\lambda}$ croît (en grandeur absolue), la force f_{em} s'intensifie, tandis que la composante $\zeta_{1m}^{\alpha\beta\lambda}$ décroît (en grandeur absolue) et tend vers zéro avec la distance r_m . Les relations de K. Huang (44-71) ne s'appliquent pas aux composantes $\zeta_{2m}^{\alpha\beta\lambda}$. Car, d'une part, ces composantes ne sont pas formées de termes appariés et, d'autre part, elles ne sont qu'une partie des séries entières $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58), qu'il est nécessaire de prendre en compte pour définir la *variation intégrale* des dérivées premières B_m^α (2). Ainsi ne s'appliquant point à l'une de leur composante, $\zeta_{2m}^{\alpha\beta\lambda}$, les relations de K. Huang ne s'appliquent pas aux séries $\zeta_m^{\alpha\beta\lambda}$ qui entrent dans l'expression (70) des coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, lesquels n'admettent donc point la symétrie en $\beta\lambda$.

Ces coefficients peuvent encore être exprimés :

$$S^{\alpha\gamma,\beta\lambda} = - \frac{1}{V} \sum_p \zeta_p^{\beta\alpha\gamma} p^\lambda; \quad r_p < R^{\beta\alpha\gamma}.$$

Et dans cette seconde expression, seules sont inscrites les séries,

$$\zeta_p^{\beta\alpha\gamma} = \sum_m C_{pm}^{\beta\alpha}(p^\gamma - m^\gamma); \quad r_p < R^{\beta\alpha\gamma}$$

qui diffèrent de zéro et qui répètent les séries $\Omega_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) inscrites dans la première expression (70). Comme les relations de K. Huang ne s'appliquent point à ces séries, les coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ n'admettent pas, non plus, la symétrie en $\alpha\gamma$ (45).

Mais cette conclusion concerne exclusivement les cristaux dont la maille contient un seul atome. Prenons en compte un motif cristallin polyatomique. Les atomes du cristal, alentour de la partie A, exercent sur les atomes qu'elle contient des forces f_{em}^j jusqu'à une profondeur R, égale au plus grand rayon de convergence des séries $\Omega_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) et $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (61) ($j = 1, 2, \dots, g$; $\alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3$). Soit r_{m+j} la distance entre la position moyenne, $m + j$, d'un atome contenu dans la partie A et la surface qui limite cette partie. Rapportée aux déplacements absolus des atomes l'énergie, w , nécessaire pour déformer la partie A du cristal peut être exprimée :

$$(72) \quad w = \frac{1}{2} \sum_{\substack{mp \\ jk}} \sum_{\alpha\beta} C_{jk}^{\alpha\beta} \left[\lambda_\alpha^j + \sum_\gamma t_{\alpha\gamma}(m^\gamma + j^\gamma) \right] \left[\lambda_\beta^k + \sum_\lambda t_{\beta\lambda}(p^\lambda + k^\lambda) \right] \\ = -\frac{1}{2} \sum_{mj\alpha} f_m^j \left[\lambda_\alpha^j + \sum_\gamma t_{\alpha\gamma}(m^\gamma + j^\gamma) \right]$$

et

(72 bis)

$$f_m^j = \sum_{pk\beta} C_{jk}^{\alpha\beta} \left[\lambda_\beta^j - \lambda_\beta^k + \sum_\lambda t_{\beta\lambda}(m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda) \right] = \begin{cases} 0 & \text{si } r_{m+j} > R \\ -f_m^j & \text{si } r_{m+j} < R. \end{cases}$$

Seuls sont définis les déplacements relatifs $\lambda^j - \lambda^k$ des réseaux formés par les atomes. Mais si l'on se donne un déplacement λ^r — celui des atomes en positions r dans la maille — on a :

$$\lambda^j = \lambda^{jr} + \lambda^r$$

et toutes les différences λ^{jr} sont déterminées. D'autre part, la partie A du

(45) Lorsque la maille ne contient qu'un atome, les constantes de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}$ (2), relatives au milieu cristallin triplement périodique, sont définies symétriques en $\alpha\beta$ [4]. Et, si les relations de K. Huang s'appliquaient aux coefficients d'élasticité $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (41-70), ces coefficients resteraient invariants sous toutes les permutations de leurs 4 indices $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$ et satisferaient dont les relations de Cauchy. Néanmoins, du fait que les constantes de rappel sont symétriques en $\alpha\beta$, les coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ sont symétriques en $\alpha\beta$, en $\gamma\lambda$ et par suite en $(\alpha\gamma), (\alpha\lambda)$ ($S^{\beta\lambda,\alpha\gamma} = S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$).

cristal est en équilibre sous les forces f_{em}^j appliquées sur les atomes à sa périphérie ($r_{m+j} < R$); donc, compte tenu de l'égalité (72 bis)

$$\sum_{mj} f_m^\alpha = - \sum_{mj} f_{em}^j = 0; \quad r_{m+j} < R$$

et, par conséquent,

$$\sum_{mj\alpha} f_m^\alpha \lambda_\alpha^j = \sum_{mj\alpha} f_m^\alpha \lambda_\alpha^{jr}; \quad (\lambda^{jj} = 0); \quad r_{m+j} < R.$$

D'où il résulte, compte tenu de l'égalité (72) que

$$(73) \quad w = - \frac{1}{2} \sum_{mj\alpha} f_m^\alpha \left[\lambda_\alpha^{jr} + \sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma} (m^\gamma + j^\gamma) \right]; \quad r_{m+j} < R.$$

Tous les déplacements relatifs $|\lambda^{jr}|$ ($j = 1, 2, \dots, g-1$) restent très petits par rapport aux distances entre les noyaux de deux atomes contigus. Donc ils sont, dans l'ensemble, négligeables par rapport aux déplacements

$\sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma} (m^\gamma + j^\gamma)$ si la partie A du cristal est volumineuse, ce que je suppose

Et les déplacements λ_α^{jr} négligés dans la formule (73), il vient, compte tenu des égalités (62), satisfaites aussi par les forces f_m^j qui ne sont pas nulles :

$$(73 \text{ bis}) \quad w = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{mj \\ \alpha\gamma}} f_m^\alpha t_{\alpha\gamma} (m^\gamma + j^\gamma); \quad r_{m+j} < R \\ = w_1 + w_2$$

et

$$(74) \quad w_1 = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} \left[\sum_{mj} \mathcal{D}_j^{\alpha\beta\lambda} (m^\gamma + j^\gamma) \right] t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda} \left. \vphantom{\sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}}} \right\} \\ (75) \quad w_2 = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}} \left[\sum_{mj} \mathcal{L}_j^{\alpha\beta\lambda} (m^\gamma + j^\gamma) \right] t_{\alpha\gamma} t_{\beta\lambda} \left. \vphantom{\sum_{\substack{\alpha\gamma \\ \beta\lambda}}} \right\} r_{m+j} < R.$$

L'énergie w_1 (74) se rapporte aux déplacements relatifs $\lambda^j - \lambda^k$ des réseaux formés par les atomes, l'énergie w_2 (75) aux déformations « pures » $t_{\alpha\gamma}$. Et la première composante des coefficients d'élasticité est associée aux déformations « pures » $t_{\alpha\gamma}$, par conséquent à l'énergie w_2 (75) ⁽⁴⁶⁾. Définie conformément à la théorie de G. Leibfried et W. Ludwig, cette première compo-

⁽⁴⁶⁾ La seconde composante est associée aux déplacements relatifs $\lambda^j - \lambda^k$ des réseaux formés par les atomes.

sante ⁽⁴⁷⁾ — notée $c_L^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ — a donc pour expression (V étant le volume de la partie A et $R_m^{\alpha\beta\lambda}$ le plus grand des deux rayons de convergence relatifs l'un à la série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ l'autre à la série $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$)

$$(76) \quad c_L^{\alpha\gamma,\beta\lambda} = -\frac{1}{V} \sum_{mj} \mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda} (m^\gamma + j^\gamma); \quad r_{m+j} < R_m^{\alpha\beta\lambda}.$$

Lorsque le motif cristallin est polyatomique les relations de K. Huang (13) peuvent être exprimées :

$$(77) \quad \sum_{pk} C_{mp}^{\alpha\lambda} (m^\beta + j^\beta - p^\beta - k^\beta) = \sum_{pk} C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda); \quad \alpha, \beta, \lambda = 1, 2, 3.$$

Ces relations (77) se rapportent à la *variation totale* donnée aux dérivées premières B_m^α (2) quand le milieu cristallin fait trois rotations infinitésimales ω_α ($\alpha = 1, 2, 3$) (12 bis). Donc elles ne s'appliquent qu'aux séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) égales à leurs limites.

Or, les coefficients d'élasticité $c_L^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) sont liés aux forces f_m^j (57-62-72 bis-73 bis) qui diffèrent de zéro. Et tant que toutes les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) et $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (61) restent égales à leurs limites, les forces f_m^j (72 bis) restent nulles. Elles ne diffèrent de zéro que si elles se rapportent à des sommes $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda} + \mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (63) qui ne sont pas nulles, donc qui comprennent deux séries $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ et $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$, dont l'une au moins n'est pas égale à sa limite et qui finissent toutes deux par différer de leurs limites lorsque la distance r_{m+j} diminue. De ce fait, il entre en compte dans les coefficients $c_L^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) des séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ qui ne sont pas égales à leurs limites, donc des séries auxquelles sont inapplicables les relations de K. Huang.

Les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) ont des rayons de convergence qui excèdent au moins les distances entre les noyaux de deux atomes contigus. Et, dans l'expression (76), des coefficients $c_L^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, toutes les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ qui se rapportent à

⁽⁴⁷⁾ Cette première composante correspond aux coefficients $S^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (41) définis par G. Leibfried et W. Ludwig pour un seul réseau d'atomes.

des positions $m + j$, telles que la distance r_{m+j} est moindre que leur rayon de convergence $R_j^{\alpha\beta\lambda}$, diffèrent de leur limite — car les sphères de rayon $R_j^{\alpha\beta\lambda}$ centrées sur ces positions ne sont pas entièrement contenues dans la partie A du cristal (fig. 2). En outre, quand la distance r_{m+j} diminue à partir de $R_j^{\alpha\beta\lambda}$, la différence $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda} - L_j^{\alpha\beta\lambda}$, entre chacune de ces séries et sa limite $L_j^{\alpha\beta\lambda}$, augmente vite en grandeur absolue — en même temps que croît la force f_{em}^j (72 bis) —. Et pour des distances r_{m+j} , plus petites que celles qui séparent les noyaux de deux atomes contigus, toute série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ inscrite dans l'expression (76) des coefficients $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, est beaucoup plus grande (en valeur absolue) que sa limite $L_j^{\alpha\beta\lambda}$. Donc, même si l'on admet que chaque série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) converge plus rapidement que la série $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (61) correspondante (affectée des mêmes indices α, β, λ) — c'est-à-dire qu'à distance r_{m+j} décroissante, lorsque chaque somme $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda} + \mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ cesse d'être nulle, la série qui reste encore égale à sa limite, dans la somme $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda} + \mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ devenue différente de zéro, est la série $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ — les produits $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda} (m^\gamma + j^\gamma)$ où entrent des séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ différentes de leur limite forment, dans l'expression (76), un total qui (en module) est beaucoup plus grand que celui des produits $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda} (m^\gamma + j^\gamma)$ où les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ sont égales à leur limite. Mais quand la distance $|m - p|$ grandit, les constantes de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}$ (2) diminuent, en grandeur absolue, plus vite que les produits $C_{mp}^{\alpha\beta} (m^\lambda + j^\lambda - p^\lambda - k^\lambda)$ (58). De ce fait, c'est en partie seulement que les séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) convergent plus rapidement que les séries $\mathcal{D}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (61) correspondantes. Donc, si l'on résout chaque coefficient d'élasticité $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) en deux termes : l'un $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ qui se rapporte aux séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ différentes de leurs limites, l'autre $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ aux séries égales à leurs limites, le second terme, $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$, n'est (en grandeur absolue) qu'une petite fraction du premier $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$. Et les relations de K. Huang (13-77) ne s'appliquent pas aux séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ comprises dans ce premier terme. En conséquence, les coefficients d'élasticité $c_{\mathcal{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) n'admettent pas la symétrie en $\beta\lambda$.

Ces coefficients peuvent encore être formulés

$$(78) \quad c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda} = -\frac{1}{V} \sum_{pk} \mathfrak{L}_k^{\beta\alpha\gamma} (p^\lambda + k^\lambda); \quad r_{p+k} < R_{\mathbf{M}}^{\beta\alpha\gamma}.$$

Et, dans cette seconde formule, les séries

$$(78 \text{ bis}) \quad \mathfrak{L}_p^{\beta\alpha\gamma} = \sum_{mj} C_{pm}^{\beta\alpha} (p^\gamma + k^\gamma - m^\gamma - j^\gamma); \quad r_{p+k} < R_{\mathbf{M}}^{\beta\alpha\gamma}$$

répètent les séries $\mathfrak{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ qui sont inscrites dans la première formule (76).

Parmi les séries $\mathfrak{L}_p^{\beta\alpha\gamma}$ (78 bis), celles qui entrent dans le terme principal $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ des coefficients $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) diffèrent de leur limite. Et, comme les relations (13-77) de K. Huang ne s'appliquent à ces séries, les coefficients d'élasticité $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) ne sont pas, non plus, symétriques en $\alpha\gamma$ (48).

Donc, même si l'on suppose, comme le font G. Leibfried et W. Ludwig, que l'énergie potentielle fondamentale d'un cristal est déterminée par les distances interatomiques, et quel que soit le nombre des atomes qui forment le motif cristallin, les coefficients d'élasticité $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ (76) n'admettent pas les symétries en $\alpha\gamma$ et en $\beta\lambda$ que leur prêtent G. Leibfried et W. Ludwig. Ils ne restent invariants que sous la permutation de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$ (49).

L'énergie potentielle fondamentale d'un cristal est l'énergie potentielle mutuelle de ses atomes. De ce fait, elle est déterminée par les positions relatives de ceux-ci. Donc l'énergie de déformation est définie par les déplacements relatifs des atomes et, en conséquence, les coefficients d'élasticité se rapportent, non aux coordonnées des atomes, mais aux différences entre ces coordonnées. En outre, pour définir des coefficients d'élasticité propres au milieu cristallin triplement périodique, il convient de prendre en compte,

(48) Les coefficients $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ ne seraient invariants sous les permutations de α et de γ , et de β et de λ , que si les atomes étaient unis par des forces de cohésion centrales [I]. Mais, en ce cas, ils resteraient invariants sous toutes les permutations de leurs quatre indices $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$ et satisferaient les relations de Cauchy.

(49) L. T. Hedin [9] a aussi tenté de retrouver les coefficients d'élasticité de Voigt par une théorie fondée sur la structure atomique du milieu cristallin. Reprenant le raisonnement de K. Huang (12), il obtient aussi les relations (13). Puis, comme G. Leibfried et W. Ludwig, il fait état de tensions linéaires par rapport aux dérivées premières B_j^α (2) et de coefficients d'élasticité rapportés aux coordonnées des atomes; enfin, par un calcul conduit, à quelques variantes près, comme celui de G. Leibfried et W. Ludwig, il retombe sur les égalités de K. Huang (25).

non l'énergie de déformation globale dans un cristal entier, mais la densité de cette énergie dans le milieu cristallin triplement périodique (34-35-36-37).

Cependant, compte tenu des relations (1), il est possible de rapporter l'énergie de déformation aux déplacements absolus des atomes. C'est — je l'ai montré — définir cette énergie par le travail des forces qu'il est nécessaire d'appliquer sur les atomes à la périphérie d'un cristal pour le déformer. Mais la symétrie des coefficients d'élasticité est une propriété intrinsèque, restant identique à elle-même quand ces coefficients changent de forme, donc indépendante de la méthode suivie pour les définir. Or, déterminée par la densité d'énergie ($E_2 + E_3$) (36-37) rapportée aux déplacements relatifs des atomes, la première composante des coefficients d'élasticité, $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, ne reste invariante que sous la permutation de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$.

Et la même composante, définie par les expressions (76-78), obtenues en rapportant l'énergie de déformation aux déplacements absolus des atomes, ne peut avoir une symétrie plus élevée. Donc les expressions (78-76) n'admettent pas les symétries en $\alpha\gamma$ et en $\beta\lambda$, qu'elles auraient si elles remplissaient les conditions qu'exige l'application des relations de K. Huang (13). Il était donc à prévoir que ces relations ne s'appliquent pas aux séries $\mathcal{L}_m^{\alpha\beta\lambda}$ (58) et $\mathcal{L}_p^{\beta\alpha\gamma}$ (78 bis) inscrites dans ces expressions, donc que ces séries diffèrent de leurs limites (50).

(50) Pour éviter toute confusion, je désignerai, dans cette note, par $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ les premières composantes des coefficients d'élasticité, définis conformément à la théorie de G. Leibfried et W. Ludwig, première composante que je note $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (76). Compte tenu de leur expression (41-70-76), les coefficients $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ se rapportent non à un cristal entier, mais à une partie du cristal à l'intérieur de laquelle la déformation est partout uniforme. Et les séries :

$$\sum_{\substack{p \\ j \ k}} C_{jk}^{\alpha\beta} (m\gamma + j\gamma - p\gamma - k\gamma)(m\lambda + j\lambda - p\lambda - k\lambda)$$

attachées aux positions m dans la périphérie de la partie du cristal prise en compte, ne sont pas égales à leur limite. De ce fait, les égalités (45) posées par G. Leibfried et W. Ludwig ne sont pas satisfaites. Cependant quand la partie A du cristal grandit, l'écart entre la demi-somme $\frac{1}{2}(S^{\alpha\gamma, \beta\lambda} + S^{\alpha\lambda, \beta\gamma})$ et le coefficient $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ (46-4) finit par devenir négligeable. Mais, sauf si la maille ne contient qu'un atome, chaque coefficient $S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (41-76) est seulement symétrique par rapport aux couples d'indices $\alpha\gamma$ et $\beta\lambda$ ($S^{\beta\lambda, \alpha\gamma} = S^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$). En conséquence, comme le coefficient $c_{\mathbf{L}}^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (46-4), la demi-somme $\frac{1}{2}(S^{\alpha\gamma, \beta\lambda} + S^{\alpha\lambda, \beta\gamma})$ ne reste invariante que sous les permutations de α et de β , de γ et de λ et par suite de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$.

G. Leibfried et W. Ludwig supposent que l'énergie potentielle fondamentale d'un cristal est déterminée par les distances interatomiques. Par cette hypothèse, la seconde composante, $c_2^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ (5), des coefficients d'élasticité acquiert la symétrie des coefficients de Voigt. Mais G. Leibfried et W. Ludwig, comme K. Huang, font état de constantes de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}$ (2) dénuées de la symétrie en $\alpha\beta$. Et cette absence de symétrie fait que la densité d'énergie de déformation comprend un troisième terme E_3 (37) d'où dérive une troisième composante des coefficients d'élasticité, $c_3^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$, laquelle a pour expression les énergies tétra-atomiques et suivantes négligées et v étant le volume de la maille élémentaire :

$$(79) \quad c_3^{\alpha\beta, \gamma\lambda} = -\frac{1}{4v} \sum_{\substack{ab \\ jk l}} \left(C_{b, a}^{\alpha \beta} j j k k - C_{b, a}^{\beta \alpha} j j k k \right) \\ \times [(b^\gamma + l^\gamma - j^\gamma)(a^\lambda + j^\lambda - k^\lambda) - (b^\lambda + l^\lambda - j^\lambda)(a^\gamma + j^\gamma - k^\gamma)]; \\ \mathbf{a} = \mathbf{m} - \mathbf{p} ; \quad \mathbf{b} = \mathbf{q} - \mathbf{m}.$$

Et cette composante (79) est antisymétrique en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$ ⁽⁵¹⁾. En conséquence, les coefficients d'élasticité statique, conformes aux hypothèses faites par G. Leibfried et W. Ludwig, ne restent invariants que sous les permutations de $\alpha\gamma$ et de $\beta\lambda$ et prennent donc 45 grandeurs distinctes pour un cristal triclinique. En outre, la différence de symétrie ⁽⁵²⁾ ⁽⁵³⁾ que j'ai trouvée entre les coefficients d'élasticité propres aux déformations statiques et les coefficients d'élasticité propres aux ondes élastiques, s'étend à l'élasticité de nouvelles espèces cristallines ⁽⁵⁴⁾.

⁽⁵¹⁾ Si la maille ne contient qu'un atome, les constantes de rappel $C_{mp}^{\alpha\beta}$ sont définies symétriques en $\alpha\beta$ et la composante $c_3^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ est donc nulle.

⁽⁵²⁾ Cette différence de symétrie s'ajoute à la différence entre les déformations isothermes et les déformations adiabatiques.

⁽⁵³⁾ G. Leibfried et W. Ludwig [7-8] prennent en compte les coefficients, $c_1^{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ (4), d'élasticité dynamique (*propres aux ondes élastiques*), tels que les a définis K. Huang, donc symétriques en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$.

⁽⁵⁴⁾ Par exemple, que l'on se réfère à la théorie de Voigt [3] ou au mémoire [4], il est possible de calculer les coefficients d'élasticité statique et par conséquent le coefficient de compressibilité isotherme, des cristaux de sel gemme, quand on connaît les vitesses des ondes élastiques dans ces cristaux. Rapportés à des constantes de rappel symétriques ou non en $\alpha\beta$, les coefficients d'élasticité *dynamique* $c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ des cristaux de sel gemme restent symétriques en $\alpha\beta$ et en $\gamma\lambda$; mais, s'il est rapporté aux constantes de rappel dénuées de la symétrie en $\alpha\beta$, leur coefficient d'élasticité statique $c^{11, 22}$, ou (c^{12}), comprend une composante antisymétrique $c_3^{12, 12}$ (79) qui ne peut être déterminée en mesurant les vitesses des ondes élastiques. Donc à partir des mêmes mesures, il est impossible de calculer le coefficient de compressibilité isotherme.

XIV

L'ÉLASTICITÉ, LA STRUCTURE
ET LES PROPRIÉTÉS DU MILIEU CRISTALLIN

L'œuvre de W. Voigt sur l'élasticité du milieu cristallin est en tous points admirable [3]. Mais quand elle fut édifiée la structure atomique du milieu cristallin était inconnue. Et W. Voigt, suivant les conceptions qui avaient alors cours, attribue au milieu cristallin une homogénéité absolue. Il est hétérogène à l'échelle atomique. Mais son élasticité est essentiellement déterminée par ses propriétés à l'échelle macroscopique. Il est donc possible qu'elle soit sensiblement conforme à la théorie de Voigt, ou sans grand désaccord avec les critères définis par cette théorie. Jusqu'ici, les théoriciens qui ont rapporté l'élasticité du milieu cristallin à sa structure atomique ne sont pas retombés exactement sur les conclusions de Voigt, même s'ils avaient le dessein de les retrouver. Mais il serait téméraire de tirer de ce désaccord des conclusions définitives.

La théorie atomique du milieu cristallin recèle des difficultés. La diffusion des rayons X et des électrons révèle que la densité électronique d'un cristal ne s'annule en aucun point. Donc le milieu cristallin ne renferme pas des atomes délimités. Et il est impossible de définir rigoureusement des forces que des *atomes indéfinis* exercent les uns sur les autres. Bien plus, nulle règle n'a été établie jusqu'ici, qui donne correctement la densité électronique du milieu cristallin. Et, si cette densité n'est pas connue exactement, l'énergie potentielle d'un cristal ne peut être évaluée avec précision.

En outre, les théoriciens qui ont porté leurs investigations sur l'élasticité du milieu cristallin ne tiennent pas compte de toutes les propriétés connues de ce milieu. En particulier, ils négligent (ou tiennent pour négligeables) les modifications imprimées à l'assise périphérique des atomes par les ondes élastiques et par les déformations statiques. De même, nul état complet n'est fait des actions exercées par l'agitation thermique. Pourtant, en moyenne dans le temps, elle égalise la densité électronique du milieu cristallin, et par les trains d'ondes planes, qu'elle développe dans cette densité, elle réduit, également en moyenne dans le temps, l'écart entre la symétrie des atomes et la symétrie sphérique.

Mais, même en serrant la réalité de plus près, il n'est pas sûr que les théoriciens parviennent à retrouver les données des expériences, s'ils continuent à résoudre un cristal en atomes qui exercent, deux à deux, des forces les

uns sur les autres. Et, si de nouvelles expériences confirment, à des écarts minimes près, les conclusions de Voigt, il conviendra d'envisager le milieu cristallin comme un milieu électronique continu, à l'intérieur duquel se trouvent des ions positifs, rigides, de symétrie sphérique et de rayons bien déterminés, constitués par le corps central des atomes, donc sans contact entre eux et exerçant les uns sur les autres des forces de cohésion centrales [31] ⁽⁵⁵⁾. Autour de ces ions, la densité des électrons faiblement liés aux noyaux d'atome varie fortement d'un point à un autre. Mais le milieu constitué par ces électrons conserve les propriétés d'un milieu continu, de sorte qu'il est sans doute possible de définir son élasticité en procédant selon la méthode de Voigt.

D'autre part, afin d'évaluer les constantes diélectriques des cristaux ioniques et la polarisation électrique produite dans les cristaux à liaisons covalentes, B. G. Dick Jr., A. W. Overhauser [32] et W. Cochran [33] divisent chaque atome ou chaque ion, engagé dans le milieu cristallin, en un corps central et en une assise périphérique; puis, ils prennent en compte les forces qui s'exercent entre les corps centraux, entre ces corps et les assises périphériques et entre ces assises. Et, par l'introduction de telles forces, B. C. Dick Jr., A. W. Overhauser et W. Cochran ouvrent un nouveau champ aux recherches sur l'élasticité du milieu cristallin. Mais ils supposent l'assise périphérique rigide. Elle est déformable et il convient d'en faire état.

XV

SUR LES MESURES DE L'ÉLASTICITÉ

Les meilleurs arguments que G. Leibfried et W. Ludwig puissent invoquer à l'appui de leur thèse sont les mesures récentes faites sur la vitesse des ondes élastiques dans les cristaux de phosphate monoammonique [11-12]. Le dernier mot revient aux expérimentateurs. Mais c'est à la condition qu'ils répondent en toute exactitude à la question posée.

L'élasticité est la discipline qui traite des déformations produites par des forces et par des tensions conformes à la loi de Hooke. Déjà, aux très basses températures, à quelques degrés au-dessus du zéro absolu, la dilatation thermique d'un cristal est notable. Donc, aux très basses températures,

⁽⁵⁵⁾ C'est, en gros, la conception adoptée par les théoriciens des oscillations de plasma.

l'agitation thermique, qui ne provoque entre deux atomes contigus qu'un déplacement relatif minime, dont l'amplitude atteint tout au plus le dix-millième de la distance qui sépare leurs noyaux, n'en développe pas moins entre ces deux atomes des forces de rappel qui n'obéissent plus à la loi de Hooke. Il convient donc de pratiquer les mesures de l'élasticité sur des déformations faibles, et de réduire progressivement leur amplitude, afin de déterminer, par extrapolation, le résultat qui se rapporte à une amplitude infiniment petite.

D'autre part, l'élasticité du milieu cristallin est mesurée sur des cristaux. Et la mesure porte à la fois sur leur corps central, triplement périodique, et sur leur assise périphérique, altérée par la tension superficielle. Afin de connaître l'élasticité du milieu cristallin triplement périodique, il est donc nécessaire de faire des mesures nombreuses sur des cristaux de plus en plus volumineux; de sorte qu'il soit aussi possible de déterminer, par extrapolation, le résultat qui serait donné par un cristal infiniment grand.

Enfin, c'est la vitesse de phase qui entre en compte dans les équations des ondes élastiques. Et cette vitesse ne peut être obtenue, sans erreur, que par la mesure de la longueur d'onde faite sur un train d'ondes stationnaires, s'étendant d'une face à l'autre d'un cristal et entretenu de telle sorte qu'il ait sensiblement la même amplitude en tous points. La méthode des échos successifs, qui consiste à mesurer le temps mis par un signal pour faire, à travers un cristal, le trajet aller et retour d'une face à l'autre, est à prohiber. Car le signal s'amortit et se déforme en se propageant.

PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS

m, p, q, \dots	translations du réseau cristallin,
j, k, l, \dots	vecteurs inscrits dans la maille,
$t_{\alpha\beta}$	déformation élémentaire ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$),
W_0	énergie potentielle du cristal,
B_j^{α}	dérivées premières, $C_{jk}^{\alpha\beta}$, dérivées secondes de W_0 par rapport
m	aux déplacements des atomes à partir de leurs positions moyennes,
$c_v^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$	coefficients d'élasticité de Voigt [3],
$c_d^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$	coefficients d'élasticité définis par K. Huang [5-6],
$c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$	coefficients d'élasticité définis par G. Leibfried et W. Ludwig [7-8],
L	
$c^{\alpha\gamma, \beta\lambda}$	coefficients d'élasticité définis par J. Laval [4].

La première composante des coefficients d'élasticité, celle qui se rapporte aux déformations « pures », est affectée de l'indice 1 (c_1), la seconde composante, celle qui se rapporte aux déplacements des réseaux d'atomes, est affectée de l'indice 2 (c_2).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Max BORN, *Dynamik der Krystalgitter*, Teubner, Berlin, 1915.
- [2] A. L. CAUCHY, *Œuvres complètes*, 2^e série, t. VIII, p. 227; t. XI, p. 11, Gauthier-Villars, Paris, 1913.
- [3] W. VOIGT, *Lehrbuch der Krystalphysik*, Teubner, Berlin, 1910.
- [4] J. LAVAL, *J. Physique Rad.*, t. 18, 1957, p. 247, 289, 369.
- [5] K. HUANG, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 203, 1950, p. 178.
- [6] M. BORN et K. HUANG, *Dynamical theory of Crystal Lattices*, Oxford, 1954, p. 221-222, 236-245.
- [7] G. LEIBFRIED et W. LUDWIG, *Z. Physik*, t. 160, 1960, p. 80.
- [8] G. LEIBFRIED et W. LUDWIG, *Solid State Physics*, t. 12, 1961, p. 275.
- [9] L. T. HEDIN, *Ark. f. fys.*, t. 18, 1961, p. 369.
- [10] F. JOEL et W. A. WOOSTER, *Acta Crystallographica*, t. 13, 1960, p. 516; t. 14, 1961, p. 571.
- [11] H. JAFFE et C. S. SMITH, *Phys. Rev.*, t. 121, 1961, p. 1604.
- [12] K. S. ALEKSANDROV et L. N. RYABINKIN, *Soviet Physics, Doklady*, t. 7, 1962, p. 99.
- [13] Melvin LAX, « The relationship between microscopic and macroscopic theories of elasticity ». Étude présentée au Colloque international de Copenhague sur la dynamique du milieu cristallin, juillet-août 1963.
- [14] R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of solids*, Oxford, 1954, p. 12.
- [15] F. SEITZ, *The Modern theory of solids*, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London, 1940.
- [16] J. LAVAL, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, t. 62, 1939, p. 137.
 J. LAVAL, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, t. 64, 1941, p. 1.
 Ph. OLMER, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, t. 71, 1948, p. 144.
 H. CURIEN, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, t. 75, 1952, p. 197.
 G. N. RAMACHANDRAN et W. A. WOOSTER, *Acta Cryst.*, t. 4, 1951, p. 335, 431.
 H. COLE et B. E. WARREN, *Journ. Appl. Phys.*, t. 23, 1952, p. 335.
 H. COLE, *Journ. Appl. Phys.*, t. 24, 1953, p. 482.
 E. JACOBSEN, *Phys. Rev.*, t. 97, 1955, p. 654.
 P. MÉRIEL, *Thèse Paris*, 1956.
 C. B. WALKER, *Phys. Rev.*, t. 103, 1956, p. 547.
 M. SCHWARTZ et L. MULDAWER, *Journ. Appl. Phys.*, t. 29, 1958, p. 1561.
 D. CRIBIER, *Annales de Physique*, t. 13, 1959, p. 333.
 N. BOCCARA, *Thèse Paris*, 1961.
 J. CORBEAU, *Thèse Paris*, 1963.
- [17] H. E. FARNSWORTH et R. E. SCHLIER, *Bull. of Am. Soc.*, t. 3, 1958, p. 30.
 A. LABERRIGUE, *Annales de Physique*, t. 4, 1959, p. 385.
- [18] B. N. BROCKHOUSE et A. T. STEWART, *Phys. Rev.*, t. 100, 1955, p. 756.
 B. N. BROCKHOUSE et P. K. IYENGAR, *Phys. Rev.*, t. 108, 1957, p. 894.
 B. N. BROCKHOUSE, *J. Phys. Chem. Sol.*, t. 8, 1959, p. 400.
 L. V. TARASOV, *Sov. Phys. Sol. State*, t. 3, 1961, p. 1039.
- [19] P. O. LÖWDIN, *Arkiv. f. mat. astr., o. fysik.*, 35 A, 1947, No. 9.
- [20] S. O. LUNDQVIST, *Arkiv Fysik*, t. 9, 1955, p. 435; t. 19, 1961, p. 113.
- [21] J. C. SLATER, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York, 1951
- [22] A. HERPIN, *J. Physique Rad.*, t. 14, 1953, p. 611.
- [23] Per-Olov LÖWDIN, *Advances in Physics*, t. 5, 1956, p. 1.

- [24] S. GÖTTLICHER et E. WÖLFEL, *Z. Electrochem.*, t. 63, 1959, p. 891.
R. BRILL, *Z. Electrochem.*, t. 63, 1959, p. 1088.
K. P. MAMEDOV, *Soviet Phys. Cryst.*, t. 4, 1960, p. 583.
G. LEMAN, *Thèses*, Masson et Cie, éditeurs, Paris, 1963.
- [25] L. BRILLOUIN, *Les tenseurs en mécanique et en élasticité*, Masson et Cie, Paris, 1946, p. 221.
- [26] E. S. RAJAGOPAL, *Ann. Physik*, t. 6 (7), 1960, p. 177.
- [27] J. LAVAL, *J. Physique Rad.*, t. 20, 1959, p. 577.
- [28] J. LAVAL, *J. Physique Rad.*, t. 22, 1961, p. 451, 465, 737, 783.
- [29] J. LAVAL, *J. Physique Rad.*, t. 24, 1963, p. 113.
- [30] J. LAVAL, *J. Physique Rad.*, t. 19, 1958, p. 509.
- [31] J. LAVAL, *L'état solide* (9^e Conseil Solvay de Physique), R. Stoops, Bruxelles 1952, p. 273.
- [32] B. G. DICK Jr. et A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, t. 112, 1, 1958, p. 90.
- [33] W. COCHRAN, *Proc. Roy. Soc.*, A 253, 1959, p. 260.
-