



**HAL**  
open science

# Quelques propriétés vibrationnelles et magnétiques des surfaces cristallines

Leonard Dobrzynski

► **To cite this version:**

Leonard Dobrzynski. Quelques propriétés vibrationnelles et magnétiques des surfaces cristallines. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Paris, 1969. Français. NNT : . tel-04069489

**HAL Id: tel-04069489**

**<https://hal.science/tel-04069489>**

Submitted on 14 Apr 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# QUELQUES PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES ET MAGNÉTIQUES DES SURFACES CRISTALLINES (\*)

Par

LÉONARD DOBRZYNSKI (\*\*)

## RÉSUMÉ

Dans cette thèse nous approfondissons l'étude des propriétés vibrationnelles et magnétiques des surfaces cristallines. Pour cela nous avons cherché à interpréter ou prévoir des résultats physiques en utilisant les approches mathématiques et les modèles les plus simples possibles.

Dans le premier chapitre, nous présentons les méthodes mathématiques que nous utilisons tout au long de cette étude. Dans le chapitre suivant nous étudions les propriétés de vibration d'un cristal ayant une surface libre. Nous calculons la chaleur spécifique et l'entropie de surface. Aux hautes et basses températures les résultats s'obtiennent de façon analytique et sont en bon accord d'ordre de grandeur avec les valeurs expérimentales. Un calcul numérique permet de tracer les courbes donnant ces fonctions thermodynamiques en fonction de la température.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés de vibration d'une couche d'atomes adsorbés sur une surface libre. Nous obtenons des états localisés et des résonances de surface ainsi que la variation des fonctions thermodynamiques avec la température. La simplicité du modèle utilisé permet ici aussi d'obtenir presque tous les résultats sous forme analytique.

Le dernier chapitre est consacré aux propriétés magnétiques d'un cristal ferromagnétique en présence d'un champ magnétique de surface. L'accent est surtout porté sur l'influence de ce champ magnétique sur la chaleur spécifique de surface.

## SUMMARY

In this thesis we study the phonon and magnon properties of crystal surfaces. We try to predict or to interpret the physical results by using the simplest possible models and mathematical tools.

In the first chapter, we introduce the mathematical methods which are used in our work. In the next chapter we study the vibrational properties of a crystal with a free surface. We obtain the surface specific heat and entropy. At high and low temperatures the results are given in an analytic form and they agree with the order of magnitude of the available experimental data. A numerical computation yields these thermodynamical quantities for the whole temperature range.

The third chapter deals with the study of the phonon properties of a monolayer of adsorbed atoms on a free surface. We obtain surface localised and resonant states as well as the variation of the thermodynamical functions with temperature. Moreover, the simplicity of the model is such that almost all the results can be expressed analytically.

In the last chapter the magnetic properties of a ferromagnetic crystal are considered in the presence of a surface pinning field. The effect of this pinning field on the surface specific heat is specifically pointed out.

(\*) Thèse de Doctorat ès Sciences physiques présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay, Université de Paris, par Léonard DOBRZYNSKI, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques, soutenue le 13 octobre 1969, devant la commission d'examen. MM. A. GUINIER, *Président*, J. FRIEDEL, D. DEGRAS, G. LEMAN, *Examineurs*. N° d'enregistrement au C. N. R. S., A. O. 3 669.

(\*\*) Actuellement : Laboratoire de Physique des Solides, I. S. E. N. 3, rue F.-Baës, 59-Lille.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'interaction des phonons avec les surfaces cristallines a déjà fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs articles de revue en font la synthèse ; citons en particulier ceux de Maradudin [1] et de Ludwig [2].

La méthode des fonctions de Green fut appliquée pour la première fois, au calcul des vibrations de surface par Lifshitz *et al.* [3] [4]. Plus récemment, Brown [5] utilisa cette même approche pour l'étude des états liés et résonnants de phonons et d'électrons, créés par les dislocations et les surfaces.

Il y a eu récemment des travaux théoriques sur les propriétés de surface de cristaux ferromagnétiques [6] [11] et antiferromagnétiques [12]. Ces travaux utilisent généralement la même méthode des fonctions de Green.

Notre travail a consisté à approfondir l'étude des propriétés vibrationnelles et magnétiques des surfaces cristallines. Pour cela, nous avons cherché à interpréter ou prévoir des résultats physiques en utilisant les approches mathématiques et les modèles les plus simples possibles.

L'accent est donc mis ici sur la simplicité de notre démarche théorique. Nous espérons ainsi proposer, aux expérimentateurs qui étudient les problèmes des surfaces cristallines, un langage clair et des calculs simples facilement reproductibles. Ceci, bien entendu, ne peut être qu'un premier stade dans la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. Il ne peut être ques-

tion ici que des comparaisons des ordres de grandeur des résultats numériques, ce qui semble tout à fait raisonnable étant donné l'état des travaux expérimentaux dans ce domaine de la physique.

Dans le chapitre I, nous présentons les méthodes mathématiques que nous utilisons tout au long de cette étude.

Dans le chapitre suivant nous étudions les propriétés de vibration d'un cristal ayant une surface libre. Nous calculons la chaleur spécifique et l'entropie de surface. A hautes et basses températures les résultats s'obtiennent de façon analytique et sont en bon accord d'ordre de grandeur avec les valeurs expérimentales. Un calcul numérique permet de tracer les courbes donnant ces fonctions thermodynamiques en fonction de la température.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés de vibration d'une couche d'atomes adsorbés sur une surface libre. Nous obtenons des états localisés et des résonances de surface ainsi que la variation des fonctions thermodynamiques avec la température. La simplicité du modèle utilisé permet ici aussi d'obtenir presque tous les résultats sous forme analytique.

Le dernier chapitre est consacré aux propriétés magnétiques d'un cristal ferromagnétique en présence d'un champ magnétique de surface. L'accent est surtout porté sur l'influence de ce champ magnétique sur la chaleur spécifique de surface.

## CHAPITRE PREMIER

### MÉTHODES MATHÉMATIQUES

Soit un cristal à trois dimensions, en forme d'un cube dont les côtés ont pour longueur  $L$  et obéissant aux

conditions cycliques de Born Van Karmann. Ce cristal contient  $N$  atomes.

#### 1. Méthode des déphasages

Considérons un problème physique lié à un cristal et décrit par l'hamiltonien  $H$ , dans l'approximation à un corps. Dans le cas des phonons  $H$  sera la matrice dynamique. Soit  $E_0$  les valeurs propres et  $u$  les vecteurs propres correspondant à  $H$ . L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$(\underline{H} - E_0 \underline{I})u = 0 \quad (1.1)$$

où  $\underline{I}$  est la matrice unité.

Nous partons d'un cristal parfait mono-atomique : appelons  $M$  la masse de ses atomes et  $\underline{H}^0$  l'hamiltonien

que nous lui associons. Nous créons ensuite deux surfaces (100) libres en annulant toutes les interactions contenues dans  $H^0$  et reliant deux plans (100) d'atomes premiers voisins entre eux. Appelons  $H^s$  l'hamiltonien du cristal contenant ces deux surfaces libres et écrivons

$$H^s = H^0 + V^s$$

où  $V^s$  est la perturbation produite par ce procédé de création des deux surfaces libres. Ce procédé est dû à Lifshitz *et al.* [3].

Finalement nous pourrions étudier l'influence d'une perturbation  $V^\lambda$  produite sur une surface libre. Nous appellerons  $H$  l'hamiltonien du cristal ainsi obtenu

$$H = H^s + V^\lambda$$

Introduisons les fonctions de Green suivantes :

$$G^0 = (E_0 I - H^0 + i\varepsilon)^{-1} \quad (1.2)$$

$$G^s = (E_0 I - H^s + i\varepsilon)^{-1} \quad (1.3)$$

et

$$G = (E_0 I - H + i\varepsilon)^{-1} \quad (1.4)$$

où  $\varepsilon$  est un nombre positif, infiniment petit.

Les fonctions de Green  $G^s$  et  $G$  peuvent être construites à partir des fonctions de Green  $G^0$  du cristal non perturbé par l'intermédiaire des relations :

$$G_s = G^0 (I - G^0 V^s)^{-1} \quad (1.5)$$

$$G = G^s (I - G^s V^\lambda)^{-1} \quad (1.6)$$

Ces valeurs propres correspondant aux modes localisés et résonnants dus respectivement aux perturbations  $V^s$  et  $V^\lambda$  sont données par les relations :

$$\text{Re} (\det | I - G^0 V^s |) = 0 \quad (1.7)$$

$$\text{Re} (\det | I - G^s V^\lambda |) = 0 \quad (1.8)$$

Nous allons également calculer la variation des fonctions thermodynamiques dues à l'introduction de  $V^s$  et de  $V^\lambda$ .

Soit une quantité additive  $F$  dépendant des valeurs propres  $E_0(k)$  du cristal parfait, décrit par l'hamiltonien  $H^0$ . Le vecteur  $k$  désigne le vecteur de propagation des excitations ainsi étudiées : phonons, magnons, électrons.

Écrivons  $F$  sous la forme suivante :

$$F = \sum_k f(E_0(k)). \quad (1.9)$$

La variation de  $F$  due à la perturbation  $V^s$  est donnée par une formule de trace dite de Lifshitz [13] qui n'apparut dans un article en langue anglaise qu'en 1956 :

$$\Delta F_s = -\frac{1}{\pi} \int dE_0 \frac{df(E_0)}{dE_0} \gamma_s(E_0) \quad (1.10)$$

où le déphasage  $\gamma_s(E_0)$  est donné par :

$$\gamma_s(E_0) = -\text{Arg det} | I - G^0 V^s | \quad (1.11)$$

La variation  $\Delta F_\lambda$  de  $F + \Delta F_s$  due à la perturbation  $V^\lambda$  est donnée par la même expression (1.10) où il suffit de remplacer  $\gamma_s(E_0)$  par :

$$\gamma_\lambda(E_0) = -\text{Arg det} | I - G^s V^\lambda | \quad (1.12)$$

L'expression (1.10) tient compte des états localisés quand les équations (1.11) et (1.12) sont comprises comme donnant les déphasages généralisés de de Witt [14] et Toulouse [15]. Ces déphasages présentent un saut discontinu de  $\pi$  à l'énergie correspondant à un mode localisé.

La variation de la densité d'état s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta \rho_s &= \frac{1}{\pi} \frac{d}{dE_0} \gamma_s \\ \Delta \rho_\lambda &= \frac{1}{\pi} \frac{d}{dE_0} \gamma_\lambda \end{aligned} \quad (1.12b)$$

## 2. Méthode des moments

La méthode de calcul des fonctions thermodynamiques appelée méthode des moments s'applique à un grand nombre de problèmes. Nous allons l'utiliser ici essentiellement pour le calcul des entropies de vibration, dans différents cas physiques ; aussi n'exposerons-nous cette méthode que dans ce cas-là.

Dans l'approximation harmonique, les équations du mouvement d'un atome d'un cristal peuvent s'écrire sous la forme :

$$(D - \omega^2 I)u = 0 \quad (1.13)$$

où nous avons introduit la matrice dynamique  $D$  dont la forme dépend du détail des forces interatomiques entre atomes,  $\omega$  est la pulsation des vibrations et  $u$  est un vecteur colonne à  $3N$  composantes, donnant les déplacements des  $N$  atomes par rapport à leurs positions d'équilibre.

L'équation (1.13) est la forme particulière que prend l'équation (1.1) dans l'étude des phonons. Dans cette équation aux valeurs propres la matrice dynamique  $\underset{\approx}{D}$  remplace l'hamiltonien  $\underset{\approx}{H}$ .

Dans tout ce qui suit, nous écrirons comme Salter [16],  $\underset{\approx}{D}$  comme la somme d'une matrice diagonale  $\underset{\approx}{d}$  et d'une partie non diagonale  $\underset{\approx}{R}$  :

$$\underset{\approx}{D} = \underset{\approx}{d} + \underset{\approx}{R}. \quad (1.14)$$

Pour un cristal parfait, la contribution des phonons à l'entropie  $S$  peut s'écrire, à haute température  $T$  sous la forme d'une série [16] :

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} = 3N \left( 1 - \log \frac{\hbar}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \log [\omega_j^2(k)] \\ + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{2n-1}{2n(2n)!} \mu_{2n} B_{2n} \left( \frac{\hbar}{k_B T} \right)^{2n} \end{aligned} \quad (1.15)$$

où

$$\begin{aligned} j &= \text{indice de bande, } j = 1, \dots, 3s, \\ s &= \text{nombre d'atomes dans une cellule élémentaire,} \\ \omega_j(k) &= \text{pulsations des vibrations cristallines,} \\ \mu_{2n} &= \text{Tr}(\underset{\approx}{D}^n), \\ B_{2n} &= \text{nombres de Bernoulli,} \\ k_B \text{ et } \hbar &= \text{constantes de Boltzmann et de Planck.} \end{aligned}$$

En notant les quantités précédentes, par des lettres affectées d'un accent pour un cristal perturbé, nous pouvons écrire [19] la variation d'entropie

$$\Delta S = S' - S$$

sous la forme suivante (cf. Appendice A) :

$$\begin{aligned} \Delta S/k_B = 3(N' - N) \left( 1 - \log \frac{\hbar}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} [\text{Tr} \log \underset{\approx}{d}' - \text{Tr} \log \underset{\approx}{d}] \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ K_n + 0 \left( \frac{1}{T^{2n}} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.16)$$

où :

$$K_n = \frac{(-1)^n}{2n} [\text{Tr} (\underset{\approx}{d}'^{-1} \underset{\approx}{R}')^n - (\underset{\approx}{d}^{-1} \underset{\approx}{R})^n] \quad (1.17)$$

et

$$0 \left( \frac{1}{T^{2n}} \right) = (-1)^{n-1} \frac{2n-1}{2n(2n)!} B_{2n} \Delta \mu_{2n} \left( \frac{\hbar}{k_B T} \right)^{2n} \quad (1.18)$$

avec

$$\Delta \mu_{2n} = \text{Tr} [\underset{\approx}{D}'^n - \underset{\approx}{D}^n]. \quad (1.19)$$

Les traces qui interviennent dans ces formules sont facilement calculées par une méthode due à Cyrot-Lackman [17].

Nous pouvons remarquer dès maintenant que si la matrice dynamique  $\underset{\approx}{D}$  est approximée à sa partie diagonale  $\underset{\approx}{d}$ , on retrouve le modèle d'Einstein et que les termes suivants de l'équation (1.16) ne sont que des faibles corrections au  $\Delta S$  dans ce modèle, à haute température  $T$  par rapport à la température de Debye.

Dans la suite de cet exposé nous allons appliquer les méthodes de résolution présentées ci-dessus à divers problèmes physiques. La méthode des déphasages a l'avantage d'être tout à fait générale. A haute température, nous pourrions comparer les résultats ainsi obtenus pour les fonctions thermodynamiques avec ceux que donne la méthode des moments de densité d'état.

## CHAPITRE II

### PROPRIÉTÉS DE VIBRATION D'UN CRISTAL AYANT DES SURFACES LIBRES

#### 1. Introduction

Le formalisme décrit dans le paragraphe I.1 s'applique aisément aux problèmes des perturbations générales au spectre des phonons. Le vecteur propre  $\underset{\approx}{u}$  sera dans ce cas un vecteur colonne à  $3N$  composantes, s'il y a  $N$  atomes dans le cristal avec un atome par cellule élémentaire.

Dans l'approximation harmonique, les équations du mouvement indépendantes du temps peuvent s'écrire sans la forme (1.13)

$$(\underset{\approx}{D} - \omega^2 \underset{\approx}{I}) \underset{\approx}{u} = 0.$$

Le reste du paragraphe I.1 se transpose immédiatement à notre problème actuel. Pour plus de clarté, nous allons utiliser dans ce chapitre les notations  $\underset{\approx}{D}^0$  et  $\underset{\approx}{D}^s$  pour désigner les matrices dynamiques du cristal parfait et du cristal avec surfaces libres, au lieu des notations  $\underset{\approx}{H}^0$  et  $\underset{\approx}{H}^s$ .

Nous nous proposons d'abord de résoudre complètement par le formalisme décrit ci-dessus le problème des vibrations des surfaces cristallines propres [18]. Nous obtenons ainsi non seulement des états localisés de surface, s'ils existent, mais aussi des états étendus à tout le cristal, éventuellement résonnants et les fonctions thermodynamiques. La méthode quoique générale est exposée dans le cas d'un cristal cubique simple. Comme application, nous calculons la contribution des phonons aux fonctions thermodynamiques de surface. Les valeurs

## 2. Propriétés du modèle de Montroll-Potts en présence de surfaces libres [18]

**1. Description du modèle.** — Le modèle de Montroll Potts [20] est un cristal mono-atomique cubique simple dont les atomes ont des interactions particulièrement simples entre premiers voisins seulement. Soit  $\underline{u}(\underline{l}) = (u(\underline{l}), v(\underline{l}), w(\underline{l}))$  le déplacement par rapport à l'équilibre de l'atome du site  $\underline{l}$  du cristal parfait. Le terme d'énergie potentielle s'écrit dans ce modèle sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \beta \left\{ \sum_{\underline{l}} \sum_{\delta} [u(\underline{l}) - u(\underline{l} + \delta)]^2 + [v(\underline{l}) - v(\underline{l} + \delta)]^2 + [w(\underline{l}) - w(\underline{l} + \delta)]^2 \right\}. \quad (2.1)$$

Cette forme particulièrement simple de  $V$  permet d'obtenir facilement l'expression des courbes de dispersion du cristal parfait et infini.

Il est bien connu que les constantes de force associées avec le modèle de Montroll-Potts ne satisfont pas aux conditions imposées par les considérations d'invariance rotationnelle de l'hamiltonien. Ludwig et Lengeler [21] ont montré que ce manque d'invariance rotationnelle est la cause du désaccord entre la théorie de l'élasticité et quelques propriétés liées aux phonons de grande longueur d'onde, obtenues à partir du modèle de Montroll-Potts. Cependant ce modèle nous a permis d'obtenir de bonnes estimations d'ordre de grandeur pour les quantités physiques que nous avons calculées. La simplicité du modèle entraîne que presque tous les calculs peuvent être faits sous une forme analytique.

Nous pouvons encore dire que ce modèle tridimensionnel très simple fournit une première approche à des phénomènes physiques encore mal connus du point de vue expérimental.

Pour le cristal infini, nous avons une relation de dispersion des phonons dégénérée trois fois pour chaque valeur du vecteur d'onde  $\underline{k}$ . La pulsation  $\omega$  d'un phonon de vecteur d'onde  $\underline{k}$  est donnée par :

$$\omega^2(\underline{k}) = \frac{2\beta}{M} (3 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y - \cos \varphi_z)$$

théoriques obtenues pour la chaleur spécifique à basses températures sont comparées aux données expérimentales.

La contribution des phonons à l'entropie de surfaces (100), (110) et (111) de cristaux cubiques centrés, cubiques faces centrés et cubiques diamant est également calculée à hautes températures par rapport à la température de Debye [19]. Les résultats théoriques sont en bon accord d'ordre de grandeur avec les résultats expérimentaux.

où  $\varphi_x = k_x a$ ,  $\varphi_y = k_y a$  et  $\varphi_z = k_z a$ ;  $a$  étant le paramètre cristallin. Choisissons pour base des vecteurs propres :

$$\underline{u}_i(\underline{l}) = \hat{n}_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \underline{l})$$

où  $\hat{n}_1 = \hat{x}$ ,  $\hat{n}_2 = \hat{y}$  et  $\hat{n}_3 = \hat{z}$ . Pour alléger l'exposé nous omettrons souvent par la suite les indices de dégénérescence.

Considérons maintenant l'effet des deux surfaces libres, formées entre les plans  $l_z = 0$  et  $l_z = 1$ , par la méthode décrite dans le chapitre I. Si  $V_{\alpha\gamma}^s(\underline{l}, \underline{l}')$  est un élément de la matrice de perturbation  $V^s$  définie auparavant, il apparaît commode d'introduire sa transformée de Fourier

$$V_{\alpha\gamma}^s(\varphi_x \varphi_y; l_z l'_z) = \sum_{\substack{\underline{l}' \\ l''}} V_{\alpha\gamma}^s(\underline{l}, \underline{l}') \exp [i\varphi_x (l_x - l'_x) + i\varphi_y (l_y - l'_y)] \quad (2.2)$$

car l'introduction des surfaces libres ne détruit pas la périodicité de translation du cristal dans les directions  $x$  et  $y$ .  $\alpha$  et  $\gamma$  sont des indices cartésiens ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ).

Dans le cas du modèle de Montroll-Potts, on a pour  $V^s$  une forme particulièrement simple

$$V_{\alpha\gamma}^s(\varphi_x \varphi_y; l_z l'_z) = \beta \delta_{\alpha\gamma} (\delta_{l_z 0} \delta_{l'_z 1} + \delta_{l_z 1} \delta_{l'_z 0} - \delta_{l_z 0} \delta_{l'_z 0} - \delta_{l_z 1} \delta_{l'_z 1}) \quad (2.3)$$

où  $\delta_{l'_l}$  est le symbole de Kronecker.

### 2. États étendus et fonctions thermodynamiques de surface.

— En utilisant l'équation (1.7), à  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  donnés, nous n'avons pas trouvé d'ondes de Rayleigh [22] dans ce modèle; cependant il existe une bande d'états résonnants à l'extrémité inférieure de la bande de volume  $\omega(\varphi_z)$ , à  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  fixes. Pour trouver des ondes de Rayleigh avec un cristal cubique simple, on peut utiliser un modèle isotrope à la limite des grandes longueurs d'onde [21].

Cependant il est intéressant de noter qu'avec le modèle de Montroll-Potts, nous obtenons très aisément [18] un terme en  $T^2$  pour la chaleur spécifique de surface, à basses températures  $T$ .

$$\Delta C_v = K \frac{S_0}{C_t^2} T^2 \quad (2.4)$$

$\Delta C_v$  est proportionnel à l'aire des surfaces libres  $S_0$  et inversement proportionnel au carré de la vitesse transverse  $C_t$  du son dans le cristal étudié. Ce résultat a été déjà obtenu par Maradudin et Wallis [23] avec un modèle obéissant aux conditions d'invariance rotationnelle, mais entraînant des calculs algébriques assez lourds.

Précisons tout de suite que les calculs de ce paragraphe sont faits pour un plan de surface (001).

*a) Méthode de dérivation des résultats.* — Notre résultat s'obtient directement à partir des équations (1.10) et (1.11) où il suffit de porter l'expression (2.3) de  $V^s$  ainsi que la valeur des fonctions de Green  $G^0$ .

Comme la symétrie de translation dans les directions  $x$  et  $y$  n'a pas été perturbée,  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  restent de bons nombres quantiques. D'autre part, pour le modèle de Montroll-Potts,  $G^0_{\alpha\gamma}(\varphi_x\varphi_y; l_z l'_z)$  est diagonal par rapport aux indices cartésiens  $\alpha$  et  $\gamma$ . Nous utilisons également les notations :

$$X = 3 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y \quad (2.5)$$

$$E = \frac{M}{2\beta} \omega^2 \quad (2.6)$$

et

$$\zeta = X - E \quad (2.7)$$

La fonction de Green  $G^0(l l')$  du cristal infini peut s'écrire comme :

$$G^0_{\alpha\gamma}(l l') = \frac{\delta_{\alpha\gamma}}{N_s} \sum_{l'_x l'_y} G^0(\varphi_x \varphi_y; l_z - l'_z) \exp [i(l_x - l'_x)\varphi_x + i(l_y - l'_y)\varphi_y]$$

où  $N_s$  est le nombre d'atomes de la surface (100). On a :

$$G^0(\varphi_x \varphi_y; l_z) = \frac{M}{4\pi\beta} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_z \frac{\cos(l_z \varphi_z)}{\cos(\varphi_z) - \zeta + i\epsilon} = \frac{M}{\beta} \frac{t^{1+|l_z|}}{t^2 - 1} \quad (2.8)$$

$$\text{ou } t = \begin{cases} \zeta - \sqrt{\zeta^2 - 1} & , \quad \zeta > 1 \\ \zeta + i\sqrt{1 - \zeta^2} & , \quad -1 < \zeta < +1 \\ \zeta + \sqrt{\zeta^2 - 1} & , \quad \zeta < -1 \end{cases} \quad (2.9)$$

Ces trois cas correspondent respectivement à  $\omega$  en dessous ( $\zeta > 1$ ), à l'intérieur ( $-1 < \zeta < +1$ ) et au-dessus ( $\zeta < -1$ ) de la bande de volume  $\omega(\varphi_z)$ .

Pour l'énergie libre  $F$ , la quantité  $f$  définie par (1.10) s'écrit, dans le cas des bosons, en fonction de la température absolue  $T$  et des constantes  $\hbar$  de Planck et  $k_B$  de Boltzmann.

$$f = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \log \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \quad (2.10)$$

L'entropie  $S$ , l'énergie  $E$  et la chaleur spécifique  $C_v$  à volume constant peuvent en être déduites à partir des relations thermodynamiques ci-dessous :

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \quad (2.11)$$

$$E = F + TS \quad (2.12)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (2.13)$$

Nous avons ainsi trouvé (éq. 1.11) un déphasage

$$\eta_s = \frac{\pi}{2} \delta^{\text{in}}$$

où  $\delta^{\text{in}} = 1$  pour  $\omega$  à l'intérieur de la bande  $\omega(\varphi_z)$  et  $\delta^{\text{in}} = 0$  pour  $\omega$  à l'extérieur de la bande  $\omega(\varphi_z)$ .

Le déphasage total s'écrit ici :

$$\eta = 3 \frac{\pi}{2} \sum_{\varphi_x \varphi_y} \delta^{\text{in}}$$

Grâce à la forme particulièrement simple de ces déphasages, nous pouvons obtenir les fonctions thermodynamiques en portant  $\eta$  dans l'expression (1.10) et en interchangeant l'ordre des sommations. On obtient :

$$\Delta F = - \frac{3}{2} \frac{N^{2/3}}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_x \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_y \int_0^\infty d\omega^2 f'(\omega^2) \delta^{\text{in}}$$

soit

$$\Delta F = \frac{6N^{2/3}}{\pi^2} \int_0^\pi d\varphi_x \int_0^\pi d\varphi_y \left\{ f \left[ \frac{2\beta}{M} (2 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y) \right] - f \left[ \frac{2\beta}{M} (4 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y) \right] \right\} \quad (2.13 \text{ bis})$$

*b) Région des basses températures  $T$  par rapport à la température de Debye  $T_D$ .* — Un calcul très simple nous donne alors les fonctions thermodynamiques à basses températures par rapport à la température de Debye  $T_D$ . Le résultat pour  $\Delta C_v$  a déjà été donné en (2.4).

Nous en déduisons :

$$\Delta S = \frac{K S_0}{2 C_t^2} T^2 \quad (2.14)$$

et

$$\Delta F = - \frac{K S_0}{6 C_t^2} T^3 \quad (2.15)$$

où

$$K = \frac{9}{4\pi} \zeta(3) \frac{k_B^3}{\hbar^2}$$

où  $\zeta(3) = 1,202$  est la constante dzéta de Riemann.

Cependant il n'est guère plus difficile de tenir compte, avec le modèle de Montroll-Potts de la différence entre les vitesses transverses  $C_t$  et longitudinales  $C_l$  du son. C'est ce que nous avons fait dans la référence [18]. Alors nous avons :

$$K = \frac{3}{4\pi} (1 + 2\sqrt{m}) \zeta(3) \frac{k_B^3}{\hbar^2}$$

avec

$$m = C_t^2/C_l^2 = C_{44}/C_{11}$$

Les  $C_{ij}$  étant les constantes élastiques avec les notations habituelles.

Maradudin et Wallis, après un long calcul sur un modèle de cubique simple isotrope à la limite des grandes longueurs d'onde obtiennent pour une surface (001)

$$K = \frac{5}{2\pi} \zeta(3) \frac{k_B^3}{\hbar^2}$$

Leur modèle tient compte d'interactions centrales entre premiers et second voisins et d'interactions non centrales entre second voisins.

La dépendance en T de ces résultats est valable pour toute surface car elle provient de la symétrie de translation suivant deux directions. La valeur de K variera bien sûr si nous considérons d'autres surfaces que (001).

TABLEAU I

Valeurs de  $\Delta C_v(\text{exp.})/\Delta C_v$  (calculée).

	Dupuis et Maradudin (avec $c_l^2 = 3C_t^2$ )	Notre travail
MgO . . . . .	3,8	3,21
NaCl (échantillon 1) . . . .	1,5	0,98
NaCl (échantillon 2) . . . .	2	2,02

La comparaison avec les résultats expérimentaux a été faite par Dupuis *et al.* [25] et par Maradudin [1]. Le tableau I donne le résultat de Maradudin et Wallis [23] et le nôtre [18] comparé aux valeurs expérimentales [26] [27]. Nous avons retenu pour les constantes  $C_{44}$  et  $C_{11}$  à T = 0 les valeurs utilisées aussi par Dupuis *et al.* [25] :

pour MgO :

$$C_{11} = 15,68 \times 10^{11} \text{ dynes} \times \text{cm}^{-2}$$

$$C_{11} = 29,9 \times 10^{11} \text{ dynes} \times \text{cm}^{-2}$$

pour NaCl :

$$C_{44} = 1,327 \times 10^{11} \text{ dynes} \times \text{cm}^{-2}$$

$$C_{11} = 5,750 \times 10^{11} \text{ dynes} \times \text{cm}^{-2}$$

L'accord de nos valeurs calculées avec les valeurs expérimentales est relativement bon étant donné la simplicité du modèle.

c) **Chaleur spécifique pour  $T/T_D \gg 1$ .** — Toujours grâce à la forme particulièrement simple du modèle de Montroll-Potts, nous pouvons aussi calculer algébriquement la chaleur spécifique de surface par  $T/T_D \gg 1$ , par la méthode des déphasages.

En faisant un développement limité de la quantité f correspondant à  $C_v$ , pour  $\hbar\omega/kT \ll 1$  et en utilisant les identités :

$$\frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \quad |x| < 2\pi$$

et

$$\omega_M^2 = 12\beta/M \quad (2.16)$$

$$\hbar T_D = \hbar\omega_M \quad (2.17)$$

nous avons obtenu grâce à l'équation (2.13 bis) :

$$\frac{\Delta C_v(T)}{3k_B} = - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n B_{2n} \frac{(1-2n)}{(2n)!} \left(\frac{\hbar}{k_B T}\right)^{2n} L_{2n}$$

où

$$L_{2n} = - \frac{N^{2/3}}{8\pi^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_x \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_y \left(\frac{2\beta}{M}\right)^n \\ [(4 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y)^n - (2 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y)^n]$$

ce qui donne par unité de surface  $S_0$  :

$$\Delta C_v(T) = \frac{3k_B}{2a^2} S_0 \left[ \frac{1}{72} \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 - \frac{1}{1440} \left(\frac{T_D}{T}\right)^4 + \dots \right] \quad (2.18)$$

Comme  $\Delta C_v(T)$  tend vers zéro quand T augmente, cette quantité sera tout à fait négligeable devant la chaleur spécifique de volume à haute température :

$$C_v = 3 \frac{k_B}{a^3} V_0 \left[ 1 - \frac{1}{24} \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + \dots \right]$$

où  $V_0$  représente le volume du cristal.

Le calcul de l'entropie de surface pour  $T/T_D \gg 1$  peut être aussi fait de cette manière, mais en recourant cependant à une intégration numérique.

Ici aussi la dépendance en T de ces résultats est la même quel que soit le plan de surface considéré.

d) **Variation des fonctions thermodynamiques en fonction de T.** — Par la méthode des déphasages, nous pouvons obtenir la valeur des fonctions thermodynamiques en fonction de  $T/T_D$ . Nous avons effectué ce calcul numérique et les figures 1 et 2 représentent respectivement



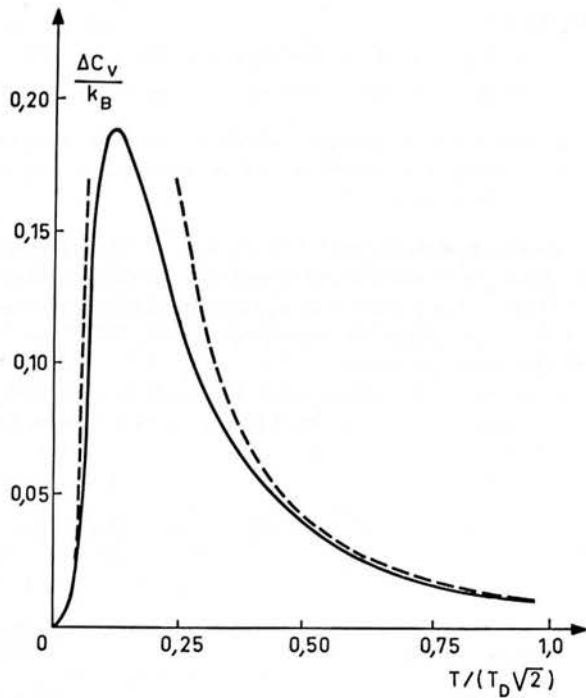


FIG. 1. — Chaleur spécifique par atome de surface en fonction de  $T/T_D$ , où  $T_D$  est la température de Debye en volume.

En pointillé sont donnés les développements de hautes et basses températures.

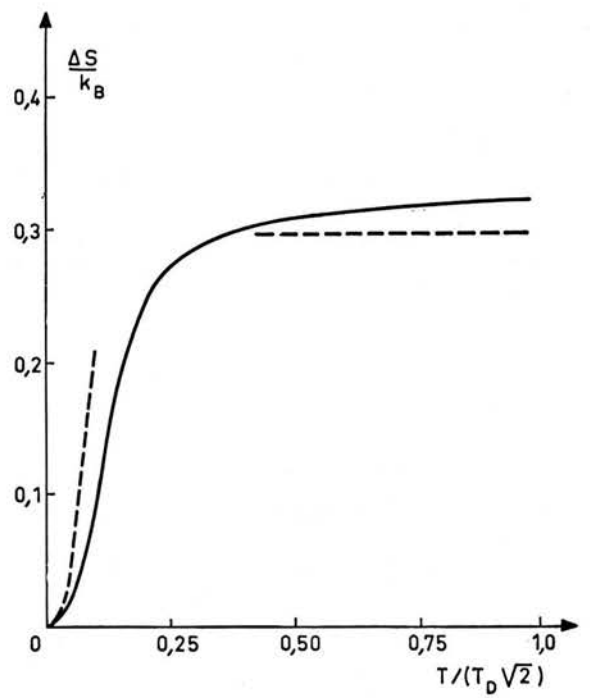


FIG. 2. — Entropie par atome de surface en fonction de  $T/T_D$  où  $T_D$  est la température de Debye en volume.

En pointillé sont donnés les développements de hautes et basses températures.

les courbes  $\Delta C_v(T)$  et  $\Delta S(T)$  de la chaleur spécifique et de l'entropie de surface.

Nous retrouvons le fait que  $\Delta C_v$  tend vers zéro à haute température ; ce résultat est en accord avec ce que donne un développement en moments de densité d'état. Pour un cristal infini [28]

$$\frac{C_v(T)}{3Nk_B} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n B_{2n} \frac{(1-2n)}{(2n)!} \left( \frac{\hbar}{k_B T} \right)^{2n} \frac{\mu_{2n}}{3N} \quad (2.19)$$

avec

$$\mu_{2n} = \text{Tr} (D_0)^n \quad (2.20)$$

La variation  $\Delta \mu_{2n}$  des moments de densité d'état peut être évaluée, par une méthode de décompte de chemins à travers le cristal, utilisée par Cyrot-Lackman [17] pour le calcul de l'énergie de surface des métaux de transition. Cette méthode donne aisément les  $\Delta \mu_{2n}$  pour  $n$  petit. Nous avons ainsi retrouvé exactement le même résultat (2.18) que par la méthode des déphasages.

Remarquons que  $\Delta C_v$  passe par un maximum ( $\approx 0,18 k_B$ ) pour  $T/T_D \approx 0,18$ . La valeur de  $T$  pour laquelle apparaît le maximum peut, *a priori*, être diffé-

rente pour des surfaces autres que (001). En écrivant que pour la température correspondant à ce maximum la chaleur spécifique de volume par atome est :

$$C_v = 3k_B/A$$

où  $A$  est une constante sans dimension pouvant valoir quelques unités et en appelant  $q$  le rapport du nombre d'atomes total au nombre d'atomes en surface, nous avons ici pour une seule surface (001)

$$\Delta C_v/C_v = 0,063 A/q$$

Dans notre méthode de calcul, nous avons supposé implicitement que  $q$  était suffisamment grand pour que dans la sommation discrète sur  $\varphi$  (éq. 2.8), l'on puisse passer à la limite de l'intégrale. Ceci montre que nos calculs sont valables dans la limite où  $\Delta C_v \ll C_v$ . Le même raisonnement s'applique au cas de l'entropie.

La partie intéressante de la courbe  $\Delta S(T)$ , pour la comparaison avec l'expérience, est celle qui correspond à  $T \geq T_D$ . Dans la troisième partie de ce chapitre, nous allons revenir sur cette courbe. Cette troisième partie est d'ailleurs consacrée à l'étude de la contribution des phonons à l'entropie de surface.

### 3. Contribution des phonons à l'entropie de surface à hautes températures

**1. Introduction.** — La courbe expérimentale de l'énergie libre  $\Delta F$  de surface en fonction de la température absolue  $T$ , présente une pente sensiblement linéaire, d'après la relation

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

où  $\Delta E$  et  $\Delta S$  sont respectivement les valeurs moyennes de l'énergie et de l'entropie de surface. Remarquons que les valeurs calculées de  $\Delta S$  et  $\Delta E$  [17] [19] [29] [31] sont sensiblement constantes en fonction de la température.

Semenchenko [29] a fait une revue des données expérimentales relatives aux métaux liquides. Peu de mesures ont été faites sur les métaux solides. Toutes ces mesures sont faites à haute température ( $T > 350^\circ \text{K}$ ). Notons que les valeurs de l'entropie de surface pour les métaux liquides sont du même ordre de grandeur que pour les métaux solides. Cyrot Lackmann [17] a montré en effet que l'on pouvait attendre une tension superficielle du même ordre de grandeur dans le liquide et dans le solide, car le second moment de densité électronique donne une contribution prépondérante et est peu différent dans le liquide et le solide. Un raisonnement analogue s'applique au calcul de l'entropie de surface.

Du point de vue théorique, Breger [30] a fait un calcul, de  $d\Delta F/dT$  pour un gaz d'électrons libres. Ce calcul est rapporté par Semenchenko [29] qui l'estime insuffisant pour expliquer les valeurs expérimentales de  $\Delta S$ . Récemment Allan et Lenglar [31], ont fait des calculs analogues à ceux exposés en II.2, pour obtenir la contribution électronique à  $\Delta E$  et à  $\Delta S$ , dans une approximation de liaisons fortes. Leur calcul confirme que la contribution électronique à  $\Delta S$  est négligeable devant la contribution due aux phonons.

D'autre part, il a été suggéré que la coupure des liaisons en surface devait apporter une contribution importante à l'entropie de surface. Fricke [32], Haul [33], Karge *et al.* [34] et Friedel [35] [36] ont estimé ce terme avec un modèle d'Einstein, en prenant comme hypothèse que les fréquences de vibrations des atomes de surface décroissent proportionnellement au nombre de liaisons coupées en surface. C'est ce que nous allons montrer en utilisant la méthode des moments exposés dans le paragraphe I.2.

**2. Calcul de l'entropie de surface.** — Ici encore nous utilisons le modèle de surfaces libres préconisé par Lifshitz *et al.* [3].

Les valeurs expérimentales de l'entropie de surface semblent n'être que des ordres de grandeur de ce que l'on pourrait mesurer pour des surfaces sans défauts.

Aussi n'avons-nous cherché à obtenir que des ordres de grandeur théoriques de l'entropie de surface  $\Delta S$ , à partir de l'équation (1.16). Pour cela, nous n'avons retenu que les interactions centrales entre premiers voisins.

À haute température par rapport à la température de Debye, seuls les tout premiers termes du développement (1.16) ont une importance numérique.

*a) Modèle de Montroll-Potts.* — Pour le modèle de Montroll-Potts, précédemment étudié, on obtient facilement pour l'entropie par atome d'une surface (100)

$$\Delta S/k_B = (0,273 + 0,024 + 0,012 + \dots) - \left[ 0,010 \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 + 0,0002 \left( \frac{T_D}{T} \right)^4 + 0 \left( \frac{1}{T^6} \right) \right]$$

La méthode des déphasages nous a donné le résultat exact pour ce modèle (fig. 2) :

$$\Delta S/k_B \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0,329.$$

Nous constatons ainsi que l'approximation d'Einstein ( $\Delta S/k_B = 0,273$ ) est bonne à 17 p. 100 près dans ce cas, et si l'on tient compte du premier terme correctif on a une précision de 10 p. 100.

*b) Réseaux cubique centré, cubique face centrée, cubique diamant.* — Les réseaux cubique centré (c. c.), cubique face centrée (c. f. c.) et cubique diamant (d.) ont respectivement 2, 4 et 8 atomes par maille cubique élémentaire et chaque atome possède dans ces trois structures 8, 12 et 4 premiers voisins. Nous avons calculé dans ces trois cas, le terme d'Einstein et les termes correctifs  $K_2$  et  $0 \left( \frac{1}{T^2} \right)$  du développement (1.16). Nous donnons les

résultats pour  $\Delta S$  par unité de surface dans le tableau II où l'on trouvera également le nombre d'atomes par unité de surface et le rapport  $r/r'$  du nombre de liaisons entre premiers voisins en volume au même nombre pour un atome de la surface. Ces calculs ont été faits pour les surfaces (100), (110) et (111).

Nous avons généralement retrouvé que dans le modèle d'Einstein,  $\Delta S$  est proportionnel au nombre d'atomes par unité de surface et à  $\text{Log}(r/r')$  (\*). Ceci vérifie l'hypothèse initiale : à savoir que les fréquences de vibrations des atomes de surface décroissent proportionnellement au nombre de liaisons coupées en surface.

L'importance du terme correctif  $0(1/T^2)$  est fort faible puisque pour  $T > T_D$ ,  $0(1/T^2)$  représente moins de 3 p. 100 de  $\Delta S$ .

**Remarque.** — Dans la structure cubique diamant, chaque atome a quatre premiers voisins en position

(\*) N. B. : Ceci s'avère inexact dans certains cas : en particulier pour les surfaces 110 du c. f. c. et 111 du c. c. où les

atomes des plans se trouvant juste en dessous de la surface ont également des liaisons coupées.

TABLEAU II

Entropie de surface. Valeurs calculées.

Structure Surfaces	Nombre d'atomes pour une surface $a^2$	Rapport $r/r'$	$\frac{a^2}{k_B} \Delta S$ dans le modèle d'Einstein	Premier terme collectif pour $\frac{a^2}{k_B} \Delta S$	$\frac{a^2}{k_B} \Delta S$	$-\left(\frac{T}{T_D}\right)^2 a^2 \theta \left(\frac{1}{T^2}\right)$
e. c. 100	1	8/4	1,04	0,04	1,08	0,031
e. c. 110	$\sqrt{2}$	8/6	0,60	0,23	0,83	0,022
e. c. 111	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	8/4	0,82	0,04	0,86	0,054
e. f. c. 109	2	12/8	1,21	0,05	1,26	0,041
e. f. c. 110	$\sqrt{2}$	12/7	1,32	0,12	1,44	0,133
e. f. c. 111	$\frac{4}{\sqrt{3}}$	12/9	0,99	0,03	1,02	0,054
d. 100	2	4/2	2,08	0,18	2,26	0,020
d. 110	$\frac{4}{\sqrt{2}}$	4/3	1,21	0,16	1,37	0,014
d. 111	$\frac{4}{\sqrt{3}}$	4/3	0,98	0,10	1,08	0,012
d. 111	$\frac{4}{\sqrt{3}}$	4/1	4,80	0,32	5,12	0,036

TABLEAU III

Entropie de surface. Comparaison avec l'expérience.

Métal	Température de fusion (deg. cent.)	Températures expérimentales (deg. cent.)	$\Delta S(100)$ th $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}}$	$\langle \Delta S \rangle$ th $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}}$	$\Delta S$ exp [29] $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}}$	$a$ (Å)
Na e. c.	97	110-263	0,080	0,073	0,049	4,28
K e. c.	63	79-228	0,052	0,047	0,06	5,33
Al e. f. c.	660	706-935	0,090	0,083	0,135	4,04
Pb e. f. c.	327	366-522 750-1 036 330-425 350-982	0,070	0,073	0,077 0,096 0,12 0,06	4,94
Cu e. f. c.	1 083	1 000 1 131-1 215	0,132	0,131	0,55 [39] - 0,75	3,61
Au e. f. c.	1 063	1 204 1 120-1 310	0,104	0,104	0,43 [38] - 0,1	4,07
Ag e. f. c.	960	903 995-1 163	0,104	0,102	0,47 [37] - 0,13	4,08
Étain gris (diamant)	231	362-396 878-1 050 253-964 232-340	0,074	0,050	0,080 0,089 0,0126 0,073	6,46

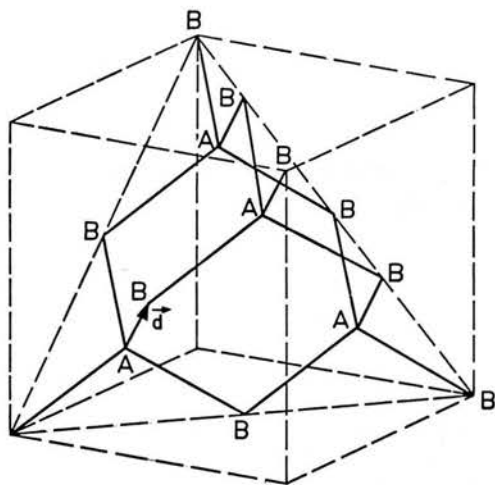


FIG. 3. — Surfaces (111) dans la structure cubique diamant.

tétrahédrique : ceci entraîne une situation particulière pour les surfaces (111). Dans cette direction, il y aura deux façons différentes de séparer un cristal cubique diamant en deux demi-cristaux (fig. 3).

On s'en rendra compte facilement en décrivant la structure cubique diamant comme deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre du vecteur  $\vec{d} = \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$ . Ces plans (111) du cristal contiennent alternativement des atomes du premier réseau (type A) et des atomes du second réseau (type B). Comme les atomes du type B s'obtiennent tous par la translation  $\vec{d}$  à partir des atomes du type A, la surface (111) passant par le point  $\vec{d}/2$  coupera seulement une liaison sur quatre perpendiculairement à cette liaison. Par contre la surface (111) passant par le point  $3\vec{d}/2$  coupera trois liaisons sur quatre obliquement. Les surfaces stables sont évidemment les surfaces qui

ne coupent qu'une liaison sur quatre. Nous avons cependant indiqué l'entropie de surface dans l'autre cas; elle est à peu près cinq fois plus forte. Pour la comparaison avec l'expérience, nous n'utiliserons que le premier résultat.

**3. Comparaison avec l'expérience.** — Le tableau III donne les résultats expérimentaux rassemblés par Semenchenko [29] ou obtenus par Udin *et al.* [37] [39].

Nous donnons aussi les résultats théoriques pour les surfaces (100), ainsi qu'une valeur moyenne :

$$\langle \Delta S \rangle = \frac{1}{3} [\Delta S(100) + \Delta S(100) + \Delta S(111)]$$

Remarquons que la façon de faire cette moyenne est un peu arbitraire, car expérimentalement cela impliquerait d'avoir des échantillons présentant autant de surfaces (110) et (111) que de surfaces (100).

Notons que pour Ag, Au et Cu, différents auteurs donnent des valeurs expérimentales d'entropie de surface ayant des signes opposés. Les valeurs négatives ont été expliquées par un processus d'adsorption et de désorption qui apparaît quand on élève la température [40] [41]. Dans ces conditions, l'accord d'ordre de grandeur entre les valeurs expérimentales et théoriques nous semble assez bon pour Na, K, Al, Pb et l'étain gris. Les valeurs théoriques pour Cu, Au et Ag semblent cependant faibles par rapport aux valeurs expérimentales d'Udin *et al.* [38] [40]. Remarquons aussi que près de la température de fusion, les effets anharmoniques peuvent augmenter l'entropie de surface.

Un récent article de revue [72] donne les valeurs expérimentales de l'entropie de surface des métaux solides. Ces valeurs sont données avec l'erreur correspondante et sont chiffrées en  $\text{erg}/(\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K})$  : Cu ( $0,5 \pm 0,4$ ), Au ( $0,5 \pm 0,1$  et  $3,2 \pm 1,3$ ), Ag ( $0,4 \pm 1,5$ ), Ni ( $1,1 \pm 0,8$ ), Fe ( $1,5 \pm 2,0$ ). Nous pouvons ainsi constater qu'aux erreurs expérimentales près, nos valeurs théoriques donnent une précision suffisante.

#### 4. Conclusion

En prenant comme exemple l'entropie de surface, nous avons montré que la méthode des moments peut donner des résultats précieux pour la connaissance des fonctions thermodynamiques à haute température par rapport à la température de Debye.

La méthode des déphasages permet de calculer toutes les propriétés physiques liées à une surface libre ; cependant dès que l'on sort du cas du cubique simple

que nous avons considéré dans ce travail, le calcul numérique des fonctions de Green demande la mise au point d'un programme assez important. Ce calcul pourra s'avérer utile pour l'interprétation de certaines expériences (diffusion thermique d'électrons lents, diffraction de neutrons par des couches minces, étude directe des ondes de Rayleigh dans le domaine des hyper-

## CHAPITRE III

### PROPRIÉTÉS DE VIBRATION D'UNE COUCHE D'ATOMES ADSORBÉS SUR UNE SURFACE LIBRE

#### 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence d'une couche d'atomes adsorbés, sur les propriétés de vibration d'un cristal.

Tout d'abord, nous allons décrire l'ensemble des phénomènes physiques qui peuvent apparaître, sur le modèle très simple de Montroll-Potts. La variation de chaleur spécifique et d'entropie est calculée en fonction de la température. Nous explorons également la possibilité d'existence de modes de surface au-dessus et en dessous de la bande d'ondes de volume. Les résultats de haute température pour la chaleur spécifique et l'entropie sont comparés avec un développement en « moments ».

Les fréquences localisées dues à une couche de gaz adsorbés sur des cristaux cubiques centrés sont également calculées. Une application numérique est faite au cas de l'hydrogène adsorbé sur du fer.

Par souci de simplicité, nous avons supposé dans ce travail que les atomes sont adsorbés aux sites du réseau de la matrice et ont les mêmes constantes de force (entre eux et avec les atomes de la matrice) que les atomes de volume. Seule leur masse est différente.

Ceci ne donne que des ordres de grandeur pour les résultats numériques ; mais permet d'avoir presque tous ces résultats sous forme analytique. La variation des constantes de force en surface est négligée ici. Mais il est bien connu que l'accroissement de la valeur de ces

constantes de force augmente les fréquences de vibration, alors que l'inverse est vrai si leur valeur décroît. L'effet dû à l'accroissement de la valeur des constantes de force près de la surface peut être supposé analogue à celui dû à la diminution de la valeur de la masse des atomes dans cette région.

Les effets de défauts en surface ont été étudiés théoriquement pour des modèles à une et deux dimensions [42] [44]. Askhin [45] et Grimley [46] calculèrent les fréquences localisées dues à un défaut ponctuel de surface dans un cristal cubique simple.

Parmi les rares travaux expérimentaux, traitant des modes de vibration localisés dus à l'adsorption, citons ceux de Pliskin *et al.* [47] et de Propst *et al.* [48]. Ballu [49] a mis récemment au point un appareillage qui doit permettre d'observer ces modes, en mesurant les pertes caractéristiques lors de la diffusion des électrons lents.

Quant à l'entropie d'adsorption, plusieurs travaux expérimentaux comportant chacun une interprétation théorique sont déjà parus ; citons ceux de : Degras [50] pour CO sur métaux de transition, Schram [51] pour Ar sur Ni, Lapujoulade [52] pour H sur Ni.

Notons également que nous étudions ici les vibrations des atomes adsorbés du point de vue statique, alors qu'existe également une étude cinétique [53], complémentaire de celle que nous faisons ici.

#### 2. Propriétés du modèle de Montroll-Potts en présence d'une couche d'atomes adsorbés sur une surface libre

1. **Introduction.** — Nous utilisons le formalisme décrit au paragraphe 1.2 en l'appliquant à un modèle très simple. Rappelons cependant que ce formalisme est tout à fait général et permet également d'étudier le cas où l'on considérerait des changements dans la valeur des constantes de force en surface.

La variation de la chaleur spécifique à basse température est obtenue analytiquement. Un calcul numérique étend ce résultat à toutes températures, pour deux valeurs de la masse des atomes en surface :

$$M_s = M/2 \text{ et } M_s = 2M$$

La variation d'entropie est calculée dans ces deux cas. Les résultats de haute température sont obtenus pour des réseaux c. c. et c. f. c.

Nous trouvons que quand les atomes adsorbés sont plus légers que les atomes du cristal, des modes localisés de surface apparaissent au-dessus des bandes de volume.

Le calcul des fonctions de Green  $G^s$  du cristal avec surfaces libres est très simple. Il suffit de porter le résultat (2.3) dans la relation (1.5) pour obtenir :

$$G_{xy}^s = \delta_{xy} G^s$$

avec

$$G_s(l_z, l'_z) = G^0(l_z - l'_z) + \frac{\beta}{M} \frac{[G^0(l_z - 1) - G^0(l_z)][G^0(l'_z) - G^0(l'_z - 1)]}{1 - 2 \frac{\beta}{M} [G^0(1) - G^0(0)]} \quad (3.4)$$

Pour simplifier, nous omettons d'écrire la dépendance explicite en  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$ . En utilisant la valeur (2.8) de  $G^0$ , il est facile de montrer que :

$$G^s(\varphi_x \varphi_y; l_z l'_z) = 0$$

si  $l_z$  et  $l'_z$  correspondent à des sites cristallins séparés par le plan de coupure  $l_z = \frac{1}{2} a$ . Aussi, nous pouvons enlever une moitié du cristal, puisqu'il n'y a pas d'éléments de matrice du propagateur  $G^s$  entre les deux moitiés.

Dans la suite, nous ne portons notre attention que sur le cas où  $l_z$  et  $l'_z$  sont plus grands que l'unité, c'est-à-dire que  $l_z$  et  $l'_z$  correspondent tous deux à des sites cristallins se trouvant dans le même cristal semi-infini. Alors,  $G^s$  s'écrit sous la forme particulièrement simple :

$$G^s(\varphi_x \varphi_y; l_z l'_z) = G^0(\varphi_x \varphi_y; l_z - l'_z) + G^0(\varphi_x \varphi_y; l_z + l'_z - 1) \quad (3.2)$$

**2. Propriétés dynamiques.** — Dans ce paragraphe, nous allons examiner l'influence d'une couche d'atomes adsorbés sur les propriétés dynamiques du cristal semi-infini défini précédemment.

Nous pouvons simuler théoriquement une couche d'atomes adsorbés de deux manières différentes. Tout d'abord, partons du cristal semi-infini, situé dans l'espace  $l_z > 0$  et supposons que ce cristal contient  $N$  atomes. Déposons ensuite une couche de  $N_s$  atomes de masse  $M_s$  sur la surface ; nous supposons ici que cette couche a la même structure atomique qu'un plan (100) du volume. Nous pouvons alors calculer la variation des fonctions thermodynamiques pour ce système de  $(N_s + N)$  atomes. L'autre façon de faire consiste à changer de  $M$  à  $M_s$  la masse des atomes de la surface du cristal semi-infini, tout en gardant le nombre  $N$  des atomes constant. Il est évident physiquement que les fonctions thermodynamiques des deux systèmes ainsi définis ne diffèrent que par  $N_s$  fois les fonctions thermodynamiques d'un atome de volume. Ceci a d'ailleurs été vérifié par le calcul [24].

Nous avons adopté la seconde approche décrite ci-dessus, car ainsi pour définir  $V^A$ , nous n'aurons pas besoin d'introduire de nouvelles variables dynamiques.

Les propriétés physiques liées à notre modèle sont indépendantes de la distance entre le plan adsorbé et la surface du cristal. En effet la variation de cette distance a seulement une influence sur les propriétés de vibration, par l'intermédiaire d'un changement des

constantes de force ; or nous négligeons ici ce changement. Définissons :

$$\alpha = (M_s - M)/M \quad (3.3)$$

Dans le paragraphe I.2.1 nous avons vu que toute l'information est contenue dans la quantité

$$\det | I - G^s V^A |.$$

En utilisant les résultats (2.8) et (3.2), on obtient :

$$\det | I - G^s V^A | = 1 + 2\alpha \frac{Et}{t-1} \quad (3.4)$$

$E$  et  $t$  ont été définis respectivement par les relations (2.6) et (2.9).

Nous pouvons utiliser ce résultat pour étudier les modes localisés et les résonances de surface dus à la couche adsorbée.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, il n'y a pas d'ondes de Rayleigh dans le modèle de Montroll-Potts, aussi il n'est pas sûr que les modes que nous allons obtenir maintenant vont conserver toutes leurs propriétés dans un modèle plus réaliste. Cependant la contribution des modes localisés et des résonances est moyennée dans le calcul des fonctions thermodynamiques ; et ne serait-ce que pour cette raison, il nous paraît utile de décrire les propriétés de ces modes.

**a) Modes localisés de surface.** — Pour chaque valeur du couple  $(\varphi_x, \varphi_y)$ , la fréquence des modes localisés est celle pour laquelle l'équation (3.4) s'annule. En utilisant la définition de  $t$  (éq. 2.9), ceci nous donne pour condition d'apparition d'un mode localisé :

$$(1 + 2\alpha E)[X - E \pm \sqrt{(X - E)^2 - 1}] = 1 \quad (3.5)$$

où les signes supérieur et inférieur correspondent respectivement aux fréquences situées au-dessus et en dessous de la bande de volume  $\omega(\varphi_z)$ . L'équation (3.5) peut encore s'écrire :

$$2\alpha(\alpha + 1)E^2 + (1 + 2\alpha - 2\alpha X)E + 1 - X = 0 \quad (3.6)$$

Le passage de l'équation (3.5) à l'équation (3.6) peut introduire des solutions non physiques, aussi les solutions de (3.6) doivent-elles être reportées dans (3.5) pour ne garder que les bonnes racines.

Si la masse des atomes adsorbés est inférieure à celle des atomes du cristal ( $\alpha < 0$ ), nous trouvons une bande d'ondes localisées au-dessus de la bande de volume et dont les fréquences sont données par :

$$E'_0 = \frac{2\alpha X - 1 - 2\alpha - \sqrt{4\alpha^2(X^2 - 1) + 4\alpha(X - 1) + 1}}{4\alpha(\alpha + 1)} \quad (3.7)$$

Ces ondes localisées de surface n'existent que si la fréquence sans dimension au carré  $E'_0$  est supérieure à  $(-1/\alpha)$ .

Si les atomes adsorbés sont plus lourds que les ato-

longueur d'onde. On peut développer les diverses expressions en série de  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$ , pour  $\varphi_x, \varphi_y \ll 1$ . Définissons

$$\varphi^2 = \varphi_x^2 + \varphi_y^2.$$

Considérons d'abord le cas  $\alpha > 0$  (lourds atomes adsorbés). Les discussions précédentes montrent qu'il existe un mode localisé en dessous de la bande de volume, dans ce cas. Quand  $\varphi_x, \varphi_y \ll 1$ , la fréquence de ce mode est :

$$E_a \cong (X - 1) - \frac{1}{2}\alpha\varphi^4 + \dots$$

où le bas de la bande est donné par

$$E_{\min} = X - 1 \cong \frac{1}{2}\varphi^2 + \dots$$

Ainsi, pour  $\alpha > 0$ , la fréquence du mode de surface diffère de celle du mode de volume se propageant parallèlement à la surface seulement par le terme en  $\varphi^4$ .

La contribution du mode de surface à  $(d\eta_\lambda/dE)$  est donnée par

$$\frac{d\eta_\lambda}{dE} \cong 3\pi\delta(E_a) = 3\pi\delta\left(E - \frac{1}{2}\varphi^2\right)$$

où les termes en  $\varphi^4$  sont négligés dans la dernière expression.

Comme on l'a remarqué précédemment, il y a contribution à  $(d\eta_\lambda/dE)$  pour l'énergie  $E_{\min}$ , à cause de la discontinuité de  $\eta_\lambda$  en ce point. Pour  $\alpha > 0$  et  $\alpha < 0$  on a à partir de là :

$$\frac{d\eta_\lambda}{dE} = -\frac{3\pi}{2}\delta\left(E - \frac{1}{2}\varphi^2\right)$$

où de nouveau nous négligeons les termes en  $\varphi^4$ .

La contribution de ces deux termes à la chaleur spécifique est facilement obtenue, en utilisant les résultats ci-dessus. Il est facile de voir que l'on obtient une contribution :

$$\Delta C_{v0} = \frac{9}{2\pi} \frac{M}{\beta} \operatorname{sgn}(\alpha) \zeta(3) \frac{k_B T^2}{\hbar^2} + 0(T^4)$$

Calculons maintenant la contribution à  $C_v$  due au changement de la densité d'état en volume,  $E > X - 1$ . Pour de petites valeurs de  $E$ , et de petites valeurs de  $\varphi$ , on a :

$$\operatorname{tg} \eta \cong \frac{\sqrt{2\alpha E}}{\sqrt{E - \frac{1}{2}\varphi^2}}$$

et la formule de Lifshitz peut être écrite à la limite des basses températures :

$$\begin{aligned} \Delta F &= \frac{3N_s}{(2\pi)^2} \int_0^\infty d\varphi^2 \int_{\frac{1}{2}\varphi^2}^\infty dE f(E) \frac{d\eta}{dE} \\ &= \frac{3N_s}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dE f(E) \int_0^{2E} d\varphi^2 \frac{d\eta}{dE} \end{aligned}$$

En introduisant une nouvelle variable,

$$X^2 = E - \frac{\varphi^2}{2}$$

en intégrant sur  $X^2$  plutôt que sur  $\varphi^2$  et en appliquant le résultat au calcul de la chaleur spécifique, nous avons obtenu une contribution

$$\Delta C_{v1} = -\Delta C_{v0} + \frac{6\pi^2}{5} \alpha \left(\frac{M}{\beta}\right)^{3/2} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3}$$

La variation totale de chaleur spécifique due au fait qu'on a changé la masse des atomes de surface de  $M$  en  $M_s$  est finalement donnée par :

$$\Delta C_v = N_s \frac{144}{5} \sqrt{3\pi^2 \alpha} k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 + 0(T^4) \quad (3.11)$$

où nous avons introduit une température de Debye définie par :

$$k_B T_D = \hbar \omega_M = \hbar \left(12 \frac{\rho}{M}\right)^{1/2}$$

où  $\omega_M$  est le maximum des fréquences de vibration.

Le résultat donné par l'équation (3.1) montre que changer la masse des atomes de surface n'influe pas sur le coefficient du terme en  $T^2$  de la chaleur spécifique de surface. Nous pensons que ceci est un résultat raisonnable qui apparaîtrait également avec un modèle plus réaliste, dans lequel nous aurions des ondes de Rayleigh. Il semble raisonnable de penser que la présence d'une simple couche atomique de défauts ne devrait pas altérer la vitesse de propagation d'une onde de Rayleigh, dans la limite des grandes longueurs d'onde.

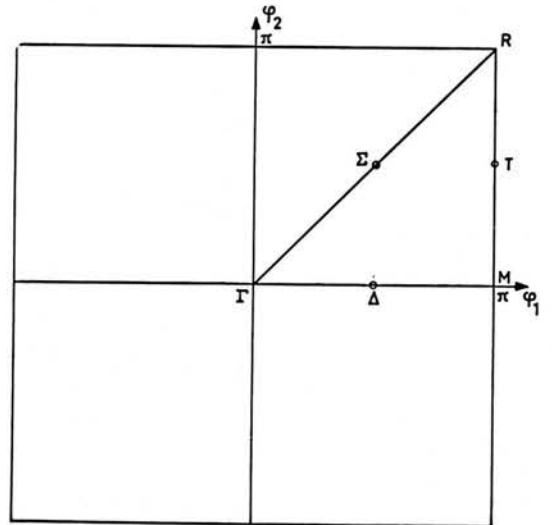


FIG. 7. — Zone de Brillouin pour les problèmes de surface, associée à une face (100) d'un cristal cubique simple.

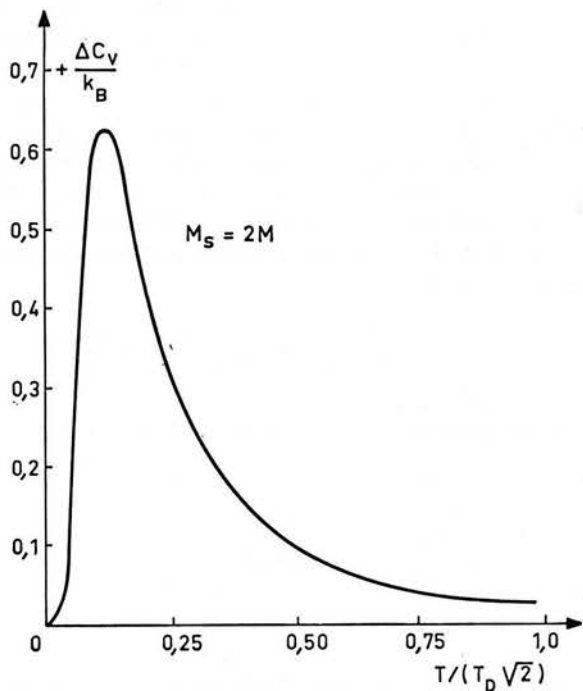


FIG. 8. — Variation de la chaleur spécifique par atome de la couche superficielle de masse  $M_S = 2M$ .

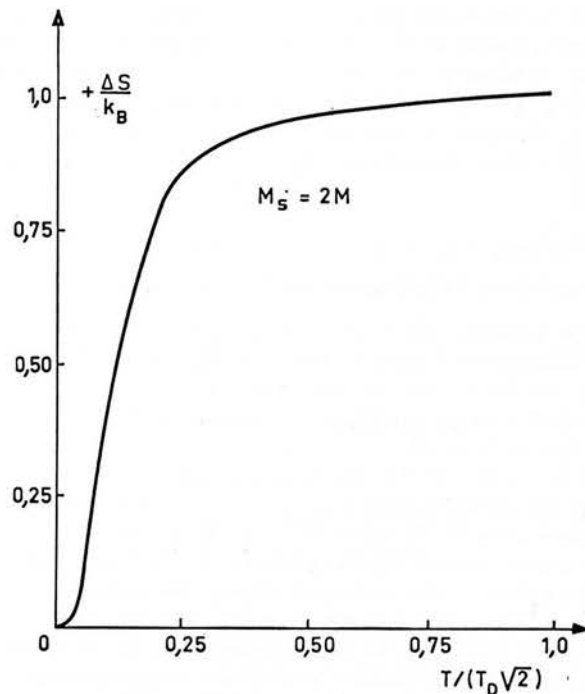


FIG. 10. — Variation de l'entropie de vibration par atome de la couche superficielle de masse  $M_S = 2M$ .

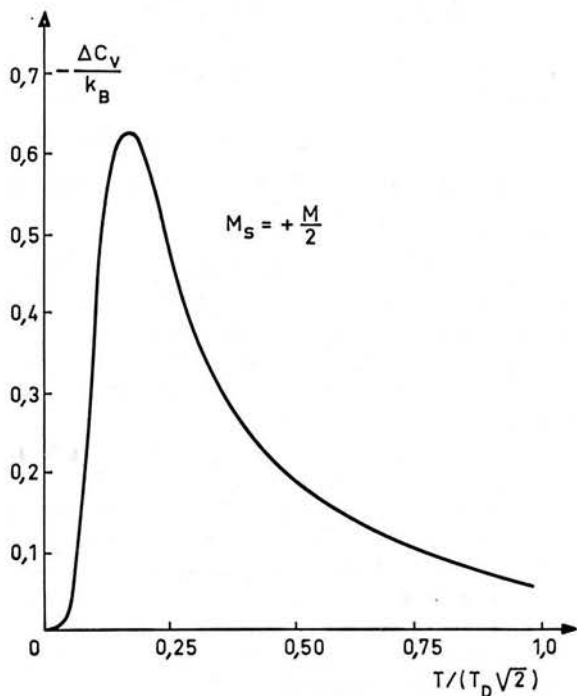


FIG. 9. — Variation de la chaleur spécifique par atome de la couche superficielle de masse  $M_S = (1/2)M$ .

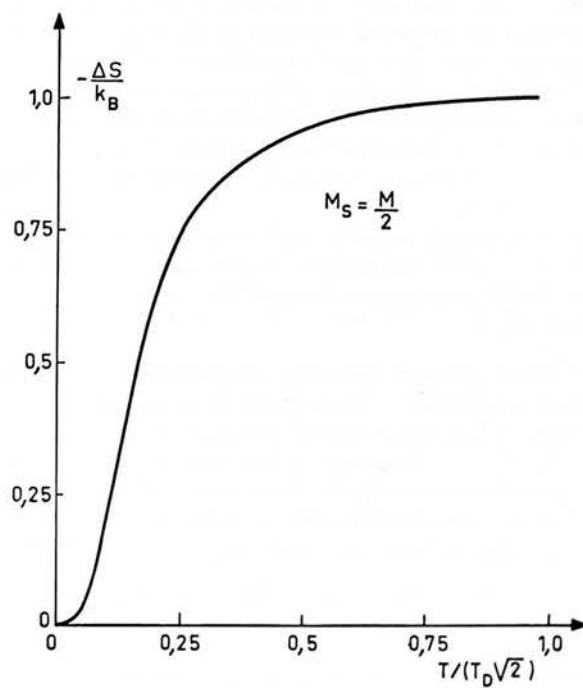


FIG. 11. — Variation de l'entropie de vibration par atome de la couche superficielle de masse  $M_S = (1/2)M$ .



b) **Variation des propriétés thermodynamiques pour une valeur générale de T.** — Nous avons calculé, à l'aide d'un ordinateur, la variation de la chaleur spécifique en fonction de T. On peut faire les intégrations sur  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  en intégrant sur un huitième de la zone de Brillouin à deux dimensions (fig. 7). De cette façon l'intégrale :

$\int d\varphi_x d\varphi_y \gamma_{\lambda}(\varphi_x, \varphi_y, E)$  peut être calculée à E fixé. On peut ensuite faire l'intégration sur E numériquement.

La variation de la chaleur spécifique a été calculée en fonction de T pour les deux cas  $M_s = M/2$  et  $M_s = 2M$ . Ces résultats sont donnés par les figures 8 et 9. Le résultat pour la variation d'entropie  $\Delta S$  est montré par les figures 10 et 11.

Les figures 8-11 montrent la variation des quantités thermodynamiques quand la masse des atomes de surface passe de la valeur M à  $(1/2)M$  ou  $2M$ . Si on veut le résultat global du changement de S et de  $C_v$ , dû à l'adsorption d'une couche d'atomes de masse  $M_s$ , on doit ajouter aux valeurs données par les figures la valeur de S et de  $C_v$  pour un atome de volume. Le résultat total dû à la surface libre et au changement de la masse des atomes de surface de M à  $M_s$  s'obtient en additionnant les valeurs obtenues ici sur les figures 8-11 à ceux donnés par les figures 1 et 2.

Le signe des effets montrés par les figures 8-11 peut être compris en notant que quand la masse des atomes de surface décroît, les fréquences de vibration croissent. Ceci a pour effet de diminuer la chaleur spécifique, comme on peut le voir sur la figure 9. Aussi longtemps que le nombre total des atomes de surface reste fixe quand  $T \gg T_D$ ,  $\Delta C_v \rightarrow 0$ , puisque dans ce cas la chaleur spécifique tend vers la chaleur classique proportionnelle au nombre des atomes. Ainsi la forme générale des résultats des figures 8-11 peut être comprise intuitivement.

Il nous semble possible d'observer le genre de variations de S et de  $C_v$ , reporté ici par des études expérimentales de cristaux sur lesquels de légers gaz auraient été adsorbés.

c) **Développement de haute température des fonctions thermodynamiques.** — Nous allons maintenant examiner un développement de haute température de la chaleur spécifique et de l'entropie associées à la couche adsorbée précédemment décrite. Nous pouvons ainsi comparer ces développements avec les résultats exacts obtenus ci-dessus, dans les deux cas

$$M_s = 2M \quad \text{et} \quad M_s = (1/2)M.$$

Cette comparaison donne une estimation du domaine de validité du développement de haute température. Ces

résultats sont donnés pour des surfaces (001) des réseaux c. f. c. et c. c. ainsi que pour le réseau cubique simple.

La méthode de calcul a été décrite dans le paragraphe I.2.2. Remarquons tout d'abord que dans ce calcul le nombre d'atomes reste constant et que les  $K_n$  définis par l'expression (1.17) sont tous nuls, parce qu'il ne s'agit que d'une couche de défauts de masse.

Le résultat de ce calcul très simple peut être mis sous la forme suivante :

$$\Delta S/k_B = \frac{3}{2} \log(1 + \alpha) - c \left( \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right) \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 + 0 \left( \frac{T_D}{T} \right)^4 \quad (3.12)$$

La constante c prend les valeurs suivantes :

$$c = \begin{cases} \frac{5}{96} & \text{pour le cubique simple} \\ \frac{1}{32} & \text{pour le cubique centré} \\ \frac{1}{16} & \text{pour le cubique face centrée.} \end{cases}$$

La variation de la chaleur spécifique est donnée par :

$$\Delta C_v = T \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_v$$

soit

$$\Delta C_v = 2c \left( \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right) \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \quad (3.13)$$

La comparaison du résultat pour  $\Delta S$  avec les résultats numériques de la figure 10 pour le cas  $M_s = 2M$  et avec ceux de la figure 11 pour  $M_s = (1/2)M$  montre que le résultat (3.12) est juste à 3 p. 100 près pour  $T = T_D$  et à 15 p. 100 pour  $T = (T_D/2)$ .

À  $T = (T_D/2)$ , le terme d'ordre  $T^{-2}$  donne une contribution d'environ 25 p. 100 à  $\Delta S$ . Ces résultats indiquent, comme on l'a noté précédemment, que le modèle d'Einstein (dans lequel on associe à chaque site atomique un oscillateur de fréquence proportionnelle à  $M^{-1/2}$ ) donne une bonne estimation pour  $\Delta S$ , pour des températures comparables à  $T_D$ .

Il est clair que le développement de haute température utilisé dans ce paragraphe peut être appliqué à des modèles plus réalistes. Cependant nous pensons que les résultats ci-dessus donnent déjà une bonne estimation d'ordre de grandeur pour  $\Delta S$  et  $\Delta C_v$ . Quand les résultats expérimentaux seront plus nombreux, alors des modèles plus réalistes pourront donner une information utile pour une meilleure compréhension de la nature de la couche adsorbée.

### 3. Fréquences localisées dues à une couche d'atomes adsorbés sur des cristaux cubiques centrés [64]

**1. Introduction.** — Nous calculons ici les fréquences liées à une couche d'atomes adsorbés sur une surface (001) d'un cristal cubique centré. Ici aussi nous gardons l'hypothèse simplificatrice précédente, à savoir que les atomes adsorbés ne diffèrent qu'en masse des atomes du cristal. Nous croyons que cette hypothèse permet de donner un aperçu qualitatif des modes localisés liés à l'adsorption. Elle a aussi l'avantage de permettre aux calculs de rester analytiques.

Pour décrire le cristal nous utilisons le modèle de Clark *et al.* [55]. Une application numérique est faite pour le cas de l'hydrogène adsorbé sur du fer.

**2. Exposé de la méthode.** — Commençons par considérer un cristal semi-infini c. c. limité par une surface libre (001).  $\underline{\underline{D}}^s$  représente ici aussi la matrice dynamique de ce cristal. Puis nous simulons une couche d'atomes adsorbés en changeant la masse des atomes de la couche superficielle. Nous supposons que la structure atomique de la couche superficielle est la même que celle d'un plan (001) du cristal.  $\underline{\underline{V}}^A$  représente ici aussi la perturbation produite dans  $\underline{\underline{D}}^s$  par l'opération de changement de masse de la couche superficielle.  $\underline{\underline{D}}$  représentant la matrice dynamique du cristal ainsi obtenu est donnée par :

$$\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{D}}^s + \underline{\underline{V}}^A$$

L'équation (1.8) devient ici :

$$1 + \omega^2(M_s - M)G^s(\varphi_x, \varphi_y; \sigma; n, n) = 0 (\sigma = x, y, z) \quad (3.14)$$

où l'entier  $n$  définit la position de la couche de défauts de masse par comparaison à la surface (001). Ici nous nous intéresserons au cas où la couche de défauts de masse est la couche superficielle ( $n = 1$ ).

Écrivons la fonction de Green intervenant dans l'éq. (3.14) sous la forme suivante où pour simplifier, nous n'avons plus écrit la dépendance en  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  :

$$G^s(\sigma; n, n) = [(\omega^2 \underline{\underline{M}} \underline{\underline{I}} - \underline{\underline{D}}^s)^{-1}]_{n,n} \quad (3.15)$$

Pour un cristal mono-atomique, nous avons la relation suivante :

$$M\omega^2 G^s(\sigma; n, n) = [(I - \omega^{-2} M^{-1} \underline{\underline{D}}^s)^{-1}]_{n,n} \quad (3.16)$$

Nous pouvons utiliser ici le même type de développement qu'Askhin [45] dans son étude d'une seule impureté de masse au voisinage de la surface :

$$M\omega^2 G^s(\sigma; n, n) = [1 - D_\sigma(n)]^{-1} \quad (3.17)$$

où

$$D_\sigma(n) = \sum_{p=1}^{\infty} a_p(\sigma, n) \omega^{-2p} \quad (3.18)$$

Les deux premiers coefficients de l'éq. (3.18) sont donnés par :

$$a_1(\sigma, n) = M^{-1} [\underline{\underline{D}}^s]_{nn\sigma\sigma} \quad (3.19)$$

$$a_2(\sigma, n) = M^{-2} \sum_{\substack{n', n'' \neq n \\ \sigma', \sigma'' \neq \sigma}} [\underline{\underline{D}}^s]_{nn'\sigma\sigma'} [\underline{\underline{D}}^s]_{n''\sigma''\sigma} \quad (3.20)$$

Les autres coefficients du développement (3.18) sont définis de la même manière. Posons

$$\lambda = M_s/M$$

L'équation (3.14) avec l'équation (3.17) donne pour le calcul des modes localisés, l'expression suivante :

$$[\omega(\sigma, n)]^2 = \frac{a_1(\sigma, n)}{\lambda} + \frac{a_2(\sigma, n)}{a_1(\sigma, n)} + 0(\lambda) \quad (3.21)$$

La condition de validité de ce résultat est :

$$\left[ \frac{\omega(\sigma, n)}{\omega_n(\varphi_x, \varphi_y)} \right]^2 \gg 1$$

où  $\omega_n(\varphi_x, \varphi_y)$  est le sommet de la bande de fréquences de volume à  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  donnés.

Dans le cas d'une seule impureté de masse, Askhin [45] a obtenu le même type de résultat. La différence vient du fait que nous avons une symétrie de translation parallèle à la surface.

**3. Applications.** — Calculons maintenant les éléments de matrice de  $\underline{\underline{D}}^s$  intervenant dans (3.19) et (3.20). Nous allons d'abord le faire pour un cristal cubique simple, car dans ce cas nous avons déjà obtenu le résultat exact (3.7), et ensuite pour le modèle de Clark *et al.* [55]. Dans le dernier cas une application numérique sera faite pour le cas de l'hydrogène adsorbé sur du fer.

La façon la plus simple d'obtenir les éléments de matrice de  $\underline{\underline{D}}^s$  est d'écrire les équations du mouvement en utilisant la symétrie du problème. Pour cela écrivons le vecteur déplacement :

$$(\underline{\underline{u}}, \underline{\underline{v}}, \underline{\underline{w}}) = (u_n, v_n, w_n) e^{i(l\varphi_x - m\varphi_y)} \quad (3.23)$$

a) **Modèle de Montroll-Potts du cubique simple.** — Les équations du mouvement des atomes de la première ( $n = 1$ ) et de la seconde ( $n = 2$ ) couche superficielle

cielle peuvent être écrites en utilisant l'équation (3.23) sous la forme :

$$-2\beta(\cos \varphi_x + \cos \varphi_y - 2)u_1 - \beta(u_2 - u_1) - \omega^2 M u_1 = 0 \quad (3.24 a)$$

$$-\beta[2(\cos \varphi_x + \cos \varphi_y)u_2 + u_3 - 5u_2] - \beta(u_1 - u_2) - \omega^2 M u_2 = 0 \quad (3.24 b)$$

Dans le modèle de Montroll-Potts, toutes les fréquences sont trois fois dégénérées car les équations du mouvement sont les mêmes pour chaque direction de déplacement. A partir des équations (3.24) on trouve facilement :

$$a_1(\sigma, 1) = \frac{\beta}{M} (2X - 1) \quad \sigma = x, y \text{ ou } z$$

$$a_2(\sigma, 1) = (\beta/M)^2$$

X a été défini par l'expression (2.5).

En portant ces résultats dans l'équ. (3.24), nous obtenons :

$$[\omega(\sigma, 1)]^2 = \frac{\beta}{M} \left( \frac{2X - 1}{\lambda} + \frac{\lambda}{2X - 1} + 0(\lambda) \right) \sigma = x, y \text{ ou } z \quad (3.24)$$

pour

$$M_s \ll M \frac{2X - 1}{2X + 1}$$

Nous avons trouvé ainsi les deux premiers termes du terme du développement en puissance de  $\lambda$  du résultat exact (3.7) dans le cas où :

$$\frac{M}{2\beta} [\omega(\sigma, 1)]^2 > -\frac{1}{\alpha}$$

avec

$$\alpha = \frac{M_s - M}{M}$$

*b) Modèle de Clark et al. [55] du cubique centré.* — En prenant un vecteur de déplacement ayant  $u, v$  et  $w$  comme composantes dans les directions  $x, y$  et  $z$  respectivement, l'équation du mouvement dans la direction  $x$  de l'atome  $(l, m, n)$  est dans le modèle de Clark *et al.* [55] :

$$-M\omega^2 u_{l,m,n} = -u_{l,m,n} [8\delta + 2\rho + 20\gamma] + (\rho + 4\gamma)[u_{l+2,m,n} + u_{l-2,m,n}] - \gamma[u_{l,m+2,n} + u_{l,m-2,n} + u_{l,m,n+2} + u_{l,m,n-2}] + U(\delta + 2\gamma) + (V + W)(\delta - \gamma) \quad (3.25)$$

où  $\delta$  et  $\rho$  sont respectivement les constantes de force entre premiers et seconds voisins ;  $\gamma$  étant la constante de force non centrale et :

$$U = (u_{l+1,m+1,n+1} + u_{l+1,m+1,n-1} + u_{l+1,m-1,n+1} + u_{l+1,m-1,n-1} + u_{l-1,m+1,n+1} + u_{l-1,m+1,n-1} + u_{l-1,m-1,n+1} + u_{l-1,m-1,n-1})$$

$$V = (v_{l+1,m+1,n+1} + v_{l+1,m+1,n-1} + v_{l+1,m-1,n+1} + v_{l+1,m-1,n-1} + v_{l-1,m+1,n+1} + v_{l-1,m+1,n-1} + v_{l-1,m-1,n+1} + v_{l-1,m-1,n-1}) \quad (3.26)$$

$$W = (w_{l+1,m+1,n+1} - w_{l+1,m+1,n-1} + w_{l+1,m-1,n+1} - w_{l+1,m-1,n-1} - w_{l-1,m+1,n+1} + w_{l-1,m+1,n-1} - w_{l-1,m-1,n+1} - w_{l-1,m-1,n-1})$$

Les équations du mouvement dans les directions  $y$  et  $z$  de l'atome  $l, m, n$  s'obtiennent à partir de l'équ. (3.25) par permutation circulaire de  $u, v$  et  $w$  et des accroissements de leurs indices  $l, m, n$ .

En utilisant la symétrie de translation le long de la surface (éq. 3.23), les équations du mouvement peuvent être écrites à l'intérieur du cristal sous la forme :

$$[8\delta + 2\rho + 20\gamma - 2(\rho + 4\gamma) \cos 2\varphi_x + 2\gamma \cos 2\varphi_y] u_n + \gamma(u_{n+2} + u_{n-2}) + U_0(u_{n+1} + u_{n-1}) + V_0(v_{n+1} + v_{n-1}) + W_0(w_{n+1} - w_{n-1}) - M\omega^2 u_n = 0 \quad (3.27)$$

$$(8\delta + 2\rho + 20\gamma)v_n - 2(\rho + 4\gamma) \cos 2\varphi_y v_n + 2\gamma \cos 2\varphi_x v_n + \gamma(v_{n+2} + v_{n-2} - 2) + U_0(v_{n+1} + v_{n-1}) + V_0(u_{n+1} + u_{n-1}) + P_0(w_{n+1} - w_{n-1}) - M\omega^2 v_n = 0 \quad (3.27 a)$$

$$(8\delta + 2\rho + 20\gamma)w_n - (\rho + 4\gamma)(w_{n+1} + w_{n-1}) + 2\gamma(\cos 2\varphi_x + \cos 2\varphi_y)w_n + U_0(w_{n+1} + w_{n-1}) + W_0(u_{n+1} - u_{n-1}) + P_0(v_{n+1} - v_{n-1}) - M\omega^2 w_n = 0 \quad (3.27 b)$$

où

$$U_0 = -4(\delta + 2\gamma) \cos \varphi_x \cos \varphi_y$$

$$V_0 = -4(\gamma - \delta) \sin \varphi_x \sin \varphi_y$$

$$W_0 = -4i(\delta - \gamma) \sin \varphi_x \cos \varphi_y$$

$$P_0 = -4i(\alpha - \gamma) \cos \varphi_x \sin \varphi_y.$$

Supposons que la surface libre correspond à  $n = 1$  et que le cristal semi-infini se trouve dans la région  $n \geq 1$ . Les équations du mouvement (3.27) sont différentes pour  $n = 1$  et  $n = 2$ . On peut ensuite trouver la forme explicite de  $V^\lambda$ . De la même manière que précédemment ici trois bandes d'états localisés en surface sont donnés par l'équation (3.21) où il suffit de porter :

$$a_1(x, 1) = M^{-1}[4\delta + 2\rho + 13\gamma - 2(\rho + 4\gamma) \cos 2\varphi_x + 2\gamma \cos 2\varphi_y]$$

$$a_2(x, 1) = 16M^{-2}(\delta - \gamma)^2 \sin^2 \varphi_x$$

$$a_1(y, 1) = M^{-1}[4\delta + 2\rho + 13\gamma - 2(\rho + 4\gamma) \cos 2\varphi_y + 2\gamma \cos \varphi_x]$$

$$a_2(y, 1) = 16M^{-2}(\delta - \gamma)^2 \sin^2 \varphi_y$$

$$a_1(z, 1) = M^{-1}[4\delta + \rho + 8(\gamma + 2\gamma) (\cos 2\varphi_x + \cos 2\varphi_y)]$$

$$a_2(z, 1) = 16M^{-2}(\delta - \gamma)^2 (\sin^2 \varphi_x \cos^2 \varphi_y + \sin^2 \varphi_y \cos^2 \varphi_x)$$

*c) Application au cas H sur Fe.* — Nous avons fait une application numérique dans le cas de l'hydrogène ( $M_s = 1$ ) adsorbé sur le fer ( $\alpha(M = 55,85)$ ). Le paramètre cristallin est  $a = 2,8665 \text{ \AA}$  pour le fer.

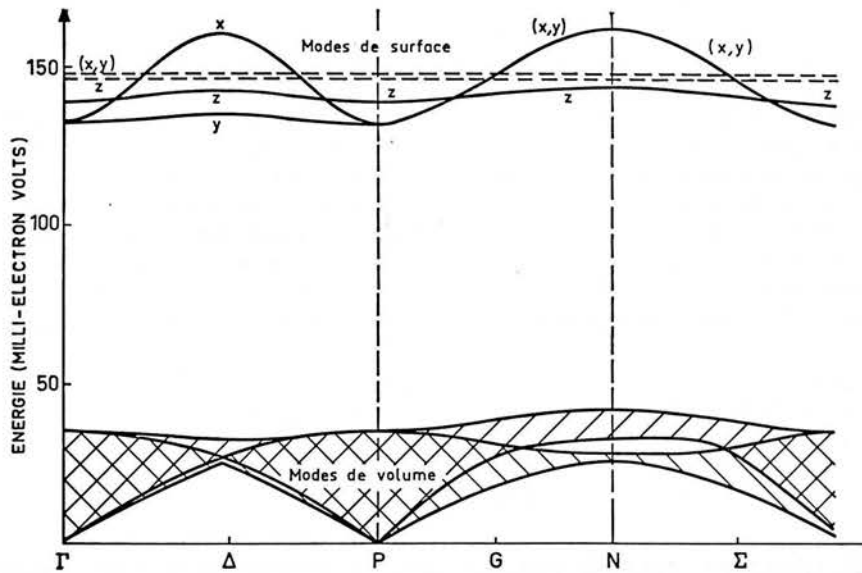


FIG. 12. — Spectre de vibration d'un cristal de fer  $\alpha$  en présence d'une couche (001) d'hydrogène adsorbé.

La figure 13 b donne les directions de propagation utilisées sur la figure 12. Les lignes en pointillé donnent les modes localisés dû à un seul atome d'hydrogène adsorbé dans une lacune superficielle d'une surface (001) propre de Fe [64].

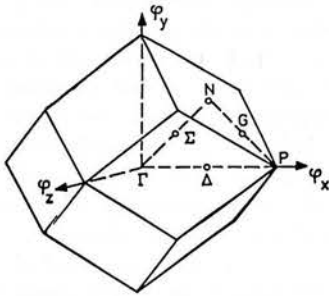


FIG. 13 a. — Zone de Brillouin des réseaux c. c.

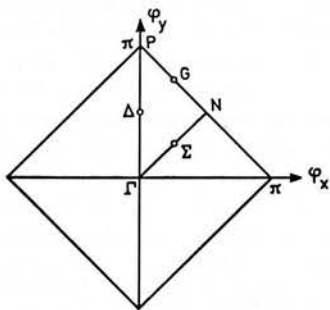


FIG. 13 b. — Zone de Brillouin à deux dimensions associée à une surface (001) d'un réseau c. c.

Les constantes de force se déduisent des constantes élastiques [55] :

$$\delta = \frac{a}{8} (3C_{44} + C_{12})$$

$$\rho = \frac{a}{8} (4C_{11} - 9C_{44} + 3C_{12})$$

$$\gamma = \frac{a}{8} (C_{44} - C_{12})$$

Nous avons utilisé aussi les constantes de force données par Law [voir 55] pour le fer à 16° C

$$C_{11} = 2,332 \times 10^{12} \text{ dyne-cm}^{-2}$$

$$C_{12} = 1,355 \times 10^{12} \text{ dyne-cm}^{-2}$$

$$C_{44} = 1,180 \times 10^{12} \text{ dyne-cm}^{-2}$$

La figure 12 donne les énergies des modes localisés obtenus ici pour différentes valeurs de  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  se trouvant à l'intérieur de la zone de Brillouin à deux dimensions de la figure 13. Cette figure donne aussi les fréquences de volume  $\omega(\varphi_z)$  à  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  fixés et pour

$$-\pi < \varphi_z < +\pi.$$

Dans le cas un peu extrême de l'hydrogène adsorbé sur le fer, nous avons trouvé ainsi trois bandes de modes localisés de surface à des énergies environ cinq fois plus fortes que l'énergie correspondant au sommet de la bande des ondes de volume.

#### 4. Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre, l'influence d'une couche d'atomes adsorbés sur les propriétés de vibration d'un cristal. Nous avons ainsi obtenu des modes localisés et des résonances de surface. Nous avons également calculé les variations des fonctions thermodynamiques. Cette étude, étant donné la simplicité des modèles utilisés est, nous semble-t-il, davantage qualitative que quantitative. Nous décrivons l'allure des

phénomènes et donnons des ordres de grandeur. Des calculs plus précis ne semblent pas être justifiés dans l'immédiat étant donné l'état actuel des travaux expérimentaux. Signalons encore qu'il est facile d'obtenir par la méthode des moments, l'ordre de grandeur pour l'entropie de défauts superficiels tels que marches, adlacunes, adatoms. Ceci a déjà été signalé dans la référence [67] et est donné dans l'appendice B.

### CHAPITRE IV

## EFFET DE CHAMPS MAGNÉTIQUES DE SURFACE SUR LES PROPRIÉTÉS D'UN CRISTAL FERROMAGNÉTIQUE [65]

### 1. Introduction

Il y a eu récemment un certain nombre d'investigations théoriques des effets de surface sur les degrés de liberté de corps ferromagnétiques et antiferromagnétiques. On trouve, en particulier que des ondes de spin superficielles apparaissent dans le spectre d'excitation de ces matériaux dans certaines conditions [6-9] [12] [59]. Dans la région des basses températures, où la théorie des ondes de spin est justifiée la valeur de la déviation des spins par rapport à leur direction principale, ainsi que la chaleur spécifique de surface des corps ferromagnétiques [10] et antiferromagnétiques [12] ont été étudiés théoriquement. Dans le modèle d'Heisenberg, le terme de la chaleur spécifique superficielle varie linéairement avec la température [10] à basses températures. De récentes mesures [60] de la chaleur spécifique de petites particules de Y I G montrent l'existence d'un terme en  $T$  dans la chaleur spécifique. Il a été suggéré [60] que ce terme correspondrait à la contribution superficielle, bien que l'ordre de grandeur de ce terme soit plus grand que celui donné par la théorie [10].

L'effet sur les magnons de surface de champs magnétiques superficiels et de la variation des intégrales d'échange près de la surface a été examiné [6-9] [12] [59]. Les calculs de chaleur spécifique et de la valeur moyenne de la déviation des spins ont été faits sans tenir compte du champ magnétique de surface et en supposant les intégrales d'échange non perturbés en surface. Bien qu'il apparaisse possible de faire des cristaux avec des surfaces presque parfaites [61], il est cependant clair que des cristaux ayant des surfaces aussi parfaites

que dans les modèles théoriques n'existent pas. Il paraît donc nécessaire d'examiner l'influence d'imperfections de surface sur les propriétés thermodynamiques.

Dans ce chapitre nous allons explorer l'effet d'un champ magnétique de surface sur la chaleur spécifique de basse température et sur la valeur moyenne de la déviation des spins d'un ferromagnétique. Nous portons notre attention sur l'effet d'un champ magnétique de surface parce que ce champ peut varier sur une large gamme de valeurs, dépendant de la nature de la surface et des propriétés magnétiques des ions qui le portent. Si l'on a un cristal semi-infini parfait, avec une couche superficielle ayant la même structure atomique et le même paramètre cristallin qu'un même plan cristallographique de volume, alors le champ cristallin sur un site de la couche superficielle aura une symétrie plus faible que sur un site intérieur. Ce fait, combiné avec l'existence du couplage spin-orbite peut produire des champs de surface [62]. Si l'ion magnétique est un ion S, on peut supposer que la contribution du couplage spin-orbite ne donnera qu'une faible contribution au champ de surface ; mais s'il y a dégénérescence orbitale on peut attendre de forts champs de surface même sur une surface cristallographiquement parfaite. Des couches d'oxyde, bien ordonnées du point de vue magnétique peuvent aussi se créer. L'effet d'une telle couche sur le matériau étudié peut être phénoménologiquement représenté en introduisant un champ de surface.

Le paragraphe précédent montre qu'il peut exister des champs de surface pouvant varier en ordre de grandeur sur une large échelle. Puisqu'un champ de surface

peut influencer fortement le mouvement des spins en surface, il est clair que la contribution superficielle des magnons à la chaleur spécifique peut être modifiée de façon importante. Nous allons examiner cet effet pour une large gamme de valeurs de champ de surface.

Dans la partie IV.2 nous présentons un calcul simple donnant la chaleur spécifique et la valeur moyenne de la déviation des spins dans les deux cas limites où le champ de surface est nul et infini. Nous discutons éga-

## 2. Considérations élémentaires

Dans cette partie de notre étude, nous considérons un système cubique simple de spins avec des interactions d'échange entre premiers voisins. Ce système forme un film mince d'épaisseur  $t$ , limité par deux surfaces (100).

**1. Rappels.** — Rappelons d'abord rapidement quelques caractéristiques de modèle d'Heisenberg décrit par Mills et Maradudin [10]. Il a été montré par Wallis *et al.* [7] que si l'on considère un réseau cubique simple semi-infini de spins avec une surface libre (100), et avec des interactions  $J_1$  et  $J_2$  respectivement entre premiers et seconds voisins, alors on obtient des ondes de spin de surface. Ces magnons de surface n'existent, dans ce cas particulier que si  $J_2 \neq 0$ ,  $J_1$  et  $J_2$  gardent la même valeur en surface qu'en volume. Dans ce cas, Mills et Maradudin [10] [11] calculèrent la chaleur spécifique de surface et la déviation de spin. L'algèbre impliquée par cette étude est assez importante. L'influence de  $J_2$  sur ces résultats n'apparaît que dans la combinaison ( $J_1 + 4J_2$ ). Ainsi, qualitativement les résultats pour les fonctions thermodynamiques restent les mêmes, qu'il existe des ondes de spin ( $J_2 \neq 0$ ) ou qu'il n'en existe pas ( $J_2 = 0$ ).

Commençons à examiner les propriétés d'un ferromagnétique cubique simple ayant la forme d'un film d'épaisseur  $t$  avec des surfaces (100) et fait de  $n$  couches atomiques. Supposons qu'il y ait  $N_s$  spins dans chaque couche, ce qui fait que le nombre total des spins est

$$N = nN_s.$$

Nous sommes intéressés par les propriétés de ce film dans la limite où  $N_s \rightarrow \infty$ , à  $n$  fixé. Nous supposons également que l'hamiltonien de ce système est :

$$H_0 = -J \sum_{ij} S_i \cdot S_j \quad (4.1)$$

Prenons l'axe des  $z$  normal au film et les axes  $x-y$  dans le plan du film. Nous supposons le film placé de manière à occuper la région  $0 < z < t$  et pour être plus précis nous prendrons le nombre de couches  $n$  pair.

A partir de l'hamiltonien (4.1) il est facile d'obtenir la relation de dispersion en volume :

$$\Omega(k_x k_y k_z) = 4JS(3 - \cos k_x a - \cos k_y a - \cos k_z a) \quad (4.2)$$

lement le cas intermédiaire d'une façon qualitative. Dans le paragraphe IV.3, nous employons la méthode des fonctions de Green pour calculer une expression analytique de la chaleur spécifique en présence d'un champ de surface. Dans ces deux parties nous faisons notre étude sur la modèle d'Heisenberg d'un cubique simple avec des interactions entre les spins des premiers voisins et une surface (100).

où  $a$  est le paramètre cristallin. Si nous notons la position d'un site cristallin par le vecteur  $R = l a$ , où  $l = (l_x l_y l_z)$  est un ensemble de trois entiers, alors la fonction propre d'un magnon de volume a la forme suivante :

$$|\tilde{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tilde{l}} e^{i\tilde{k} \cdot \tilde{l} a} a^+(\tilde{l}) |0\rangle \quad (4.3)$$

où  $|0\rangle$  est l'état fondamental, et  $a^+(\tilde{l})$  l'opérateur approprié pour créer une déviation du spin situé sur le site  $\tilde{l}$ .

Dans ce modèle où  $J_2 = 0$ , il n'y a pas de magnons de surface [7], et nous n'aurons à considérer que les solutions du volume. Comme nous gardons la symétrie de translation dans les directions  $x$  et  $y$ , nous allons utiliser des fonctions de Bloch du type :

$$|k_{\parallel}\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\tilde{l}} e^{i\tilde{k}_{\parallel} \cdot \tilde{l} a} f_{\sigma}(l_z) a^+(\tilde{l}) |0\rangle \quad (4.4)$$

où  $k_{\parallel} = \hat{x}k_x + \hat{y}k_y$ . Pour la fonction  $f_{\sigma}(l_z)$ , nous prenons une combinaison linéaire des deux fonctions  $e^{-ik_z l_z a}$  et  $e^{-ik_z l_z a}$ , puisqu'elles sont solutions en volume pour la même fréquence  $\Omega(k_x, k_y, k_z)$ . Ainsi nous avons :

$$f_{\sigma}(l_z) = A e^{ik_z l_z a} + B e^{-ik_z l_z a} \quad (4.4 a)$$

où  $k_z \geq 0$ .

**2. Sans champ magnétique de surface.** — Le rapport des constantes  $A$  et  $B$ , ainsi que les valeurs possibles de  $k_z$  sont déterminés en requérant que la solution (4.4) satisfasse les équations du mouvement des spins sur les surfaces  $l_z a = 0$  et  $l_z a = t$ . Cette analyse est présentée en détail par Mills et Maradudin [10]. Pour le cas considéré ici, ils ont trouvé un résultat très simple. Les valeurs permises de  $k_z$  sont :

$$k_z = 0, \frac{\pi}{t}, \frac{2\pi}{t}, \frac{3\pi}{t}, \dots \quad (4.5)$$

Les fonctions propres normalisées peuvent s'écrire sous la forme :

$$f(l_z) = \left(\frac{2}{n}\right)^{1/2} \left[ \cos k_z a \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4.5 a)$$

si l'on a un nombre  $n$  pair de plans atomiques entre  $a l_z = 0$  et  $a l_z = a(n - 1)$ . Les fonctions d'onde correspondant à  $n = 0, 1$  et  $2$  sont données par la figure 14.

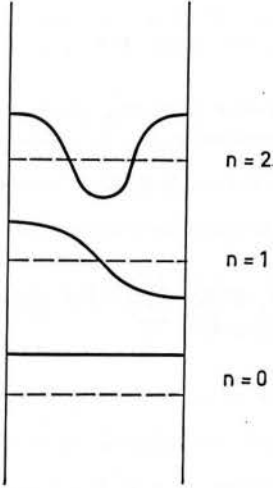


FIG. 14. — Variation de la déviation de spin avec la distance aux surfaces du film pour les tout premiers modes, sans champ de surface.

Comme les fréquences propres du film sont données par l'équation (4.2), pour les valeurs de  $k_z$  données par l'équation (4.5), nous pouvons écrire une expression exacte pour l'énergie interne du film, dans le contexte de la théorie des magnons.

$$U = \frac{\Lambda_0}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_y \sum_{n=0}^{\infty} \Omega \left( k_x k_y \frac{n\pi}{t} \right) n \left( \Omega \left( k_x k_y \frac{n\pi}{t} \right) \right) \quad (4.6)$$

Dans cette expression :

$$n(\Omega) = [\exp(\Omega/k_B T) - 1]^{-1}$$

est le facteur d'occupation de Bose-Einstein et  $\Lambda_0$  est l'aire d'une surface du film.

Considérons ensuite le cas où l'épaisseur  $t$  du film est suffisamment grande à  $k_x$  et  $k_y$  fixés, pour que l'intervalle d'énergie entre deux modes soit petit comparé à  $k_B T$ . Nous pouvons alors remplacer la somme sur l'indice  $n$  par une intégrale, dans l'équation (4.6). Bien entendu, en faisant cela nous allons retrouver l'expression bien connue de l'énergie interne du cristal due aux magnons. Nous allons remplacer la somme par une intégrale, mais en retenant le premier terme correctif dans la formule [63] (quand  $f(\infty) = 0$ ) :

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} dn f(n) + \frac{1}{2} f(0) + \dots$$

En notant que  $\Omega(k_x k_y k_z)$  est une fonction paire de  $k_z$ , nous obtenons :

$$U = \frac{\Lambda_0 t}{(2\pi)^3} \int d^3 k \Omega(k) n(\Omega(k)) + \frac{1}{2} \frac{\Lambda_0}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_y \Omega(k_x k_y, 0) n(\Omega(k_x k_y 0)) \quad (4.7)$$

Le premier terme de l'équation (4.7) peut être reconnu comme étant la contribution bien connue à l'énergie interne d'un cristal de volume  $V = \Lambda_0 t$ . Le second terme est une correction proportionnelle à l'aire de la surface du film. Remarquons que l'équation (4.7) ne contient que la première correction proportionnelle à l'aire des surfaces. Dans la limite des très basses températures, où l'intervalle d'énergie entre les modes, à  $k_x$  et  $k_y$  fixé, est important, l'énergie interne ne peut être écrite simplement comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.

A la limite des grandes longueurs d'onde :

$$\Omega(k) = Dk^2, \quad \text{ou} \quad D = 2SJa^2$$

et les limites supérieures de l'intégration dans l'équation (4.7) peuvent être remplacées par l'infini. Finalement on obtient pour la chaleur spécifique :

$$C(T) = k_B \left\{ V \frac{15}{32\pi^{3/2}} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{3/2} + S_0 \frac{\zeta(2)}{8} \left(\frac{k_B T}{D}\right) \right\} \quad (4.8)$$

où  $S_0 = 2\Lambda_0$  est l'aire totale des surfaces (100) du film. Le premier terme de l'équation (4.8) est le terme bien connu en  $VT^{3/2}$ , le second terme est la contribution superficielle en  $S_0 T$ . Si l'on compare le coefficient du terme de surface donné par l'équation (4.8) avec le résultat obtenu par Mills et Maradudin [10] dans le cas  $J_2 = 0$ , on trouve que notre résultat est deux fois plus petit que le leur. Ceci est dû à ce que la chaleur spécifique de surface a été surestimée dans la référence [10] parce qu'une contribution négative a été omise [11].

Faisons quelques commentaires sur le domaine de validité de l'approximation faite en écrivant l'équation (4.6) sous la forme (4.7). Si l'on examine la plus importante contribution au membre de droite de l'équation (4.6), on doit avoir la distance  $\Delta\Omega$ , entre les modes adjacents à  $k_x$  et  $k_y$  fixés, faible comparée à  $k_B T$ . A  $k_x$  et  $k_y$  fixés, la distance entre les modes adjacents est donnée par :

$$\Delta\Omega = 2Dk_z \Delta k_z = \frac{2\pi D}{t} k_z$$

Les valeurs les plus importantes de  $k_z$  sont celles pour lesquelles  $Dk_z^2 \cong k_B T$ . Si nous demandons à  $\Delta\Omega$  d'être petit comparé à  $k_B T$  pour ces valeurs de  $k_z$ , nous trou-

vons que l'équation (4.7) représente bien l'équation (4.6) quand :

$$t > 2\pi \left( \frac{D}{k_B T} \right)^{1/2}$$

Ce critère signifie que l'épaisseur du film doit être grande par rapport à la longueur d'onde de l'onde de spin d'énergie  $k_B T$ . Ceci signifie que l'expression (4.8) représente bien la chaleur spécifique seulement quand le terme de surface représente une petite correction au terme de volume. Ceci s'applique également au cas des phonons précédemment étudié.

Nous calculons ensuite la valeur moyenne de la déviation des spins près de la surface  $l_z = 0$ . Ceci peut être rapidement fait en employant la fonction d'onde de l'équation (4.5 a). Si :

$$\Delta l_z = S - \langle S(l_z) \rangle$$

est la déviation des spins dans le plan  $l_z$ , nous avons (avec  $N = nN_s$ ) nombre total des spins du film.

$$\Delta(l_z) = \frac{2}{N} \frac{A_0}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_y \sum_{n=0}^{\infty} \cos^2 \left[ n\pi \frac{a}{t} \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \right] n \left( \Omega \left( k_x k_y \frac{\pi}{t} \right) \right)$$

Cette expression donne facilement  $\Delta(l_z)$  près de la surface d'un film semi-infini en prenant la limite  $t \rightarrow \infty$  et en remplaçant la somme sur  $n$  par une intégrale. On a ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta(l_z) &= \frac{2}{N} \frac{A_0 t}{\pi (2\pi)^2} \int dk_x dk_y \int_0^{\infty} dk_z \cos^2 \left[ k_z a \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \right] n(\Omega(k_x k_y k_z)) \\ &= \frac{2a^3}{(2\pi)^3} \int d^3k \cos^2 \left[ k_z a \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \right] n(\Omega(k)) \end{aligned} \quad (4.9)$$

En transformant le terme en  $\cos^2 x$  de l'expression (4.9) on pourra l'écrire sous la forme :

$$\Delta(l_z) = \Delta(\infty) + \delta\Delta(l_z)$$

où  $\Delta(\infty)$  est l'expression de  $\Delta(l_z)$  à l'intérieur d'un cristal infini et

$$\delta\Delta(l_z) = \frac{a^3}{(2\pi)^3} \int d^3k \cos [k_z a (2l_z + 1)] n(\Omega(k)) \quad (4.10)$$

L'expression a été obtenue dans la référence [10], avec la seule différence que là il était tenu compte des interactions avec seconds voisins  $J_2$  et que le calcul était assez long.

Rappelons rapidement deux propriétés du résultat pour  $\delta\Delta(l_z)$ . A la limite des basses températures, où les longueurs d'onde des magnons sont longues comparées au paramètre cristallin, on voit facilement que :

$$\delta\Delta(0) = \Delta(\infty)$$

c'est-à-dire que  $\Delta(l_z)$  en surface est exactement le double

de  $\Delta(\infty)$ . Pour une valeur quelconque de  $l_z$ , l'intégrale de l'équation (4.10) peut être calculée [10]. On trouve :

$$\delta\Delta(l_z) = \frac{1}{4\pi n_0 \alpha_0} \left\{ 1 + 2 \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left( -n_0 \left( \frac{m\pi}{\alpha_0} \right)^{1/2} \right) \cos \left( n_0 \left( \frac{m\pi}{\alpha_0} \right)^{1/2} \right) \right\}$$

où

$$n_0 = (2l_z + 1) \quad \text{et} \quad \alpha_0 = D/k_B T$$

**3. Avec un champ magnétique de surface infini.** — La discussion précédente s'applique à des cristaux pour lesquels le champ de surface est nul. Intéressons-nous maintenant au cas opposé où le champ de surface est infini. Dans ce cas le champ infini impose les conditions aux limites :

$$S^{(+)}(0) = S^{(+)}(t) \equiv 0$$

et les fonctions d'onde de spin s'écrivent immédiatement sous la forme

$$|k_{\parallel n}\rangle = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\tilde{l}} e^{ik_{\parallel} \tilde{l} a} \sin \left[ \frac{n\pi}{t} l_z \right] a^{+}(\tilde{l}) |0\rangle$$

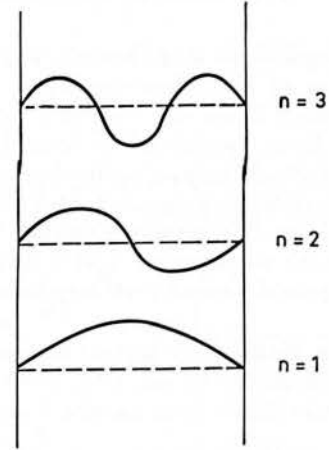


FIG. 15. — Variation de la déviation de spin avec la distance aux surfaces du film pour les tout premiers modes, avec un champ de surface infini.

où  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Les modes de bas indices  $n$  sont donnés par la figure 15. On a des modes caractérisés par la quantité  $k_z = (n\pi/t)$ . Pour chaque valeur de  $k_x$  et  $k_y$ , les valeurs pour  $k_z$  sont précisément les mêmes que dans le cas où le champ de surface était nul, sauf pour le mode  $k_z \equiv 0$  qui manque. Cette remarque nous permet de calculer facilement l'énergie interne. Nous avons :

$$U = \frac{A_0}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_y \sum_{n=1}^{\infty} \Omega \left( k_x k_y \frac{n\pi}{t} \right) n \left( \Omega \left( k_x k_y \frac{n\pi}{t} \right) \right)$$



soit

$$U = \frac{\Lambda_0}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_y \sum_{n=0}^{\infty} \Omega\left(k_x k_y \frac{n\pi}{l}\right) n \left( \Omega\left(k_x k_y \frac{n\pi}{l}\right) \right) - \frac{\Lambda_0}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_y \Omega(k_x k_y 0) n(\Omega(k_x k_y 0)) \quad (4.11)$$

En comparant avec l'équation (4.7), on obtient :

$$U = U_v + U_s - 2U_s$$

soit

$$U = U_v - U_s \quad (4.12)$$

où  $U_v$  est le terme de volume et  $U_s$  le terme de surface pour un champ superficiel nul. Ainsi quand le champ de surface est infini, l'expression de basse température de la chaleur spécifique est :

$$C_v(T) = k_B \left\{ V \frac{15}{32\pi^{3/2}} \zeta(5/2) \left( \frac{k_B T}{D} \right)^{3/2} - S_0 \frac{\zeta(2)}{8\pi} \left( \frac{k_B T}{D} \right) \right\} \quad (4.13)$$

Puisque les spins sont gelés en surface par le champ magnétique, la chaleur spécifique totale est diminuée.

### 3. Chaleur spécifique en présence d'un champ magnétique de surface

Dans cette partie de notre travail, nous considérons la modification de la chaleur spécifique due à la présence de surfaces libres sur lesquelles agit un champ magnétique. Nous employons un cristal ferromagnétique cubique simple infini à partir duquel nous créons deux surfaces (100) en coupant toutes les interactions entre deux plans (100) premiers voisins. La démarche faite ici pour les magnons est tout à fait semblable à celle utilisée précédemment pour les phonons.

**1. Modèle étudié.** — L'état fondamental ferromagnétique est dénoté ici par  $|0\rangle$ . L'état comportant une seule déviation de spin au site  $l$  sera noté par :

$$|l\rangle = a^+(l) |0\rangle = \frac{S^{(-)}(l)}{\sqrt{2S}} |0\rangle$$

Dans l'approximation des ondes de spin, les équations du mouvement peuvent se mettre sous la forme :

$$(\omega \tilde{I} - \tilde{H}) |m\rangle = 0 \quad (4.14)$$

où  $|m\rangle$  est le vecteur colonne à  $N$  composantes

$$|m\rangle = \begin{pmatrix} |l_1\rangle \\ \vdots \\ |l_i\rangle \\ \vdots \\ |l_N\rangle \end{pmatrix}$$

Remarquons que l'expression exacte est positive ; à partir de notre discussion précédente, on voit que la forme montrée par l'équation (4.13) est valide seulement quand le terme de surface représente une faible correction par rapport au terme de volume.

La déviation des spins près de la surface est facilement calculée comme nous avons fait précédemment, puisque les fonctions propres ont une forme simple. Dans la limite des basses températures et des magnons de grande longueur d'onde par rapport au paramètre cristallin, on trouve que  $\Delta(l_z)$  est bien approximé par la forme :

$$\Delta(l_z) = \Delta(\infty) - \delta\Delta(l_z)$$

où  $\delta\Delta(l_z)$  est donné par (4.10).

Comme on pouvait s'y attendre,  $\Delta(0) = 0$ , puisque

$$\delta\Delta(0) = \Delta(\infty).$$

Dans cette section de notre travail, nous avons pu reproduire les principaux résultats de la référence [10] par des arguments élémentaires. Nous avons également examiné le cas où le champ magnétique de surface est infini, par les mêmes arguments élémentaires.

Dans l'équation (4.14),  $\tilde{H}$  est l'hamiltonien qui tient compte des surfaces libres et du champ magnétique de surface. Écrivons :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{V}$$

où

$$\tilde{V} = \tilde{V}^s + \tilde{V}^A$$

en reprenant les notations du premier chapitre.

Avec des interactions entre premiers voisins seulement, on a :

$$\langle l | H_0 | l' \rangle = 12JS \delta_{ll'} - 2JS \sum_{\tilde{p}} \delta_{l', l+\tilde{p}} \quad (4.15)$$

où la sommation se fait sur les six premiers voisins du site  $l$ .

À partir de là, on obtient la relation de dispersion des magnons du cristal parfait infini ;

$$\Omega(\varphi_x \varphi_y \varphi_z) = 4JS(3 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y - \cos \varphi_z) \quad (4.16)$$

De même que pour les phonons, nous tenons compte de la symétrie de translation parallèlement aux surfaces en introduisant de nouveaux vecteurs de base :

$$|\varphi_x \varphi_y ; l_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{l_x l_y} e^{i\varphi_x l_x} e^{i\varphi_y l_y} |l\rangle$$

Appelons  $H_s$  le champ magnétique de surface. De même que dans le cas des phonons il est facile d'écrire  $V$  et  $G^0$ . On obtient

$$\tilde{V}(\varphi_x \varphi_y) = \begin{pmatrix} g\mu_B H_s - 2JS & 2JS \\ 2JS & g\mu_B H_s - 2JS \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

où  $g$  et  $\mu_B$  sont respectivement le facteur de Lande et le magnéton de Bohr

$$G^0(\varphi_x \varphi_y; z) = \begin{pmatrix} G^0(\varphi_x \varphi_y, 0; z) & G^0(\varphi_x \varphi_y, 1; z) \\ G^0(\varphi_x \varphi_y, 1; z) & G^0(\varphi_x \varphi_y, 0; z) \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

où

$$G^0(\varphi_x \varphi_y, l_z; z) = \frac{N_s}{N} \sum_{k_z} \frac{[\exp i\varphi_z l_z]}{z - \Omega(\varphi_x \varphi_y \varphi_z)} \quad (4.19)$$

Ces fonctions de Green ont été données en (2.8) et (2.9). Il suffit juste de remplacer dans (2.8) le coefficient  $M/\beta$  par  $1/(2SJ)$ .

Introduisons le paramètre sans dimension :

$$\varepsilon = g\mu_B H_s / (2SJ) \quad (4.20)$$

qui mesure la force du champ magnétique de surface  $H_s$  par rapport à l'interaction d'échange  $J$ . Finalement nous obtenons :

$$\det [I - VG^0] \approx \left[ 1 - (2 - \varepsilon) \frac{t}{t+1} \right] \left[ 1 - \varepsilon \frac{t}{t-1} \right] \quad (4.21)$$

Le déphasage correspondant s'écrit :

$$\varnothing = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (4.22)$$

avec

$$\varphi_1 = \arg \left[ 1 - (2 - \varepsilon) \frac{t}{t+1} \right]$$

$$\varphi_2 = \arg \left[ 1 - \varepsilon \frac{t}{t-1} \right]$$

A l'intérieur de la bande de volume  $\Omega(\varphi_z)$  :

$$t = \zeta - i\sqrt{1 - \zeta^2}$$

ce qui donne :

$$\varphi_1 = \text{Arctg} \left[ \left( \frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \left( \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta} \right)^{1/2} \right]$$

$$\varphi_2 = \text{Arctg} \left[ \frac{1}{\left( 1 - \frac{2}{\varepsilon} \right)} \left( \frac{1 + \zeta}{1 - \zeta} \right)^{1/2} \right]$$

Remarquons que :

$$\tan \varphi_1 = -1/\tan \varphi_2$$

Aussi nous pouvons écrire :

$$\varphi_1 = -\pi/2 + \varphi_2$$

Ce qui donne

$$\varnothing = -\pi/2 + \text{Arctg} \left[ \left( \frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \left( \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta} \right)^{1/2} \right] \quad (4.23)$$

2. **Calcul de la variation de la densité d'état.** — Afin de calculer la variation de la densité d'état, nous avons besoin de :

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \varnothing = \frac{1}{2JS} \frac{\left( \frac{2}{\varepsilon} - 1 \right)}{\sqrt{1 - \zeta^2}} \left[ \frac{1}{(1 + \zeta) + \left( \frac{2}{\varepsilon} - 1 \right)^2 (1 - \zeta)} \right]$$

Dénotons par  $\Delta\rho_c(\omega)$  la contribution à la variation de la densité d'état due à l'intérieur de la bande, on obtient (éq. 1.12 b)

$$\Delta\rho_c(\omega) = \frac{n_s}{16\pi^3 SJ} \left( \frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \int_{-1 < \zeta < +1} \frac{d\varphi_x d\varphi_y}{\sqrt{1 - \zeta^2}} \frac{1}{(1 + \zeta) + \left( 1 - \frac{2}{\varepsilon} \right)^2 (1 - \zeta)} \quad (4.24)$$

où  $n_s = 2N_s$  est le nombre total d'atomes à la surface du cristal. Pour calculer la variation de la chaleur spécifique à basse température, on a seulement besoin de  $\Delta\rho_c$  pour des fréquences  $\omega$  telles que  $\hbar\omega \ll k_B T_c$ , où  $T_c$  est la température de Curie. Dans ce domaine de fréquence, nous n'aurons à considérer que les très petites valeurs de  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  dans l'intégration de l'équation (4.24). Aussi nous pouvons remplacer  $\zeta$  par sa valeur à faibles  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  :

$$\zeta = X - E \cong 1 + \frac{1}{2} \varphi^2 - E$$

où

$$E = \omega/4SJ$$

La quantité  $\varphi$  varie de 0 à  $\sqrt{2E}$ , si nous restons dans la région  $\zeta < 1$ . En introduisant des coordonnées polaires, notre intégrale devient :

$$\Delta\rho_c(\omega) = \frac{n_s \left( \frac{2}{\varepsilon} - 1 \right)}{8\pi^2 JS} \int_0^{\sqrt{2E}} \frac{\varphi d\varphi}{\sqrt{2E - \varphi^2}} \frac{1}{2 + \left( 1 - \frac{2}{\varepsilon} \right)^2 \left( E - \frac{1}{2} \varphi^2 \right)} \quad (4.25)$$

Changeons maintenant la variable d'intégration en :

$$y = \sqrt{2E - \varphi^2}$$

pour obtenir :

$$\Delta\rho_c(\omega) = \frac{n_s}{8\pi^2 JS} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \right) \int_0^{\sqrt{2E}} \frac{dy}{1 + \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 y^2}$$

Après intégration, on a :

$$\Delta\rho_c(\omega) = \frac{n_s}{8\pi^2 JS} \text{Arctg} \left[ \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{2E} \right] \quad (4.26)$$

Dans le modèle utilisé ici, il n'y a pas de mode localisé en dessous de la bande de volume, il n'y a donc pas de contribution à  $\Delta\rho(\omega)$  due à la région de basses

fréquences  $\zeta > 1$ . Il y a cependant une autre contribution dont il faut tenir compte. Considérons la variation de  $\varnothing$  en fonction de  $\zeta$ , dans la région  $\zeta < +1$  (bas de la bande des ondes de spin à  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  donnés), mais  $\zeta > -1$  (sommet de la bande des ondes de spin à  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  donnés). La forme de  $\varnothing$  est donnée par l'équation (4.23). Après un peu d'algèbre, on constate que :

$$\lim_{\zeta \rightarrow 1^-} \varnothing = -\frac{\pi}{2}$$

et

$$\lim_{\zeta \rightarrow 1^+} \varnothing = 0$$

Ainsi,  $\varnothing$  fonction de  $\omega$ , a une discontinuité d'amplitude  $-\pi/2$  au bas de la bande de volume. Ceci donne une contribution  $\Delta\rho_B(\omega)$  à la variation de la densité d'état :

$$\Delta\rho_B(\omega) = -\frac{n_s}{8\pi^2} \int d\varphi_x d\varphi_y \frac{1}{2} \delta(\omega - 4JS[2 - \cos\varphi_x - \cos\varphi_y])$$

Dans la région des basses fréquences :

$$\Delta\rho_B(\omega) = -\frac{n_s}{8\pi^2} \frac{1}{4SJ} \int 2\pi\varphi d\varphi \delta(\varphi^2 - 2E)$$

soit :

$$\Delta\rho_B(\omega) = -\frac{n_s}{32\pi JS} \quad (4.27)$$

La variation totale de la densité d'état est donnée par la somme des équations (4.26) et (4.27)

$$\Delta\rho(\omega) = \frac{n_s}{32\pi SJ} \left[ \frac{4}{\pi} \text{Arctg} \left[ \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{2E} \right] - 1 \right] \quad (4.28)$$

**3. Calcul de la chaleur spécifique.** — L'expression (4.28) est valable pour  $\omega$  faible comparé à la fréquence maximum  $12SJ$  des magnons de volume. Nous en déduisons, dans la limite des basses températures, la contribution de surface  $U_s(T)$  à l'énergie interne :

$$U_s(T) = \int_0^\infty d\omega \omega n(\omega) \Delta\rho(\omega) \quad (4.29)$$

En portant dans (4.29), la valeur (4.28) de  $\Delta\rho(\omega)$  et en écrivant  $\omega = 4SJE$ , nous obtenons :

$$U_s(T) = 4SJ \left( \frac{n_s}{8\pi} \right) \int_0^\infty dE \left\{ \frac{4}{\pi} \text{Arctg} \left[ \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{2E} \right] - 1 \right\} n(4SJE) \quad (4.30)$$

Considérons les deux cas limites  $H_s = 0$  ( $\varepsilon = 0$ ) et  $H_s = \infty$  ( $\varepsilon = \infty$ ) pour lesquels nous avons déjà obtenu

le résultat dans la partie précédente. Si  $\varepsilon \rightarrow 0$ , nous pouvons remplacer l'Arctg  $\left[ \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{2E} \right]$  par  $(\pi/2)$ , puisque son argument est infini pour tout  $E \neq 0$ . Donc :

$$\begin{aligned} U_s(T) |_{\varepsilon=0} &= 4SJ \left( \frac{n_s}{8\pi} \right) \int_0^\infty dE E n(4SJE) \\ &= n_s \frac{(k_B T)^2}{32\pi SJ} \zeta(2) \\ &= S_0 \frac{(k_B T)^2}{16\pi D} \zeta(2) \end{aligned}$$

La dernière ligne donne le résultat avec les notations du paragraphe IV.2. La contribution des magnons à la chaleur spécifique de surface est donc :

$$C_s(T) \Big|_{\varepsilon=0} = \frac{\partial}{\partial T} U_s(T) \Big|_{\varepsilon=0} = \frac{S_0}{8\pi D} (k_B T) \zeta(2)$$

Nous retrouvons ainsi le même résultat que précédemment.

Quand  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , le terme de l'équation (4.30) faisant intervenir l'Arctg devient proportionnel à  $T^{3/2}$ , puisque à basses températures on peut remplacer  $\text{Arctg} \left( \frac{E}{2} \right)^{1/2}$  par  $\left( \frac{E}{2} \right)^{1/2}$ . Le terme principal dans  $U_s$  est donc le terme suivant et :

$$\begin{aligned} U_s(T) |_{\varepsilon \rightarrow \infty} &= -\frac{n_s SJ}{2\pi} \int_0^\infty dE E n(4SJE) \\ &= -U_s(T) |_{\varepsilon \rightarrow 0} \end{aligned}$$

Ce résultat est également en accord avec celui obtenu précédemment. Exploitions maintenant la forme générale (4.30) valable pour des valeurs arbitraires de  $H_s$ . Pour cela écrivons d'abord  $U_s(T)$  sous la forme :

$$U_s(T) = U_s^{(0)}(T) R_u(T)$$

où  $U_s^{(0)}$  est la contribution de surface à l'énergie interne quand  $H_s = 0$ , et le facteur  $R_u(T)$  mesure la quantité dont la contribution de surface est réduite par la présence du champ de surface. Quand  $H_s$  varie de 0 à l'infini,  $R_u(T)$  varie de  $+1$  à  $-1$ . Plus explicitement nous pouvons écrire :

$$R_u(T) = 2J(\alpha) - 1$$

où

$$J(\alpha) = -J(-\alpha) = \frac{2}{\pi \zeta(2)} \int_0^\infty dx x n(x) \text{Arctg}(\alpha x^{1/2})$$

avec

$$\alpha = \left( \frac{k_B T}{2SJ} \right)^{1/2} \left[ \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \right]$$

On peut également écrire la chaleur spécifique sous la forme :

$$C_s(T) = C_s^0(T) R_c(T)$$

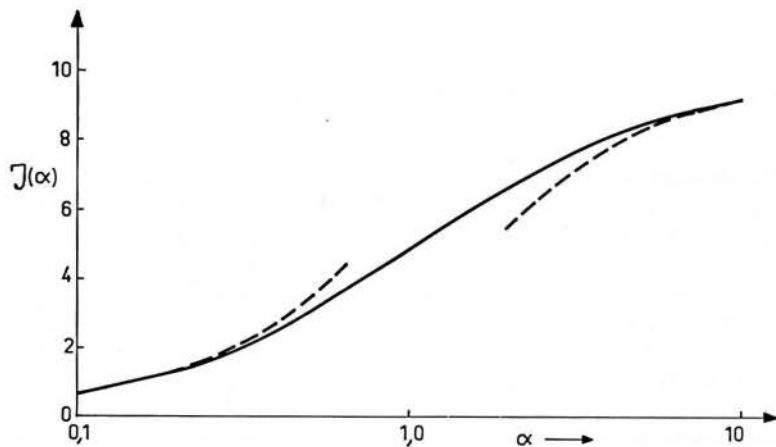


FIG. 16. — Fonction  $J(\alpha)$  introduite dans le paragraphe IV.3.

où

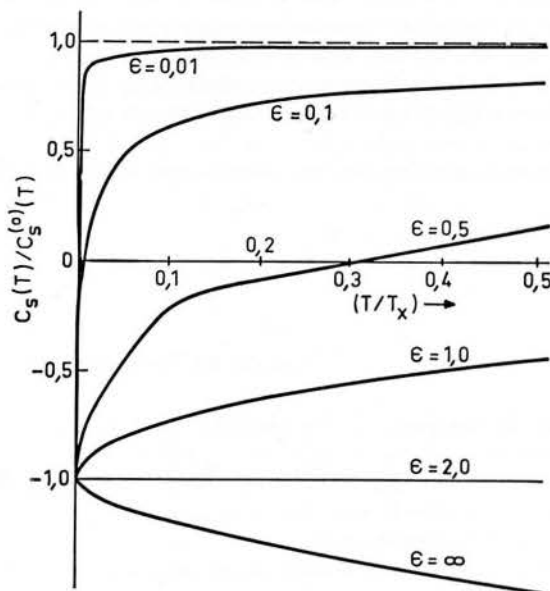
$$R_c(T) = 2J(\alpha) - 1 + \frac{1}{2} \alpha \frac{\partial J}{\partial \alpha}$$

Nous avons calculé  $J(\alpha)$  numériquement. Les résultats sont donnés par la figure 16 pour  $\alpha > 0$ . Rappelons que  $J(\alpha)$  est une fonction impaire de  $\alpha$ . Dans la figure 17, nous présentons les courbes qui donnent la variation en fonction de la température du facteur de réduction  $R_c(T)$  de la chaleur spécifique pour diverses valeurs de

$$\varepsilon = (g\mu_B H_s) / 4SJ.$$

FIG. 17. — Facteur de réduction  $R_c(T)$  de la chaleur spécifique en fonction de la température pour diverses valeurs du facteur  $\varepsilon = g\mu_B H_s / k_B T$ .

La température est mesurée en unité de la température  $T_x = (2SJ/k_B)$ .



#### 4. Conclusion

Nous concluons par une dernière remarque. Considérons le cas  $\varepsilon < 1$ , c'est-à-dire le cas où le champ de surface est faible par rapport au champ d'échange. Ceci peut être réalisé pour des cristaux ayant des surfaces propres, sans dépôts magnétiques. A partir de l'expression pour  $\Delta\rho(\omega)$ , on voit que pour des fréquences

$$(\omega < \omega_c = g\mu_B H_s / 4SJ),$$

la variation de la densité d'état présente la forme appropriée au cas où les spins sont rigidement dressés le long du champ. Cependant, quand  $\omega \gg \omega_c$ , la variation de densité d'état se présente comme si les spins étaient presque libres, dans un champ d'échange caractéris-

tique de la surface. On peut comprendre cette caractéristique en se rappelant la discussion de Kittel [62] sur les ondes de spin dans les films minces. L'énergie due au champ de surface est  $g\mu_B H_s$ ; tandis que si un magnon de vecteur d'onde  $k$  est excité, l'énergie mise en jeu de l'ordre de  $SJka$ , quand  $ka \ll 1$ . Ainsi quand

$$k \ll (g\mu_B H_s / SJa),$$

les spins se comportent comme s'ils étaient dressés, mais quand  $k \gg (g\mu_B H_s / SJa)$  le champ de surface a peu d'effet sur leur mouvement. Puisque  $\omega = 2SJ a^2 k^2$  quand  $ka \ll 1$ , nous voyons que le caractère du mouvement des spins change quand la fréquence  $\omega$  passe par  $\omega_c$ .

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Après avoir exposé formellement dans le chapitre I, les méthodes des déphasages et des moments nous les avons appliquées au cours de cette étude à divers problèmes physiques liés aux surfaces cristallines.

C'est ainsi que nous avons étudié dans le chapitre II les propriétés de vibration d'un cristal ayant une surface libre. Notre attention s'est portée dans ce chapitre essentiellement sur les fonctions thermodynamiques de surface : chaleur spécifique et entropie. La comparaison avec les quelques données expérimentales a été faite.

Le chapitre III a été consacré à l'étude des propriétés de vibration d'une couche d'atomes adsorbés sur une surface libre. Nous avons ainsi obtenu des modes localisés et des résonances de surface ainsi que la variation des fonctions thermodynamiques sur le modèle de Montroll-Potts d'un cristal cubique simple. Puis nous avons calculé les fréquences localisées dues à une couche d'atomes légers adsorbés sur des cristaux cubiques centrés.

Dans le dernier chapitre nous avons étudié les effets

de champ magnétique de surface  $H_s$  sur un cristal ferromagnétique. Nous avons d'abord calculé la chaleur spécifique de basse température et la variation de  $\langle S_z \rangle$  avec la distance à la surface par une méthode élémentaire, pour  $H_s = 0$  et  $H_s = \infty$ . Puis nous avons obtenu par la méthode des déphasages, la chaleur spécifique de surface en fonction de  $H_s$ .

Signalons enfin que les méthodes de calcul utilisées ici ont été également appliquées : à d'autres types de défauts cristallins, entropies de lacunes [66], et au cas des électrons en liaisons fortes [17] et [31].

Étant donné que les résultats expérimentaux dans ce domaine de la physique sont encore peu nombreux, nous avons utilisé uniquement des modèles très simples en essayant d'obtenir ainsi l'ordre de grandeur des phénomènes étudiés. Les méthodes de calcul utilisées s'appliquent cependant à des modèles plus réalistes et peuvent permettre de préciser davantage la grandeur des phénomènes de surface, quand les expériences seront plus précises et plus nombreuses.

## Appendice A

### Calcul de l'entropie de surface par la méthode des moments

Le développement des fonctions thermodynamiques en moments de la densité d'état a d'abord été utilisé pour le cristal parfait [46] [68] [69]. Nous l'utilisons ici pour calculer la variation d'entropie dû à une modification du cristal parfait.

Dans cet appendice nous allons préciser comment on obtient le résultat (1.16) à partir de l'équation (1.15).

Nous avons utilisé l'identité suivante [46] :

$$\sum_{\tilde{k}} \sum_j \log [\omega_j^2(\tilde{k})] = \text{Tr} \log \tilde{D} \quad (\text{A.1})$$

les  $\omega_j^2(\tilde{k})$  étant les valeurs propres de la matrice  $\tilde{D}$ .

En utilisant les équations (1.14) et (A.1), l'équation (1.15) se réécrit :

$$\frac{S}{k_B} = 3N \left( 1 - \log \frac{\hbar}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} \text{Tr} \log (\tilde{d} + \tilde{R}) + 0 \left( \frac{1}{T^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Le fait de séparer dans la matrice dynamique la partie non diagonale  $\tilde{R}$  permet de développer le terme  $\log \tilde{D}$  en une série rapidement convergente car les

éléments de la partie diagonale  $\tilde{d}$  sont numériquement les plus importants.

$$\log (\tilde{d} + \tilde{R}) = \log \tilde{d} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} (\tilde{d}^{-n} \tilde{R}^n) \quad (\text{A.3})$$

Pour le cristal parfait, la matrice diagonale  $\tilde{d}$  a tous ses éléments égaux et commute donc avec  $\tilde{R}$ . Pour être plus précis à propos du développement de  $\log (\tilde{I} + \tilde{d}^{-1} \tilde{R})$  considérons seulement des constantes de force centrales  $\tilde{\beta}$  entre premiers voisins. Dans ce cas,  $\tilde{R}$  a des éléments non diagonaux égaux à  $(-\beta)$  et  $\tilde{d}^{-1}$  des éléments diagonaux égaux à  $(1/r\beta)$ , où  $r$  est le nombre de premiers voisins. Et les éléments de la matrice  $\tilde{d}^{-1} \tilde{R}$  seront égaux à  $(-1/r)$ .

Considérons maintenant un cristal perturbé. Nous écrirons dans ce cas :

$$\frac{S'}{k_B} = 3N \left( 1 - \log \frac{\hbar}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} \text{Tr} \log (\tilde{d}' + \tilde{R}') + 0 \left( \frac{1}{T^2} \right) \quad (\text{A.4})$$

Mais maintenant, tous les éléments de  $d'$  ne sont plus égaux. Donc  $d'^{-1}$  et  $R'$  ne vont pas commuter. En effet :

$$(\underline{\underline{d'^{-1}R'}})_{ij} = \underline{\underline{d'_{ii}^{-1}R'_{ij}}}$$

et

$$(\underline{\underline{R'd'^{-1}}})_{ij} = \underline{\underline{d'_{jj}^{-1}R'_{ij}}}$$

Cependant en utilisant la propriété générale de toute matrice diagonalisable  $D$  :

$$\det \underline{\underline{D}} = \exp (\text{Tr} \log \underline{\underline{D}})$$

on montre que :

$$\text{Tr} \log (\underline{\underline{AB}}) = \text{Tr} \log \underline{\underline{A}} + \text{Tr} \log \underline{\underline{B}}$$

Et nous pourrions écrire :

$$\text{Tr} \log (\underline{\underline{d'+R'}}) = \text{Tr} \log \underline{\underline{d'}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \text{Tr} (\underline{\underline{d'^{-1}R'}})^n \quad (\text{A.5})$$

En rassemblant les résultats de cet appendice, on obtient maintenant aisément l'équation (1.16).

## Appendice B

### Adsorption et surfaces rugueuses

1. **Adsorption sur une surface propre.** — Soit un atome adsorbé sur une surface (100) d'un cristal cubique simple. Soit  $\chi'$  la constante de force  $\beta'$  divisée par la masse  $M'$ , qui lie l'atome adsorbé à un atome de la surface (100)

$$\chi' = \beta'/M'$$

Définissons aussi les quantités

$$\begin{aligned} g &= \beta'/\beta \\ b &= M/M' \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

1. **Résonances et fréquences localisées.** — L'atome adsorbé a dans le modèle d'Einstein une fréquence de vibration telle que  $\omega_{1,1}^2 = \chi'$  et l'atome sur lequel il est adsorbé  $\omega_{1,2}^2 = \chi(5+g)$ . Pour  $\omega_{1,1}^2 < 8\chi$  ces fréquences sont en résonance avec les vibrations de surface et de volume, pour  $8\chi < \omega_{1,1}^2 < 12\chi$  elles ne sont en résonance qu'avec les ondes de volume et pour  $\omega_{1,1}^2 > 12\chi$  nous obtenons des vibrations localisées autour de l'atome adsorbé.

2. **Entropie de vibration de l'atome adsorbé.** — Ces remarques étant faites, on peut écrire directement le terme d'Einstein pour la différence  $\Delta S$  entre l'entropie de la surface avec un atome et celle de la surface propre. L'équation (1.16) nous donne aussi de concert avec les équations (1.17) à (1.19) les termes correctifs. Avec la notation :

$$x = T/T_D \quad (\text{B.2})$$

nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \Delta S/k_B = 3 \left\{ 1 + \log \left[ 2x \left( \frac{15}{bg(5+g)} \right)^{1/2} \right] \right. \\ \left. - \frac{g}{300} \left[ \frac{121g+485}{(5+g)^2} \right] + \dots + \frac{1}{288} g \frac{(b+1)}{x^2} + \dots \right\} \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

3. **Conditions de convergence de l'équation (B.3).** — La convergence du développement de la chaleur spécifique  $C_v$  à haute température est précisée par Maradudin *et al.* [70]. Et comme  $C_v = T(\partial S/\partial T)_v$  nous pouvons dire aussi que la partie dépendante de  $T$  converge théoriquement pour  $T > T_D/2\pi$  et pratiquement pour  $T > 2T_D/3\pi$  si on utilise, moins de dix moments de la densité d'état, pour la calculer. Pour  $S$  la contribution prépondérante vient du terme :

$$1 - \sum_k \sum_j \log [\hbar\omega_j(k)/k_B T]$$

et nous n'avons donné que le premier terme dépendant de  $T$ . Aussi et pour simplifier nous garderons la condition :

$$T > T_D \quad (\text{B.4})$$

qui nous permettra de négliger le terme  $0(1/T^2)$ .

Remarquons cependant que si :

$$\omega_{1,1}^2 = \chi' = \chi gb > 12\chi$$

ou

$$\omega_{1,2}^2 = \chi(5+g) > 12\chi$$

la condition pour négliger  $0(1/T^2)$  est :

$$\hbar\omega_L/k_B T < 1$$

soit

$$x^2 > gb/12 \quad \text{ou} \quad x^2 > (5+g)/12 \quad (\text{B.5})$$

Le développement en série de :

$$\text{Tr} \log (1 + \underline{\underline{d'^{-1}R'}})$$

donne pour le premier terme :

$$\frac{1}{2} \text{Tr} (\underline{\underline{d'^{-1}R'}})^2 = -3[(6g^2 + 31g + 29)/12(5+g)^2]$$

la quantité entre crochets est inférieure à 0,5 quel que soit  $g$ . La convergence sera encore meilleure pour  $\Delta S$  (éq. B.3).

Si nous avons de fortes fréquences localisées, les conditions (B.4) et (B.5) entraînent que nous aurons aussi de très hautes températures. Dans ce cas, l'approximation harmonique n'a plus beaucoup de sens et il semble physiquement que l'approximation d'Einstein qui assume que chaque atome vibre au centre d'un puits de potentiel moyen créé par les autres atomes est bien plus raisonnable. Dans la suite, nous travaillerons avec l'approximation d'Einstein en gardant les conditions (B.4) et (B.5).

Remarquons que nous pouvons avoir  $\Delta S < 0$  pour

$$x^2 < gb(5 + g)/60e^2$$

en tenant également compte des inégalités (B.5); ce qui signifie que lorsque l'énergie de liaison de l'atome adsorbé est très forte, la présence de cet atome augmente l'ordre sur la surface.

**4. Entropie de configuration.** — Dans la mesure où l'on néglige toute interférence entre les  $n$  atomes adsorbés, il faut ajouter à l'entropie de vibration une entropie de configuration qui pour  $n_s$  sites d'adsorption possibles s'écrit :

$$\Delta S_c = k_b \log \frac{n_s!}{n!(n_s - n)!}$$

soit quand  $n$  et  $n_s$  sont grands, par atome adsorbé

$$\Delta S_c = k_b \left\{ -\log \rho + \left(1 - \frac{1}{\rho}\right) \log (1 - \rho) \right\} \quad (\text{B.6})$$

où

$$\rho = n/n_s \quad (\text{B.7})$$

**5. Plan complet d'atomes adsorbés.** — Soit un plan complet d'atomes adsorbés sur une surface libre (100) d'un cristal cubique simple. Définissons  $\chi''$  comme la constante de force  $\beta''$  divisé par la masse  $M'$ , entre deux atomes premiers voisins adsorbés.

Définissons aussi :

$$g' = \beta''/\beta \quad (\text{B.8})$$

Avec les notations (B.1) et (B.8); nous avons obtenu, de même que précédemment :

$$\frac{\Delta S}{k_b} = 3 \left\{ 1 + \log \frac{k_b T}{\hbar [\chi b (4g' + g)]^{1/2}} + \frac{1}{2} \log \frac{5}{5 + g} + K_2 + 0\left(\frac{1}{T^2}\right) \right\} \quad (\text{B.9})$$

avec :

$$K_2 = -\frac{1}{2} \left[ \frac{2g'}{(4g' + g)^2 b} + \frac{g^2}{(5 + g)(4g' + g)} + \frac{4}{(5 + g)^2} + \frac{1}{6(5 + g)} - \frac{29}{150} \right]$$

et

$$0\left(\frac{1}{T^2}\right) = + \frac{1}{24} \frac{\hbar^2}{k_b T} \chi (4g'b + gb + g)$$

La condition de convergence de ce développement étant :

$$\hbar \omega_m / k_b T < 1;$$

ici  $\omega_m$  désigne la pulsation maximum du cristal avec le plan complet d'atomes adsorbés.

Degras [50] a considéré que  $\Delta S$  était dû uniquement à une bande d'onde de Rayleigh se propageant le long de la surface de la couche adsorbée. Il a tenu compte de cette bande dans une approximation de Debye et a obtenu :

$$\Delta S = + 2k_b \left\{ 2 + \log \frac{k_b T}{\hbar \omega_m} + \frac{1}{60} \left( \frac{\hbar \omega_m}{k_b T} \right)^2 \right\} \quad (\text{B.10})$$

où  $\omega_m$  représente le sommet de la bande des ondes de Rayleigh et peut être rapproché de la fréquence d'Einstein  $[\chi b (4g' + g)]^{1/2}$  des atomes adsorbés. La fréquence d'Einstein  $[\chi (5 + g)]^{1/2}$  des atomes superficiels du cristal donne un terme correctif à  $\Delta S$  dont Degras [50] n'a pas tenu compte. Remarquons que nous aurons ici deux bandes de résonances ou d'ondes localisées de surface suivant les valeurs de  $g$ ,  $g'$  et  $b$ , s'étendant autour des fréquences d'Einstein

$$[\chi b (4g' + g)]^{1/2} \quad \text{et} \quad [\chi (5 + g)]^{1/2}$$

Les équations (B.9) et (B.10) semblent donc donner les mêmes ordres de grandeur pour  $\Delta S$ . Utilisant les équations (B.6) et (B.10), Degras [50] a fait la comparaison de ses valeurs calculées avec les valeurs expérimentales de l'entropie de désorption.

**2. Surfaces rugueuses.** — Considérons encore une surface (100) d'un cristal cubique simple. Nous allons considérer les diverses possibilités pour l'adsorption qu'offrent des marches sur cette surface. Ceci est à rapprocher également des problèmes de croissance des cristaux.

Les différents  $\Delta S$  donnés ici dans l'approximation d'Einstein sont valables pour  $\frac{\hbar \omega_m}{k_b T} < 1$  où  $\omega_m$  est la pulsation maximum du cristal perturbé.

Nous continuerons à utiliser les notations (B.1) et (B.8).

**1. Marches.** — a) *Marche [001]* (fig. 18). — Nous supposons que le plan d'atomes adsorbés (étude précédente) s'arrête sur la surface par une marche [001].

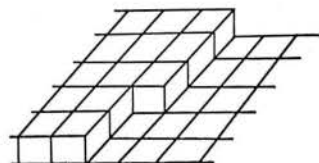


FIG. 18. — Marche [001] avec un décrochement sur une surface (100) d'un cubique simple.

Soit  $\Delta S$  la différence d'entropie entre les atomes adsorbés situés sur le coin de la marche et ceux situés sur la marche elle-même. L'équation (6) donne ici par atome du coin de marche :

$$\Delta S = \frac{3}{2} k_B \log \frac{4g' + g}{3g' + g}$$

La pulsation d'Einstein des atomes du coin de la marche est :

$$\omega_L = [(3g' + g)b\chi]^{1/2}$$

et comme nous conservons la symétrie de translation dans la direction [001], nous aurons en fait une bande d'états résonnants ou d'ondes localisées de marche autour de  $\omega_L$ .

b) *Marches suivant d'autres directions que [001]*. — Dans ce cas, nous avons :

$$\Delta S = \frac{3}{2} k_B \log \frac{4g' + g}{2g' + g}$$

et une pulsation d'Einstein pour les atomes de coin de marche :

$$\omega_L = [(2g' + g)b\chi]^{1/2}$$

2. **Décrochement de marche.** — a) *Marche [001]* (fig. 18). — La différence d'entropie entre l'atome situé au décrochement de la marche [001] et un atome du coin de cette marche s'écrit :

$$S = \frac{3}{2} k_B \log \frac{3g' + g}{2g' + g}$$

avec un pulsation d'Einstein de vibration de l'atome situé au décrochement :

$$\omega_L = [(2g' + g)b\chi]^{1/2}$$

b) *Marche autre que [001]*. — Dans ce modèle simple d'interactions, l'atome au décrochement se comporte comme les autres atomes de ces marches.

3. **Lacune sur une marche d'atomes adsorbés.** — La différence d'entropie entre la marche avec une adlacune et une marche parfaite est :

$$\Delta S = 3k_B \left\{ -1 - \log \frac{kT}{\hbar[(4g' + g)b\chi]^{1/2}} + \frac{1}{2} \left( \log \frac{5 + gb}{5} + 4 \log \frac{4g' + g}{3g' + g} \right) \right\}$$

Nous avons apparition ici des résonances ou pulsations localisées :

$$\omega_{L1} = (5\chi)^{1/2}$$

$$\omega_{L2} = [(3g' + g)b\chi]^{1/2}$$

autour de l'atome désorbé.

4. **Autres possibilités.** — Par soustraction entre les différents  $\Delta S$  calculés, on peut avoir la variation d'entropie quand un atome migre d'une position à une autre.

**Conclusion.** — Pour expliquer les différentes énergies d'adsorption possibles [50] pour un atome de gaz sur une surface, il est tentant de faire remarquer que si l'atome s'adsorbe à un décrochement de marche [001] il aura une énergie de trois liaisons ; si c'est sur une marche [001] deux liaisons seront établies, etc. Ces processus sont classiques dans la théorie de croissance des cristaux. Cependant la croissance des cristaux a aussi été expliquée comme le résultat de centres actifs localisés que Degras [71] décrit pour l'absorption de gaz en surface.

Avant de se lancer dans des calculs de l'entropie d'adsorption, sur des modèles plus réalistes, il faudrait peut-être pouvoir préciser davantage le processus d'adsorption à l'échelle atomique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. A. MARADUDIN. — *Solid State Physics*, 1966, **19**, 100.
- [2] W. LUDWIG. — Springer Tracts in Modern Physics, *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften* (Éditeur : G. Hohler), 1967, **43**, 206.
- [3] I. M. LIFSHITZ et L. N. ROSENZWEIG. — *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Fiz., 1948, **12**, 667.
- [4] L. N. ROSENZWEIG. — *Uchenye Zapiski Hark*, Gosudarst, Univ. Trudy Fis. Mat. Otdel., 1950, **2**, 19.
- [5] R. A. BROWN. — *Phys. Rev.*, 1967, **156**, 889.
- [6] I. P. IPATOVA, A. A. KLOCHIKHIN, A. A. MARADUDIN and R. F. WALLIS. — Proceedings of the Conference on Localized Excitations in Solids, Milan, July 25-26 (1966).
- [7] R. F. WALLIS, A. A. MARADUDIN, I. P. IPATOVA and A. A. KLOCHIKHIN. — *Solid State Communications*, 1967, **5**, 89.
- [8] B. N. FILIPPOV. — *Soviet Physics Solid State*, 1967, **9**, 1048.
- [9] H. BENSON and D. L. MILLS. — *Phys. Rev.* (to be published).
- [10] D. L. MILLS and A. A. MARADUDIN. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, 1855.
- [11] A. A. MARADUDIN and D. L. MILLS. — *J. Phys. Chem. Solids* (erratum), to be published.
- [12] D. L. MILLS and W. M. SASLOW. — *Phys. Rev.*, 1968, **488**, 171.
- [13] I. M. LIFSHITZ. — *Suppl. Nuovo Cimento*, 1956, **3**, 716.



- [14] B. S. DE WITT. — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1565.
- [15] G. TOULOUSE. — *Solid State Communications*, 1966, **4**, 593.
- [16] L. SALTER. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1956, A **233**, 418.
- [17] F. CYROT-LACKMAN. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **23**, 1235.
- [18] Léonard DOBRZYNSKI et G. LEMAN. — *Journal de Physique*, 1969, **30**, 116.
- [19] Léonard DOBRZYNSKI and J. FRIEDEL. — *Surface Science*, 1968, **12**, 469.
- [20] E. W. MONTROLL and R. B. POTTS. — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 72.
- [21] W. LUDWIG and B. LENGELER. — *Solid State Communications*, 1964, **2**, 83.
- [22] Lord RAYLEIGH. — *Proc. London Math. Soc.*, 1887, **17**, 4.
- [23] A. A. MARADUDIN and R. F. WALLIS. — *Phys. Rev.*, 1966, **148**, 945.
- [24] Léonard DOBRZYNSKI and D. L. MILLS. — *J. Phys. Chem. Solids* 1969, **30**, 1043.
- [25] M. DUPUIS, R. MAZO and L. ONSAGER. — *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1452.
- [26] W. F. GLAUQUE et R. C. ARCHIBALD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 561.
- [27] D. PATTERSON, J. A. MORRISON et F. W. THOMPSON. — *Can. J. Chem.*, 1955, **33**, 240.
- [28] A. A. MARADUDIN. — *Solid State Physics*, 1963, Suppl., **3**, 213.
- [29] V. K. SEMENCHENKO. — Dans *Surface Phenomena in Metals and Alloys*, Ed. R. Kennedy (Pergamon Press, London).
- [30] A. BREGER. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1947, **21**, 262.
- [31] G. ALLAN et P. LENGART. — *Surface Science*, 1969, **15**, 101.
- [32] R. FRICKE. — *Z. Physik Chem.*, 1942, B **52**, 284.
- [33] R. HAUL. — *Z. Physik Chem.*, 1943, B **53**, 331.
- [34] H. KARGE, H. HEYER and G. M. POUND. — *Z. Physik Chem.*, 1961, **53**, 294.
- [35] J. FRIEDEL. — Dans : « The Interaction of Radiation with Solids, Summer Scholl » (Mol, Belgium, 1963), Eds. R. Strumane *et al.* (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964).
- [36] J. FRIEDEL. — Dans : « Summer School on Radiation Damage (Ispra, Italy, 1962) » (Gordon and Breach, New York).
- [37] E. R. FUNK, H. UDIN et J. WULFF. — *J. Metals*, 1951, **3**, 1206.
- [38] F. H. BUTTNER, H. UDIN et J. WULFF. — *J. Metals*, 1951, **3**, 1209.
- [39] H. UDIN, A. J. SHALER et J. WULFF. — *J. Metals*, 1949, **1**, 1936.
- [40] N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed. (Oxford Univ. Press, 1941).
- [41] H. JONES and G. M. LEAK. — *Acta Met.*, 1966, **14**, 21.
- [42] J. HORI and T. ASAKI. — *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)*, 1964, **31**, 49.
- [43] T. ASAKI and J. HORI. — Proc. Inter Conference on Lattice Dynamics (Copenhagen, 1963), p. 571.
- [44] H. KAPLAN. — *Phys. Rev.*, 1962, **125**, 1271.
- [45] M. ASKHIN. — *Phys. Rev.*, 1964, **136** A, 821.
- [46] T. B. GRIMLEY. — *Proc. Phys. Soc.*, 1962, **79**, 1203.
- [47] W. A. PLISKIN and R. P. EISCHEMS. — *Z. Physik Chemie (Frankfurt)*, 1960, **24**, 11.
- [48] F. M. PROPST and T. C. PIPER. — *Journal of vacuum science and technology*, 1967, **4**, 53.
- [49] Y. BALLU. — *Revue de Physique Appliquée*, 1968, **3**, 46.
- [50] D. A. DEGRAS. — N° 2, Suppl. al *Nuovo Cimento*, Série I, 1967, **5**, 420.
- [51] A. SCHRAM. — N° 2, Suppl. al *Nuovo Cimento*, Serie I, 1967, **5**, 291 et 1967, **5**, 309.
- [52] J. LAPUJOLADE. — N° 2, Suppl. al *Nuovo Cimento*, Série I, 1967, **5**, 433.
- [53] G. ARMAND. — Colloque « Physique des Surfaces dans les Gaz Raréfiés », I. N. S. T. N., 14-15 mai 1968. G. ARMAND. — *Surface Science*, 1968, **9**, 145. G. ARMAND et P. MASRI. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1968, **266**, 1042. P. MASRI et G. ARMAND. — (à paraître dans *Surface Science*).
- [54] D. L. MILLS. — *Journal de Physique*, suppl. au n° 2, 1967, vol. **28**, p. C-1.
- [55] B. C. CLARK, D. C. GAZIS and R. F. WALLIS. — *Phys. Rev.*, 1964, **134**, 1486.
- [56] G. HORI and T. ASAKI. — *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)*, 1964, **31**, 49.
- [57] T. ASAKI and G. HORI. — Proc. Inter Conference on Lattice Dynamics (Copenhagen), 1963, p. 571.
- [58] H. KAPLAN. — *Phys. Rev.*, 1962, **125**, 1271.
- [59] H. PUSZKARSKI. — *Phys. Stat. Sol.*, 1967, **22**, 355.
- [60] A. J. HENDERSON, D. G. ONN, H. MEYER and J. P. REMEIKA. — (to be published).
- [61] E. R. JONES, J. T. MCKINNEY and M. B. WEBB. — *Phys. Rev.*, 1966, **151**, 476.
- [62] C. KITTEL. — *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1295.
- [63] Voir p. 806 du « Handbook of Mathematical Functions, édité par M. ABRAMOWITZ et I. STEGUN (U. S. Department of Commerce, 1964).
- [64] Léonard DOBRZYNSKI. — « Localized mode frequencies of adsorbed gaz layers on bodycentred cubic lattices » (à paraître dans *Surface Science*).
- [65] Léonard DOBRZYNSKI and D. L. MILLS. — *Phys. Rev.* 1969, **186**, 533.
- [66] Léonard DOBRZYNSKI. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, **30**, 2395.
- [67] Léonard DOBRZYNSKI. — *Le Vide*, 1969, **139**, 8.
- [68] H. THIRRING. — *Physik Z.*, 1913, **14**, 867 ; 1914, **15**, 127, 180.
- [69] R. A. SACK, A. A. MARADUDIN and G. H. WEISS. — *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 717.
- [70] A. A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL and G. H. WEISS. — *Solid State Physics*, Suppl. 3.
- [71] D. A. DEGRAS. — N° 2, Suppl. al *Nuovo Cimento*, Série I, 1967, vol. **5**, p. 408.
- [72] H. JONES and G. M. LEAK. — *Metal Science Journal*, 1967, **47**, 211.