

# Chapitre 2

## La dynamique du réseau. La notion de phonon

La possibilité qu'ont les ions d'un métal ou d'un isolant de se déplacer autour de leur position d'équilibre est un élément qui doit être pris en compte dans la description des propriétés d'un solide. De façon générale on peut dire que :

- les vibrations des ions sont essentielles dans la détermination des propriétés d'un solide qui ne sont pas dominées par la contribution des électrons (chaleur spécifique à des températures  $T \geq 10$  K, dilatation thermique des solides, fusion)
- les vibrations du réseau participent au transport de l'énergie dans un solide (conductivité thermique des isolants, propagation des ondes acoustiques)
- les vibrations permettent de comprendre la variation du temps de relaxation  $\tau$ , des électrons introduit en relation avec les phénomènes de transport dans les métaux, en fonction de la température
- l'effet des vibrations du réseau sur l'interaction effective entre deux électrons d'un métal est à la base de la compréhension de la supraconductivité
- les vibrations du réseau jouent un rôle dans la réponse du solide en présence d'une radiation (rayons X, lumière visible, neutrons).

Nous étudierons les notions de base de la dynamique du réseau au chapitre 2 et examinerons son influence sur les propriétés thermiques (en particulier chaleur spécifique) au chapitre 3.

Pour plus de détails le lecteur peut consulter les chapitres 22, 23, 24 et

25 de Ashcroft-Mermin et les chapitres 4 et 5 du livre de Kittel.

## 2.1 Les hypothèses fondamentales

Un cristal parfait, sans vibrations, est décrit en donnant son réseau de Bravais, ainsi que la description de l'arrangement des atomes (la base) dans une cellule primitive. Rappelons qu'un réseau de Bravais est formé de tous les points décrits par les vecteurs  $\mathbf{R}$  tel que

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  sont les vecteurs primitifs et  $n_i \in \mathbb{Z}$ .

La position  $\mathbf{r}_j$  d'un atome  $j$  de la base dans la cellule primitive spécifiée par  $\mathbf{R}$  est donnée, sans vibrations, par

$$\mathbf{r}_j(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_j \quad (2.2)$$

En présence des vibrations nous ferons l'hypothèse que la position d'équilibre moyenne d'un ion est encore donnée par (2.2). On pourra donc écrire

$$\mathbf{r}_j(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_j + \mathbf{u}_j(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

où  $\mathbf{u}_j(\mathbf{R})$  représente le déplacement de l'atome  $j$  par rapport à la position d'équilibre.

Nous ferons d'autre part l'hypothèse que l'amplitude de déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  est faible, ceci permettra de faire l'**approximation harmonique** (voir ci-dessous). Il faut cependant remarquer qu'une telle description ne permet pas de décrire la diffusion d'un ion dans un cristal ou le comportement des solides à des températures proches de leur point de fusion. Aussi la dilatation thermique et la conductibilité thermique ne peuvent s'expliquer qu'en introduisant des termes anharmoniques.

Pour être concret, et pour simplifier l'écriture, prenons le cas d'un cristal avec une **base monoatomique**, dans lequel on peut décrire l'énergie potentielle d'interaction entre les ions comme une somme **d'interactions de paires**. Notons  $\phi(\mathbf{x})$  le potentiel d'interaction entre 2 ions séparés par le vecteur  $\mathbf{x}$ , ce qui implique que le potentiel ne dépend que de la position relative des ions. En tenant compte des vibrations,

$$\mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$$

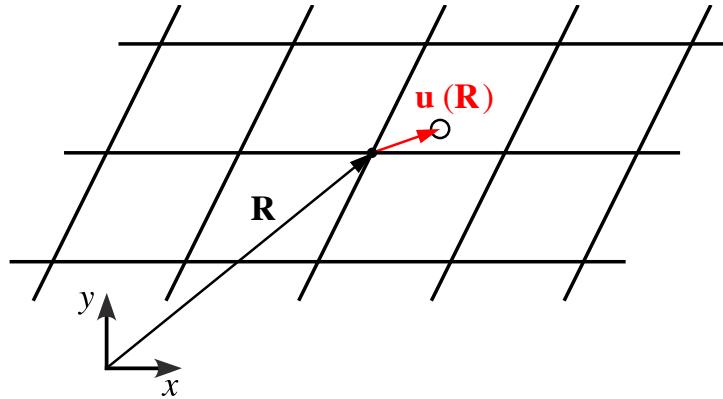


FIGURE 2.1 – Réseau de Bravais et vecteur déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  pour une base monoatomique.

L'énergie potentielle totale s'écrit,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \phi [\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \quad (2.4)$$

Dans l'hypothèse où les déplacements  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  sont faibles, on peut développer  $\phi(\mathbf{x})$  autour de  $(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ , on obtient avec  $\alpha, \beta = x, y, z$

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \left\{ \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \sum_{\alpha} [u_{\alpha}(\mathbf{R}) - u_{\alpha}(\mathbf{R}')] \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha}} \Big|_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} [u_{\alpha}(\mathbf{R}) - u_{\alpha}(\mathbf{R}')] [u_{\beta}(\mathbf{R}) - u_{\beta}(\mathbf{R}')] \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \Big|_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} + \dots \right\} \quad (2.5) \end{aligned}$$

Le 1<sup>er</sup> terme de (2.5) correspond au potentiel sans tenir compte des vibrations (réseau statique),

$$U_{stat.} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

Le terme linéaire de (2.5) s'annule car le coefficient de  $u_\alpha(\mathbf{R})$  correspond au signe près à la somme des forces qui s'exercent sur le ion  $\mathbf{R}$  à l'équilibre, il est donné par

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}'} \frac{\partial \phi}{\partial x_\alpha} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}'} = \frac{\partial U_{stat.}}{\partial R_\alpha} = 0 \quad (2.7)$$

**L'approximation harmonique** revient à négliger dans le développement (2.5) tous les termes d'ordre supérieur à deux, on a donc

$$U = U_{stat.} + U_{harm.} \quad (2.8)$$

avec

$$U_{harm.} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \sum_{\alpha, \beta} [u_\alpha(\mathbf{R}) - u_\alpha(\mathbf{R}')] \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\beta(\mathbf{R}) - u_\beta(\mathbf{R}')] \quad (2.9)$$

où

$$\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$$

Le potentiel harmonique peut s'écrire

$$U_{harm.} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_\alpha(\mathbf{R}) D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\beta(\mathbf{R}') \quad (2.10)$$

On peut vérifier que (2.9) s'exprime sous la forme générale (2.10) si

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (2.11)$$

Dans le cas général, et en particulier dans le cas des métaux, le potentiel ne peut pas être représenté comme une somme d'interaction de paires, et il faut partir de la forme générale (2.10).

Dans le cas des cristaux covalents et dans le cas des métaux il faut explicitement tenir compte de l'effet des électrons de valence sur le potentiel d'interaction entre les ions.

Pour déterminer leur effet on fait **l'approximation adiabatique**. Elle repose sur le fait que les vitesses électroniques sont de l'ordre de la vitesse de Fermi ( $v_F \sim 10^8$  cm/sec) et que la vitesse thermique (quadratique moyenne) des ions est plus faible

$$v_{ion} \sqrt{\frac{3k_B T}{M}} \cong 10^5 \text{ cm/sec}$$

On peut alors admettre que les électrons suivent instantanément le mouvement des ions. Ceci est équivalent à dire que les électrons se trouvent toujours dans l'état fondamental correspondant à la configuration ionique considérée.

## 2.2 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique à une dimension

Nous verrons au chapitre 3 que pour expliquer la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température, il est essentiel de décrire quantiquement les vibrations du réseau. Cependant, les résultats obtenus dans le cadre d'une description classique, en particulier la décomposition en modes normaux des vibrations, pourra être transposée sans difficulté au cas quantique. C'est la raison pour laquelle nous nous attachons dans ce § et les 2 §§ suivants, à **décrire classiquement** les vibrations du réseau.

Nous choisissons d'autre part, pour illustrer les idées de base, le cas simple d'une **chaîne linéaire d'atomes, tous identiques**, équidistants à l'équilibre. Ce cas correspond aussi à la description des variations (longitudinales ou transverses) associées à une onde élastique se propageant selon l'une des directions principales [100], [110] ou [111] d'un cristal cubique, car dans ces cas des plans entiers d'atomes se déplacent en phase.

### 2.2.1 Energie potentielle de la chaîne linéaire

Soit donc un ensemble d'ions, de masse  $M$ , séparés à l'équilibre par une distance  $a$ , de telle sorte que le vecteur  $\mathbf{R}$  du réseau de Bravais est donné par  $R = na$ .

Dans ce cas le potentiel de paire donné par (2.9) s'écrit, en notant  $u(na) = u_n$

$$U_{harm.} = \frac{1}{4} \sum_{n,n'} (u_n - u_{n'})^2 \phi_{xx}(na - n'a) \quad (2.12)$$

En introduisant la notation,

$$C_{n,n'} = \phi_{xx}(na - n'a)$$

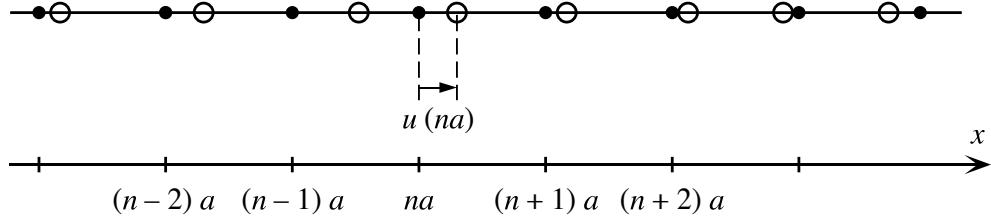


FIGURE 2.2 – Chaîne linéaire, • correspond à la position des ions à l'équilibre , ○ à leur position en tenant compte des vibrations.

on peut récrire (2.12)

$$U_{\text{harm.}} = \frac{1}{4} \sum_{n,n'} C_{n,n'} (u_n - u_{n'})^2 \quad (2.13)$$

A cause de la symétrie d'inversion du réseau de Bravais, notons que

$$C_{n,n'} = \phi_{xx}(na - n'a) = \phi_{xx}(n'a - na) = C_{n',n}$$

Dans le cas particulier où l'on ne tient compte que des **interactions entre plus proches voisins**, les seuls coefficients non nuls sont tels que  $n - n' = \pm 1$ , et l'on note

$$C_{n,n+1} = C_{n,n-1} = C \quad (2.14)$$

Lorsque le nombre d'atomes  $N$  de la chaîne est fini, il faut préciser les **conditions aux limites**. La nécessité de définir les conditions de bord vient de la symétrie de l'espace. L'extrémité gauche de la chaîne doit avoir les mêmes propriétés que l'extrémité droite. On a deux choix. Soit on impose que les vibrations cessent au bord de la chaîne (ou sur les faces du cristal en 3D), ou on suppose des conditions de bord périodiques. Le premier choix ne permet pas de décrire la conduction de chaleur car les extrémités de la chaîne (ou du cristal en 3D) ne bougent pas donc il n'est pas possible de coupler la chaleur au cristal. Nous choisissons les **conditions aux limites périodiques de Born von Karman**. Pour les vibrations de la chaîne linéaire cela revient à admettre que les atomes  $n = 1$  et  $n = N$  de la chaîne sont reliés par un ressort de constante  $C$  via une barre rigide de masse nulle

Dans ce cas on interprète  $u_{N+1}$ , comme

$$u_{N+1} = u_1 \quad (2.15)$$

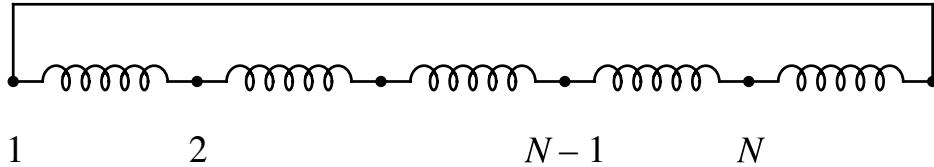


FIGURE 2.3 – Les conditions de bord de Born von Karman représentées par une barre, on peut également s’imaginer fermeture circulaire de la chaîne.

Avec les relations (2.14) et (2.15), l’énergie potentielle s’écrit dans ce cas,

$$U_{harm.} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N C (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.16)$$

Dans le cas général, le potentiel harmonique de la chaîne linéaire est donné par (2.10), il s’écrit

$$U_{harm.} = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} u_n D_{n,n'} u_{n'} ; \quad n, n' = 1, 2, \dots, N \quad (2.17)$$

ou sous forme matricielle (voir appendice A) en introduisant les vecteurs  $\underline{\underline{u}}$  et  $\underline{\underline{u}}^t$  (transposé de  $\underline{\underline{u}}$ )

$$\underline{\underline{u}} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ u_N \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{u}} \in \mathbb{R}^N \quad (2.18)$$

$$U(\underline{\underline{u}}) = \frac{1}{2} \underline{\underline{u}}^t D \underline{\underline{u}} \quad (2.19)$$

Dans le cas de l’interaction aux plus proches voisins la matrice  $D$  prend une forme simple donnée dans l’appendice A (relation A.7).

### 2.2.2 Les modes propres de la chaîne linéaire

Pour déterminer l'évolution en fonction du temps des déplacements  $u_n(t)$  de chaque atome, il faut résoudre les équations de mouvement de la chaîne. Soit dans l'approximation aux proches voisins,

$$\mathcal{H}\left(\underset{\sim}{p}, \underset{\sim}{u}\right) = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \frac{C}{2} \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.20)$$

Les équations de Hamilton s'écrivent

$$\begin{cases} \dot{u}_n = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} = \frac{p_n}{m} \\ \dot{p}_n = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_n} = -C [(u_n - u_{n-1}) - (u_{n+1} - u_n)] \\ \quad = -C (-u_{n-1} + 2u_n - u_{n+1}) \end{cases} \quad (2.21)$$

L'équation de mouvement de la chaîne est donnée par (2.22) où  $n = 1, \dots, N$ .

$$\ddot{u}_n = -\frac{C}{m} (-u_{n-1} + 2u_n - u_{n+1}) \quad (2.22)$$

Ce sont les équations que l'on obtiendrait en admettant que chaque ion est relié à ses voisins par un ressort de constante  $C$ .

Dans le cas général à une dimension où  $\mathcal{H}(p, u)$  est donné par

$$\mathcal{H}(p, u) = \frac{1}{2m} \underset{\sim}{p}^t \cdot \underset{\sim}{p} + \frac{1}{2} \underset{\sim}{u}^t D \underset{\sim}{u} \quad (2.23)$$

les équations de Hamilton conduisent à l'équation du mouvement (voir A.15)

$$\underset{\sim}{m} \ddot{u} = -D \underset{\sim}{u} \quad (2.24)$$

Il s'agit, pour résoudre le problème dynamique, de rechercher les solutions non triviales de (2.22) ou (2.24). Le problème se ramène à la résolution d'un système de  $N$  équations différentielles linéaires à coefficients constants. Ces équations ne sont pas indépendantes, physiquement elles correspondent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés les uns aux autres. Pour simplifier formellement le problème nous cherchons une transformation qui modifie les  $N$  équations couplées (2.24) en  $N$  équations à variables séparées du type oscillateur harmonique.

Nous montrons dans l'appendice A qu'une telle transformation est possible et que le déplacement  $u_n(t)$  d'un atome s'écrit (voir A.29)

$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=0}^{N-1} a_\nu \exp[i(k_\nu n a - \omega_\nu t)] + c.c. \quad (2.25)$$

où

$$k_\nu = \frac{2\pi\nu}{aN}; \quad \nu = 0, 1, \dots, N-1. \quad (2.26)$$

Si l'on exclut le mode  $\nu = 0$ , qui correspond à un déplacement global de l'ensemble de la chaîne, chacun des termes de  $u_n(t)$  est un **mode propre de vibration de la chaîne** : le déplacement  $u_n(t)$  d'un atome autour de sa position d'équilibre peut être décomposé en la somme de  $(N-1)$  modes propres collectifs s'étendant à l'ensemble du cristal.

La décomposition en modes propres et la forme de la dépendance spatiale des  $u_n(t)$  sont une conséquence directe de la symétrie de translation de la chaîne linéaire, c'est un point essentiel clairement mis en évidence dans l'appendice A. Nous montrons aussi dans cet appendice que la **fréquence propre  $\omega_\nu$**  est donnée par

$$\omega_\nu = \sqrt{d_\nu/m} \quad (2.27)$$

où  $d_\nu$  est une valeur propre de la matrice  $\tilde{\tilde{D}}$  (voir A.17). Ceci permet, dans le cas d'interactions entre plus proches voisins, de calculer également  $\omega_\nu$  (voir app. A, § 3).

Dans ce qui suit nous suivons une démarche plus simple : en admettant la décomposition (2.25) de  $u_n(t)$ , nous déterminons  $\omega_\nu$  en remplaçant les modes propres  $u_n(t)$  dans l'équation de mouvement (2.22). Il vient, pour un mode propre  $\nu$ ,

$$\omega_\nu^2 = 2 \frac{C}{m} (1 - \cos k_\nu a) = \frac{4C}{m} \sin^2 \frac{k_\nu a}{2}$$

soit

$$\omega_\nu = \pm 2 \sqrt{\frac{C}{m}} \sin \frac{k_\nu a}{2}$$

On remarque que si on ajoute ou soustrait  $2\pi/a$  aux  $k_\nu$  donnés en (2.26) le déplacement  $u_n(t)$  n'est pas modifié. Nous choisirons dans ce qui suit les  $N$  valeurs de  $k_\nu$  comprises entre  $-\pi/a$  et  $\pi/a$ , qui correspondent pour une chaîne linéaire aux valeurs de  $\mathbf{k}$  comprises dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. D'autre part, la solution pour  $\omega_\nu(k_\nu)$  avec le signe + est équivalente à la

solution avec le signe – et la valeur  $k_\nu$ , opposée. On admet donc que  $k_\nu$  peut prendre les valeurs positives et négatives comprises entre  $-\pi/a$  et  $\pi/a$  et que  $\omega_\nu$  est toujours positif, sans diminuer le nombre de solutions.

En résumé, il y a  $N$  valeurs  $k_\nu$  inéquivalentes, chacune avec une fréquence unique donnée par

$$\omega_\nu = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{k_\nu a}{2} \right|$$

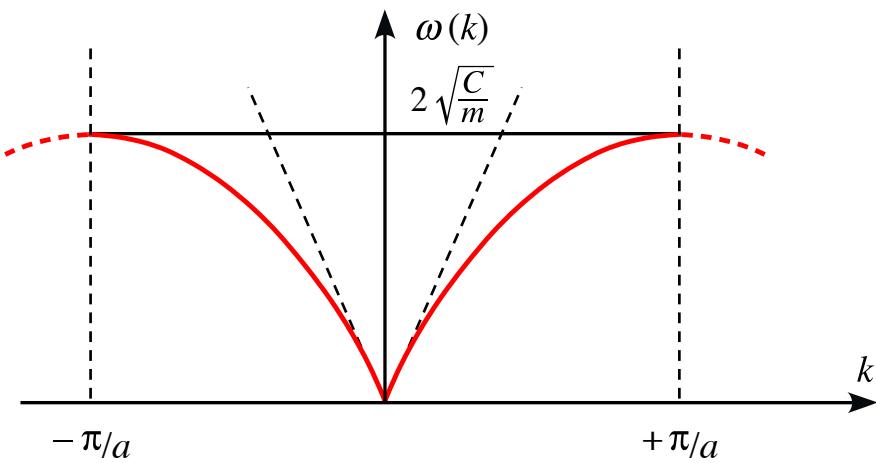


FIGURE 2.4 – Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire en tenant compte uniquement d’interactions entre plus proches voisins. La ligne en trait interrompu correspondrait à un milieu continu ( $a \rightarrow 0$ ).

Notons que dans un schéma de zone étendu, on aurait des valeurs de  $k$  hors de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. Elles se ramènent à des valeurs dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin en leur soustrayant un nombre entier de  $2\pi/a$ , sans modification de la fréquence car  $\omega(k) = \omega(k \pm n2\pi/a)$ . De façon générale on peut toujours se ramener à la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin en translatant le vecteur d’onde  $\mathbf{k}$  d’un vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque, sans modifier la fréquence.

Pour compléter la description de la décomposition en modes propres, notons (voir appendice A, § 4) que l’hamiltonien (2.23) se décompose en une somme d’hamiltoniens type oscillateur harmonique de fréquence  $\omega_\nu$ .

$$\mathcal{H} = \sum_\nu H_\nu(p_\nu, u_\nu) = \sum_\nu \left( \frac{p_\nu^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_\nu^2 u_\nu^2 \right) \quad (2.28)$$

Cette décomposition forme la base du passage d'une description de type classique à une description de type quantique.

### 2.2.3 Discussion des solutions

La relation  $\omega = \omega(k)$  porte le nom de **courbe de dispersion**. Lorsque  $k$  est faible par rapport à  $\pi/a$  (soit lorsque  $\lambda \gg 2a$ ),  $\omega$  est linéaire en  $k$

$$\omega = a\sqrt{\frac{C}{m}}|k| \quad (2.29)$$

C'est le comportement que nous avons rencontré pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu. La vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales. L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret est que la relation linéaire entre  $\omega$  et  $k$  disparaît lorsque  $\lambda$  s'approche de  $2a$ . La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe  $v_g = d\omega/dk$  diminue lorsque  $k$  augmente. A la limite de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin elle s'annule, l'onde ne se propage plus. Dans ce cas  $u_n(t)$  devient,

$$u_n(t) = u \exp(-i\omega t) \underbrace{\exp(in\pi)}_{(-1)^n} + c.c. \quad (2.30)$$

qui correspond à une onde stationnaire. Des atomes successifs vibrent dans des directions opposées



FIGURE 2.5 – Vibration  $u_n$  des atomes dans le cas où  $k = \pm\pi/a$ .

Dans le cas où l'on tient compte des interactions au-delà des proches voisins, le comportement général de  $\omega(k)$  ne change pas :  $\omega(k)$  varie linéairement pour de faibles valeurs de  $k$  par rapport à  $\pi/a$ ,  $\partial\omega/\partial k$  s'annule en  $k = \pm\pi/a$ .

## 2.3 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique à 3 dimensions

Nous considérons maintenant un potentiel harmonique général, à 3 dimensions, du type (2.10) soit

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_\alpha(\mathbf{R}) D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\beta(\mathbf{R}') ; \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

que l'on peut écrire sous forme matricielle (matrice  $3 \times 3$ ),

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (2.31)$$

On montre (voir par ex. A-M, chap. 22) que les matrices  $D(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  obéissent à des propriétés de symétrie, soit :

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\beta\alpha}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (2.32)$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (2.33)$$

$$\sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.34)$$

### 2.3.1 Recherche des modes normaux

Il s'agit donc de résoudre  $3N$  équations du mouvement (une équation pour chacune des 3 composantes des déplacements par rapport à la position d'équilibre  $u_\alpha(\mathbf{R})$  de l'ion  $\mathbf{R}$  des  $N$  ions formant le réseau)

$$m\ddot{u}_\alpha(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U_{harm}}{\partial u_\alpha(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}', \beta} \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\beta(\mathbf{R}') \quad (2.35)$$

Comme dans le cas à une dimension, nous choisissons des conditions de bord périodiques de Born von Karman, soit

$$u(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = u(\mathbf{R}) \quad (2.36)$$

pour chacun des **vecteurs primitifs**  $\mathbf{a}_i$  du réseau de Bravais, où  $N_i$  est le nombre d'atomes dans la direction  $\mathbf{a}_i$ , le nombre total  $N$  étant égal à  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ .

Comme dans le cas à une dimension nous écrivons que les déplacements  $u_\alpha(\mathbf{R})$  peuvent être décomposés en une somme de modes normaux

$$u_\alpha(\mathbf{R}) \sim \sum_\nu a_\nu(0) \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}_\nu) \exp[i\mathbf{k}_\nu \cdot \mathbf{R} - i\omega(\mathbf{k}_\nu)t] + c.c. \quad (2.37)$$

où  $\varepsilon$  est un vecteur, qu'il faut déterminer, et qui indique la direction dans laquelle les ions se déplacent.

La condition (2.36) implique que

$$\exp(i\mathbf{k}_\nu \cdot N_i \mathbf{a}_i) = 1 ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.38)$$

soit que  $\mathbf{k}_\nu$  est de la forme

$$\mathbf{k}_\nu = \sum_{i=1}^3 \frac{\nu_i}{N_i} \mathbf{b}_i ; \quad \nu_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \quad (2.39)$$

avec  $\mathbf{b}_i$  le vecteurs primitifs du réseau réciproque. Comme dans le cas à 1 dimension, il y a  $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  valeurs  $\mathbf{k}_\nu$  distinctes et l'on choisit de représenter les courbes de dispersion  $\omega(\mathbf{k}_\nu)$  dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

En substituant un terme de (2.37) dans les équations de mouvement (2.35) on trouve une équation aux valeurs propres

$$m\omega^2(\mathbf{k}) \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \varepsilon_\beta(\mathbf{k}) \quad (2.40)$$

ou sous forme matricielle,

$$m\omega^2(\mathbf{k}) \varepsilon(\mathbf{k}) \underset{\approx}{=} \mathbf{D}(\mathbf{k}) \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (2.41)$$

où la **matrice dynamique**  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  est définie par

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_R D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.42)$$

En utilisant les relations de symétrie (2.33) et (2.34) on montre que

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) \quad (2.43)$$

ce qui démontre que  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  est une matrice réelle et paire en  $\mathbf{k}$ . Ceci implique que l'équation (2.41) possède 3 vecteurs propres  $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$  ( $s = 1, 2, 3$ ) orthogonaux que l'on peut normaliser,

$$\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{s,s'}$$

A chaque vecteur propre  $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}_\nu)$  correspond une fréquence propre  $\omega_s(\mathbf{k}_\nu)$ . On a donc finalement,

$$u_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_\nu \sum_{s=1}^3 a_{\nu,s} \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha,s}(\mathbf{k}_\nu) \exp[i\mathbf{k}_\nu \cdot \mathbf{R} - i\omega_s(\mathbf{k}_\nu)t] + c.c. \quad (2.44)$$

On en conclut que dans un réseau de Bravais monoatomique il existe  $3N$  modes propres donnés par (2.44). En effet, il existe pour chacune des  $N$  valeurs  $\mathbf{k}_\nu$  dans une cellule primitive, 3 directions  $\boldsymbol{\varepsilon}_s$  de polarisation.

### 2.3.2 Discussion des solutions, résultats expérimentaux

Nous avons montré dans le cas à une dimension que, pour de faibles valeurs de  $\mathbf{k}$ , la fréquence  $\omega(\mathbf{k})$  varie linéairement avec  $k$ . Ce comportement subsiste à 3 dimensions, il est relié au fait que pour  $k$  faible la matrice  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  donnée en (2.43) est proportionnelle à  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2$ .

Dans le cas à 3 dimensions il est important d'examiner non seulement le comportement des fréquences  $\omega_s(\mathbf{k})$  mais aussi l'orientation du vecteur polarisation  $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$ . Dans un milieu isotrope on peut toujours choisir les directions de polarisation, pour une valeur  $\mathbf{k}$  donnée, de telle sorte qu'une direction (mode longitudinal) soit parallèle à  $\mathbf{k}$ , et deux directions (modes transverses) soient perpendiculaires à  $\mathbf{k}$ . Dans un cristal anisotrope la situation peut être plus complexe, cependant la situation se simplifie si  $\mathbf{k}$  est orienté selon l'un des axes de symétrie du cristal. Si par exemple  $\mathbf{k}$  est situé selon un axe de symétrie de rotation d'ordre 3, 4 ou 6, la situation est équivalente à celle du milieu isotrope.

Nous donnons dans la Fig. 2.6 les courbes de dispersion déterminées pour l'aluminium et pour des valeurs de  $\mathbf{k}$  orientées selon les axes [111] et [200]. On remarque que, comme dans le cas à une dimension, la vitesse de groupe est nulle aux bords de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. On remarque aussi que les 2 modes transversaux sont dégénérés.

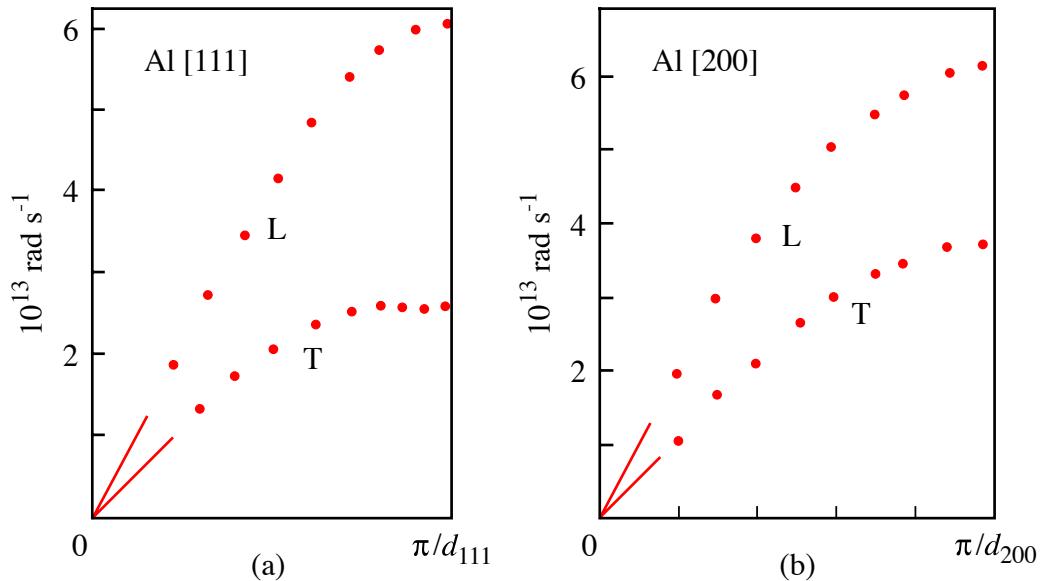


FIGURE 2.6 – Courbes de dispersion de Al pour des valeurs  $\mathbf{k}$  selon [111] et [200]. Les modes longitudinaux s'appellent L, les deux modes transversaux  $T_1$  et  $T_2$  sont dégénérés pour les deux directions choisies et appellés simplement T.

## 2.4 Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base

Les relations de dispersion sont qualitativement différentes dans les cristaux qui possèdent deux ou plusieurs atomes dans une cellule primitive. C'est par exemple le cas de cristaux ioniques tels que NaCl, dont la base est formée de deux atomes différents, ou de cristaux tels que le diamant ou le germanium dont la base est formée de deux atomes identiques. Pour introduire cette nouvelle situation, nous prenons le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé d'atomes identiques, mais ayant deux atomes par cellule primitive.

Pour simplifier les notations, nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et nous notons  $K$  et  $G$  les constantes de rappel correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule (séparés par la distance  $d$ ) et de 2 cellules voisines (séparés par  $a - d$ ).

Comme dans le cas d'une base monoatomique, on choisit des conditions de bord périodiques, correspondant à une chaîne fermée sur elle-même.

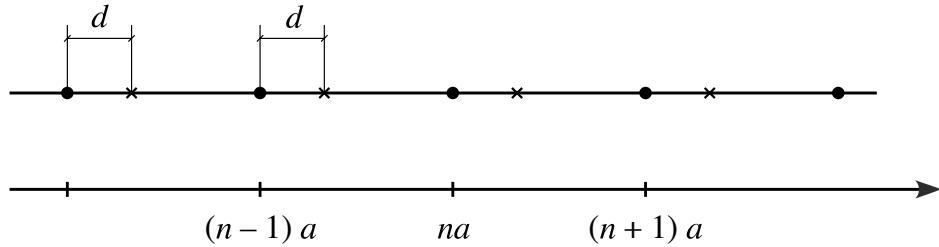


FIGURE 2.7 – Chaîne linéaire à l'équilibre formée de 2 atomes par cellule primitive. Le paramètre du réseau de Bravais est  $a$ .  $d$  est la distance entre les 2 atomes de la base. Nous supposons  $d \leq a/2$ .



L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas

$$U_{harm.} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_{n-1})^2 \quad (2.45)$$

où nous avons noté respectivement  $u_n$  et  $v_n$  les déplacements des ions qui oscillent autour du site  $na$  et  $(na + d)$ , en accord avec l'hypothèse  $d \leq a/2$ ,  $K \geq G$ . Dans le cas où les deux atomes sont égaux, les équations de mouvement s'écrivent,

$$m\ddot{u}_n = -\frac{\partial U_{harm}}{\partial u_n} = -K(u_n - v_n) - G(u_n - v_{n-1}) \quad (2.46)$$

$$m\ddot{v}_n = -\frac{\partial U_{harm}}{\partial v_n} = K(u_n - v_n) + G(u_{n+1} - v_n)$$

Nous cherchons à nouveau des solutions du type

$$\begin{aligned} u_n &= \sum_{\nu=0}^{N-1} a_\nu \exp(ik_\nu na - i\omega_\nu t) + c.c. \\ v_n &= \sum_{\nu=0}^{N-1} b_\nu \exp(ik_\nu na - i\omega_\nu t) + c.c. \end{aligned} \quad (2.47)$$

où  $a_\nu$  et  $b_\nu$  sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives de déplacement des 2 atomes de la base.

Les conditions de bord périodiques imposent que  $\exp(ik_\nu Na) = 1$ , soit que

$$k_\nu = \frac{2\pi}{a} \frac{\nu}{N} \quad \nu = 0, 1, \dots, N-1 \quad (2.48)$$

Comme dans le cas d'une base monoatomique, on choisit les valeurs de  $k_\nu$  comprises dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

En remplaçant les expressions (2.47) dans les équations de mouvement (2.46), on obtient le système d'équations linéaires

$$[m\omega_\nu^2 - (K + G)] a_\nu + [K + G \exp(-ik_\nu a)] b_\nu = 0 \quad (2.49)$$

$$[K + G \exp(ik_\nu a)] a_\nu + [m\omega_\nu^2 - (K + G)] b_\nu = 0$$

Les solutions non triviales correspondent aux fréquences propres  $\omega_\nu(k)$  qui annulent le déterminant,

$$\omega_\nu^2 = \frac{K+G}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(K+G)^2 - 4KG \sin^2 \frac{k_\nu a}{2}} \quad (2.50)$$

avec

$$\frac{a_\nu}{b_\nu} = \mp \frac{K + G \exp(ik_\nu a)}{|K + G \exp(ik_\nu a)|} \quad (2.51)$$

Ainsi pour chacune des  $N$  valeurs de  $k_\nu$  il y a 2 solutions, ce qui correspond à  $2N$  modes normaux de vibration, en accord avec ce problème où l'on a 2 ions dans chacune des  $N$  cellules primitives.

Les 2 solutions  $\omega_\nu(k)$  de (2.50) sont les 2 **branches** de la relation de dispersion, elles sont représentées dans la Fig. 2.8.

La branche inférieure, dite **acoustique**, a la même structure que celle obtenue dans le cas d'une base monoatomique. La relation entre  $\omega$  et  $k$  est linéaire pour des faibles valeurs de  $k$ , sa vitesse de groupe s'annule en bord de zone. La branche supérieure est dite **optique** car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le comportement optique de ces cristaux.

Pour comprendre le comportement différent des modes optique et acoustique, étudions séparément les cas où  $k \sim 0$  et  $k \sim \pi/a$ .

Cas où  $k \ll \pi/a$

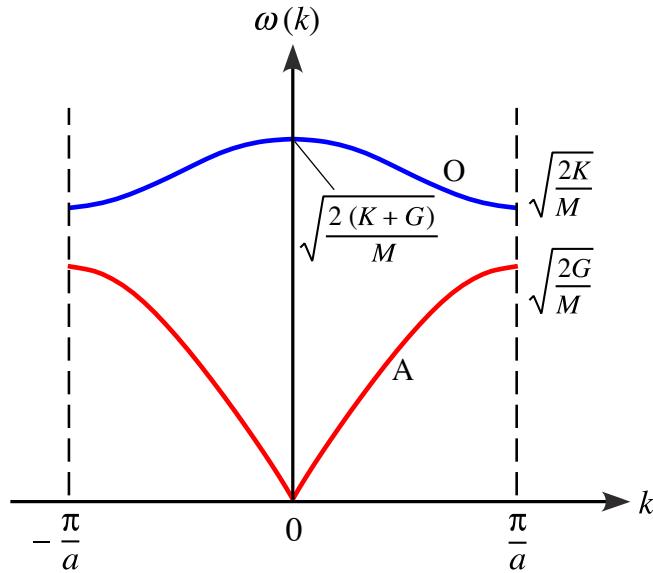


FIGURE 2.8 – Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique. La branche inférieure est dite acoustique, la branche supérieure optique.

Dans ce cas les solutions (2.50) sont données par

$$\omega_+ \cong \sqrt{\frac{2(K+G)}{m}} - O(ka)^2 \quad (2.52)$$

$$\omega_- \cong \sqrt{\frac{K \cdot G}{2m(K+G)}} (ka)$$

La solution  $\omega_-$  correspond au mode acoustique, elle est telle que  $a_\nu = +b_\nu$ , ce qui signifie que les 2 ions d'une même cellule sont en phase. La solution  $\omega_+$ , qui correspond au mode optique, est telle que  $a_\nu = -b_\nu$ . Ainsi pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase, ce mouvement est schématisé ci-dessous.



FIGURE 2.9 – Mode optique de grande longueur d'onde dans une chaîne linéaire de base diatomique.

Cas où  $k = \pi/a$

Dans ce cas les fréquences  $\omega$  sont données par

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad \omega_- = \sqrt{\frac{2G}{m}} \quad (2.53)$$

correspondant respectivement à  $a_\nu = -b_\nu$  et  $a_\nu = +b_\nu$ . Dans le cas où  $k = \pi/a$  les mouvements dans 2 cellules voisines sont en opposition de phase [ $\exp(ik_\nu a) = (-1)^n$ ], et les mouvements des atomes correspondants sont décrits dans la Fig. 2.10.

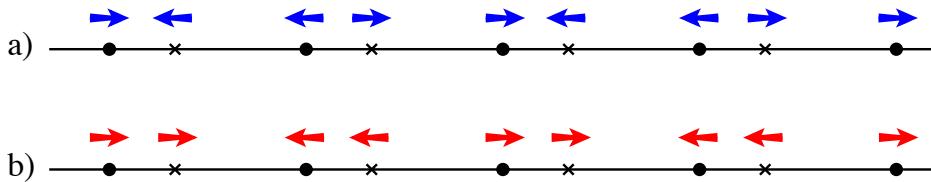


FIGURE 2.10 – Mode optique (a) et acoustique (b) avec  $k = \pi/a$  pour une chaîne linéaire de base diatomique.

Dans chaque cas, seul un type de distance ( $d$  ou  $a - d$ ) est modifié, ce qui explique que les fréquences dépendent uniquement de  $K$  ou  $G$ .

Pour résumer on peut dire que : dans le cas **acoustique** les ions d'une cellule primitive se déplacent essentiellement en phase, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules ; dans le cas **optique** les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules. Il est aussi intéressant de remarquer qu'il existe une bande de fréquence, pour laquelle il n'y a aucun mode vibratoire, située entre les branches acoustique et optique.

Dans le cas à 3 **dimensions**, pour une cellule primitive avec une base de  $p$  atomes, il apparaît  $3N$  modes acoustiques et  $(3p - 3)N$  modes optiques de vibration. Le comportement qualitatif est le même que celui calculé dans le cas à une dimension. A titre d'exemple nous donnons dans la Fig. 2.11 la relation de dispersion déterminée dans le cas d'un cristal de germanium.

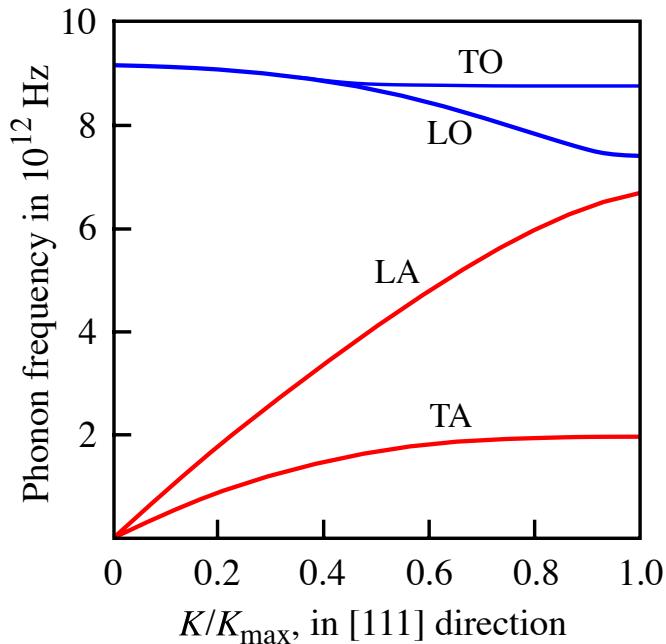


FIGURE 2.11 – Relation de dispersion dans la direction [111] d'un cristal de germanium à 80 K. Les 2 branches acoustiques transversales (TA) sont dégénérées, de même que les 2 branches optiques transversales (TO).

## 2.5 Quantification des ondes élastiques

Dans un modèle classique la chaleur spécifique d'un solide est une constante, l'expérience montre cependant qu'elle décroît à basse température. Ce comportement ne peut être compris que si l'on introduit la quantification des vibrations se propageant dans un solide. Ce problème est très proche de celui de la quantification des niveaux d'énergie et des amplitudes de vibration d'un oscillateur harmonique. Nous rappelons quelques notions sur l'oscillateur harmonique dans le § ci-dessous, puis nous indiquerons que l'on peut aussi du point de vue quantique décomposer les vibrations d'un solide en une somme de modes propres, chaque mode étant régi par une équation de type oscillateur harmonique.

### 2.5.1 Rappel sur l'oscillateur harmonique

L'exemple le plus simple d'un oscillateur est celui d'une particule de masse  $m$  se déplaçant dans un potentiel

$$V(x) = \frac{1}{2}Cx^2$$

Mais l'oscillateur harmonique intervient également dans l'étude du champ électromagnétique, qui est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs indépendants. La quantification du champ est obtenue en quantifiant les oscillateurs associés aux divers modes propres de la cavité.

En mécanique classique l'énergie de la particule est donnée par

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

où  $\omega = \sqrt{C/m}$  est la fréquence propre d'oscillation.  $E$  est une constante du mouvement, qui peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0, et en principe l'infini.

En **mécanique quantique** les grandeurs classiques  $x$  et  $p$  sont remplacées par les observables  $x$  et  $p$ , qui vérifient la relation de commutation

$$[x, p] = i\hbar$$

L'opérateur hamiltonien  $\mathcal{H}$  du système s'écrit

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (2.54)$$

et les fonctions propres de l'équation de Schrödinger stationnaire sont solution de

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.55)$$

L'équation aux valeurs propres (2.55) se résout de façon élégante en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation. Le calcul montre que les valeurs propres sont de la forme

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.56)$$

où  $n = 0, 1, 2, \dots$ . En mécanique quantique les états d'énergie de l'oscillateur harmonique sont quantifiés et ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur. Remarquons d'autre part que l'énergie la plus basse possible n'est pas nulle, la fonction d'onde associée a aussi une certaine extension spatiale. Cette différence entre les résultats classique et quantique a son origine dans les relations d'incertitude, qui interdisent de minimiser simultanément l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. L'état fondamental correspond à un compromis dans lequel la somme de ces deux énergies est minimum. On dit que l'énergie  $1/2 \hbar\omega$  est **l'énergie de point zéro** de l'oscillateur harmonique.

### 2.5.2 Quantification des ondes élastiques. La notion de phonons

Pour déterminer les niveaux d'énergie d'un cristal harmonique (avec une base monoatomique) formé de  $N$  ions, il faut déterminer les valeurs propres de l'hamiltonien quantique correspondant à l'hamiltonien classique

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{R}} p^2(\mathbf{R}) + U_{harm.} \quad (2.57)$$

où  $U_{harm.}$  est donné par (2.10). Nous avons montré dans l'appendice A pour le cas d'une chaîne linéaire, que l'hamiltonien (2.19) (qui est l'équivalent à une dimension de 2.57), peut être exprimé comme une somme de  $N$  hamiltoniens découplés de type oscillateur harmonique. Chaque hamiltonien est associé à un mode propre de vibration du cristal. Le passage d'une description classique à la description quantique est fait dans l'appendice B. Nous montrons pour la chaîne linéaire que l'hamiltonien  $\mathcal{H}$  a pour état propre un état  $|\Omega\rangle$  caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques  $n_\nu$ , où  $n_\nu$  est un entier positif ou nul

$$\mathcal{H} |n_1, \dots, n_\nu, \dots n_{N-1}\rangle = E |n_1, \dots, n_\nu, \dots n_{N-1}\rangle \quad (2.58)$$

où

$$E = \sum_{\nu=1}^{N-1} \hbar\omega_\nu \left( n_\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2.59)$$

Ce résultat se généralise à 3 dimensions et on peut écrire (2.57) sous la forme de 3  $N$  hamiltoniens correspondant à des oscillateurs harmoniques découplés, les fréquences de ces oscillateurs correspondent aux 3  $N$  modes normaux

classiques décrits au paragraphe 2.3. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier, de fréquence angulaire  $\omega_s(\mathbf{k}_\nu)$ , ne peut prendre que l'ensemble discret de valeurs

$$\left( n_{\mathbf{k}_\nu, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu)$$

où  $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$ , noté **nombre d'occupation** du mode normal  $\nu, s$ , prend les valeurs  $0, 1, 2, \dots$ . L'énergie totale est la somme des énergies des modes normaux

$$E = \sum_{\mathbf{k}_\nu, s} \left( n_{\mathbf{k}_\nu, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu) \quad (2.60)$$

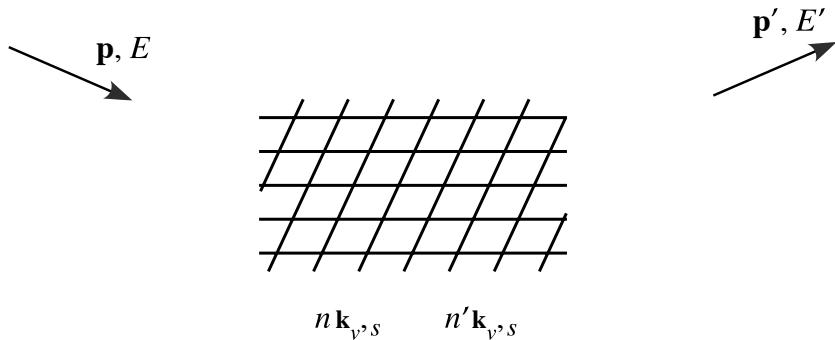
Nous avons décrit le résultat (2.60) en terme de nombre d'occupation des modes normaux de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_\nu$  et d'indices  $s$ , où  $s$  caractérise la polarisation et la branche (acoustique ou optique) du mode normal considéré. En général le langage des modes normaux est remplacé par une description de type corpusculaire, équivalente à la terminologie utilisée dans la description quantique du champ électromagnétique. Dans cette théorie les énergies des modes normaux de la radiation E.M. dans une cavité sont données par  $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$  où  $\omega$  est la fréquence angulaire du mode. Dans ce cas on ne parle pas du nombre d'occupation  $n$  du mode de fréquence  $\omega$ , mais du nombre  $n$  de **photons** de fréquence  $\omega$ . De la même manière, au lieu de parler du nombre d'occupation  $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$  du mode normal de fréquence  $\omega_s(\mathbf{k}_\nu)$ , on dit qu'il y a  $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$  **phonons** de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_\nu$  et de polarisation  $s$  présents dans le cristal. Cette terminologie est particulièrement utile lorsqu'on examine les processus d'échange d'énergie entre modes normaux, entre un électron et les modes normaux, ou encore entre une onde E.M. et une vibration du réseau.

Cependant, il faut bien réaliser qu'un phonon n'est pas une particule, on parle de quasiparticule, car il n'y a pas d'observable de position. La quasi-particule est délocalisée sur l'ensemble du cristal.

## 2.6 Règles de sélection pour l'interaction entre une particule (ou rayonnement) et les phonons

Le but de ce paragraphe est de montrer que lors de l'interaction d'une particule (par exemple un neutron) avec un cristal, il existe des règles de

sélection lors du processus d'échange d'énergie et de quantité de mouvement entre la particule et les phonons du cristal. Pour cela nous considérons un état initial caractérisé par une particule d'énergie  $E$  et de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  et un nombre  $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$  de phonons dans le mode  $\mathbf{k}_\nu, s$ . L'état final, après interaction, est caractérisé par  $\mathbf{p}'$ ,  $E'$  et  $n'_{\mathbf{k}_\nu, s}$ .



### 2.6.1 Quantité de mouvement d'un phonon

Il faut toutefois bien réaliser que les **phonons d'un réseau ne portent pas de quantité de mouvement**. On peut démontrer sans difficulté ce résultat à une dimension, on a en effet

$$p = m \frac{d}{dt} \sum_{n=1}^N u_n(t) \quad (2.61)$$

où  $u_n(t)$  est donné par (2.25). En ne considérant qu'un mode  $\nu$  on a

$$u_n(t) \sim a_\nu \exp [i(k_\nu n a - i\omega_\nu t)] + c.c.$$

et

$$k_\nu = \frac{2\pi}{a} \frac{\nu}{N}$$

En remplaçant (2.25) dans (2.61), il vient

$$p_\nu = -i\omega_\nu m a_\nu \exp(-i\omega_\nu t) \sum_{n=1}^N \exp(ik_\nu n a) + c.c.$$

La somme est une série géométrique qui s'annule pour toutes les valeurs  $k_\nu$  compatibles avec les conditions aux bords de la chaîne linéaire. On a ainsi démontré, dans le cas classique, que la quantité de mouvement associée au mode normal  $\mathbf{k}_\nu$ , donc au phonon  $\mathbf{k}_\nu$ , s'annule. Dans le cas où  $\mathbf{k}_\nu = \mathbf{0}$ , les amplitudes sont les mêmes pour tous les ions du cristal, la quantité de mouvement résultante est non nulle.  $\mathbf{k}_\nu = \mathbf{0}$  correspond à une translation globale du cristal, ce n'est pas un mode propre vibrationnel. Toutefois, c'est le déplacement en bloc du cristal qui assure la conservation de la quantité de mouvement lors d'une interaction entre une particule (ou un rayonnement) et le cristal. Ce calcul à une dimension se généralise immédiatement à 3 dimensions, de même que lorsque les vibrations du réseau sont décrites quantiquement.

### 2.6.2 Règles de sélection

Lors de l'interaction entre une particule incidente dans le cristal et les phonons, tout se passe comme si une pseudo quantité de mouvement,  $\hbar\mathbf{k}$ , que l'on notera "crystal momentum", était conservée à un vecteur  $\hbar\mathbf{G}$  du réseau réciproque près. Pour démontrer ce résultat, il faut tenir compte de la symétrie de translation du réseau. Prenons par exemple l'interaction entre un neutron (n) et les ions du réseau (i). L'hamiltonien d'interaction s'écrit,

$$\mathcal{H}_{n-i} = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})) \quad (2.62)$$

où  $\mathbf{r}$  représente la position du neutron. A cause de la symétrie de translation du réseau, cet hamiltonien ne change pas lorsque

$$\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_0 \quad \text{et} \quad \mathbf{u}(\mathbf{R}) \longrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (2.63)$$

où  $\mathbf{R}_0$  est un vecteur du réseau de Bravais. En effet, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{n-i} &\longrightarrow \sum_{\mathbf{R}} w[\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] = \\ &\sum_{\mathbf{R}} w[\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] = \mathcal{H}_{n-i} \end{aligned}$$

C'est cette invariance qui est à l'origine des règles de sélection. Nous montrons à l'appendice B, § 4, que, dans le cas d'une chaîne linéaire, l'on a,

$$p + \sum_{\nu} \hbar k_{\nu} n_{\nu} = p' + \sum_{\nu} \hbar k_{\nu} n'_{\nu} \text{mod} \frac{2\pi\hbar}{a}$$

Ce résultat se généralise à 3 dimensions,

$$\mathbf{p} + \sum_{\nu,s} \hbar \mathbf{k}_{\nu} n_{\mathbf{k}_{\nu},s} = \mathbf{p}' + \sum_{\nu,s} \hbar \mathbf{k}_{\nu} n'_{\mathbf{k}_{\nu},s} + \hbar \mathbf{G} \quad (2.64)$$

où  $\mathbf{G}$  est un vecteur du réseau réciproque. Il faut noter que cette règle de sélection est plus faible que celle que l'on obtiendrait si le cristal possédait la symétrie de translation complète de l'espace vide. Elle est vraie à un vecteur du réseau réciproque près, car la symétrie de translation du cristal est uniquement celle du réseau de Bravais.

Pour décrire l'interaction, il faut encore ajouter la conservation de l'énergie, soit

$$E + \sum_{\mathbf{k}_{\nu},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}_{\nu}) n_{\mathbf{k}_{\nu},s} = E' + \sum_{\mathbf{k}_{\nu},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}_{\nu}) n'_{\mathbf{k}_{\nu},s} \quad (2.65)$$

## 2.7 Diffraction des neutrons par un cristal

Les relations de dispersion  $\omega(\mathbf{k})$  sont en général déterminées par la diffusion inélastique de neutrons impliquant l'émission ou l'absorption de phonons. Un neutron "voit" le cristal essentiellement par interaction avec les noyaux des atomes, il peut traverser le cristal sans interaction ou en excitant un faible nombre de modes vibratoires du cristal. D'autre part les énergies et longueurs d'onde associées au neutron ont le bon ordre de grandeur pour sonder le cristal. On obtient pour  $n$  entier,

$$\begin{aligned} k &= 10^n \text{ cm}^{-1} & \rightarrow & \lambda = 6.28 \cdot 10^{8-n} \text{ \AA} \\ E &= 2.07 \cdot 10^{2n-19} \text{ eV} & \rightarrow & T = \frac{E}{k} = 2.4 \cdot 10^{2n-15} \text{ K} \end{aligned}$$

Ainsi les neutrons ayant une valeur  $k \cong 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant au bord de zone, ont une longueur d'onde  $\lambda \cong 6.28 \text{ \AA}$  qui est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. La température associée correspond à  $T \cong 24 \text{ K}$ , on parle de neutrons thermiques.

Considérons tout d'abord le cas d'une **diffusion élastique**, soit sans modification de l'état vibratoire du cristal,  $n'_{\mathbf{k}_{\nu},s} = n_{\mathbf{k}_{\nu},s}$  (zero phonon scattering). Dans ce cas (2.64) et (2.65) deviennent en notant  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}_n$  et  $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'_n$  ( $\mathbf{k}_n$  est le vecteur d'onde du neutron à ne pas confondre avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\nu}$  du mode normal)

$$k_n = k'_n \quad \text{et} \quad \mathbf{k}'_n = \mathbf{k}_n + \mathbf{G} \quad (2.66)$$

Ce sont précisément les conditions de diffraction de von Laue, établies dans le cas des rayons X. Ainsi la diffusion élastique de neutrons donne les mêmes informations que la diffraction des rayons X. D'autre part, comme le neutron porte un moment magnétique, qui peut interagir avec le moment magnétique d'un atome, la diffraction de neutrons donne en plus des informations sur la structure magnétique des cristaux.

Ce sont les neutrons qui émettent ou absorbent un phonon qui donnent des informations sur les courbes de dispersion. On parle de **diffusion à un phonon** (one-phonon scattering). Prenons pour être spécifique le cas où le neutron absorbe un phonon, les équations (2.64) et (2.65) donnent,

$$\begin{aligned} E' &= E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}) && \text{avec } n'_{\mathbf{k},s} - n_{\mathbf{k},s} = -1 \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{G} \end{aligned} \quad (2.67)$$

En tirant  $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$  de la seconde relation et en remarquant que  $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ , il vient à partir de la 1<sup>ère</sup> relation

$$\frac{p'^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} + \hbar\omega_s \left( \frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \right) \quad (2.68)$$

Lors de la mesure, l'énergie et la quantité de mouvement du neutron incident sont connues. On détermine, pour une direction de détection donnée, qui fixe la direction de  $\mathbf{p}'$ , l'énergie du neutron diffusé, ce qui permet de calculer  $\omega_s$  et  $\mathbf{p}'$ . Toutes les grandeurs intervenant dans (2.68) sont ainsi connues, et l'on observe un pic de diffusion en fonction de l'énergie des neutrons diffusés lorsque la relation (2.68) est satisfaite. Un tel spectre expérimental est donné dans la Fig. 2.12.

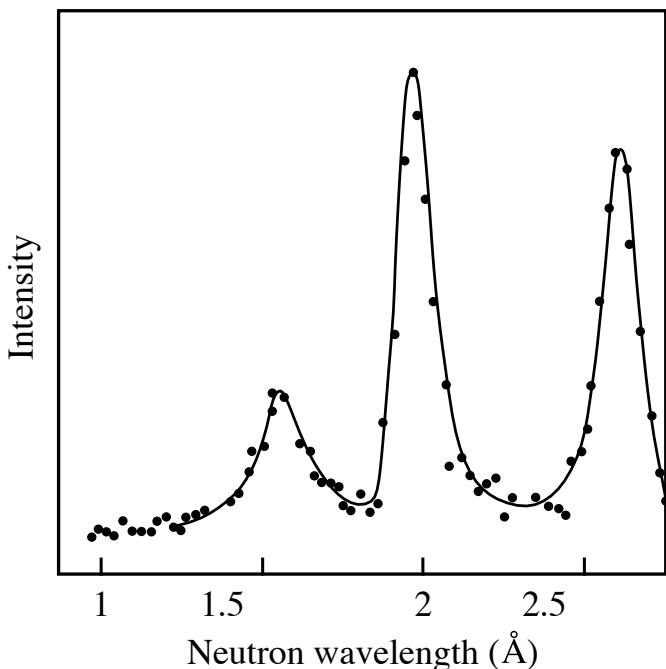


FIGURE 2.12 – Diffusion de neutrons sur un cristal de cuivre : le nombre de neutrons émergeant dans une direction donnée, pour une énergie incidente donnée, est reporté en fonction de la longueur d’onde des neutrons diffusés. La largeur des pics est une mesure du temps de vie des phonons.