CHAPITRE 5

PHONONS ET VIBRATIONS DES RESEAUX

Pr. A. Belayachi
Université Mohammed V – Agdal Faculté des Sciences Rabat
Département de Physique - L.P.M
belayach@fsr.ac.ma

1. Défaut du modèle du réseau statique

Lors des études faites dans les précédents chapitres nous avons considéré que les atomes, ions et molécules constituant le réseau cristallin étaient immobiles, fixes et rigides. Cependant ce modèle ne peut être valable qu'à température nulle. A T≠ 0, chaque ion doit avoir une énergie thermique, et par conséquent, un certain mouvement autour de sa position d'équilibre. Dans la théorie quantique des solides même à température nulle, le modèle du réseau statique est incorrect, car le principe d'incertitude de Heisenberg fait que $\Delta x.\Delta p \geq h$ implique que les ions localisés possèdent une certaine quantité de mouvement quadratique moyenne non nulle.

Le modèle du réseau statique échoue dans le traitement de beaucoup de faits expérimentaux qu'on peut regrouper en trois grandes catégories:

1. **Echecs dans l'explication des propriétés d'équilibre:**

- **écarts dans les calculs des énergie de cohésion de cristaux moléculaires (Chapitre 4: Energie de cohésion des solides, Devoir 4);**
- **existence de la dilatation thermique;**
- **origine de chaleur spécifique c_v du réseau;**
- **fusion des solides.**

2. Echecs dans l'explication des propriétés de transport:

- dépendance en température du temps de relaxation électronique;
- écart par rapport à la loi de Wiedmann-Franz (Chapitre 6: Conductivités électrique et thermique des métaux);
- existence de la supraconductivité (Chapitre 7);
- conductivité thermique des isolants;
- transmission du son par les solides.

3. Echecs dans l'explication des interactions de divers types de rayonnements avec le solide:

- réflectivité des cristaux ioniques;
- diffusion inélastique de la lumière par les phonons;
- diffusion des neutrons.

Dans ce qui suit, on considère que le cristal n'est plus statique mais assujetti à des vibrations élastiques. Chaque atome, ion ou molécule est animé d'un mouvement oscillatoire autour d'une position d'équilibre. L'objectif est de déterminer la fréquence ω de l'onde vibratoire en fonction de son vecteur d'onde K.

2. Approximation du cristal harmonique

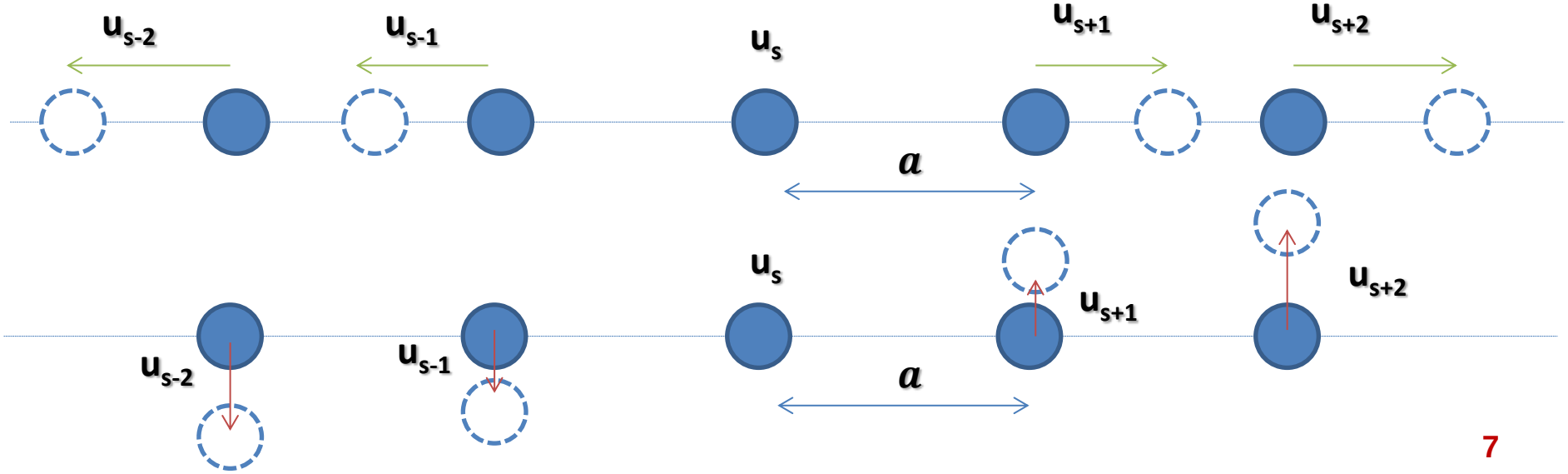
Dans le traitement classique des vibrations du réseau nous ferons deux hypothèses:

- **On suppose que la position d'équilibre moyenne de chaque ion ou atome est un site $\vec{R}$ du réseau de Bravais, qui représente la position moyenne et non pas sa position instantanée fixe.**
- **On suppose que les déplacements u de chaque atome ou ion à partir de sa position d'équilibre se font sur des longueurs petites devant l'espacement interatomique. Ceci conduit à une théorie simple « l'approximation harmonique » à partir de laquelle on peut extraire des résultats quantitatifs précis qui sont souvent en excellent accord avec les propriétés observées dans les solides.**

3. Théorie classique du cristal harmonique

3.1 Vibrations d'une chaîne monoatomique

Nous supposons qu'une onde élastique de vecteur d'onde $\vec{K}$ se propage dans une direction telle que les polarisations en soient purement ou longitudinales (déplacement colinéaire à $\vec{K}$) ou transversales (déplacement perpendiculaire à $\vec{K}$).



3.2 Relation de dispersion

Soit C_p la constante de rappel entre l'atome s et l'atome $s + p$, s est soumis à l'action de tous les atomes p, $p \neq s$. La force résultante exercée sur l'atome d'indice s s'écrit:

$$F_s = \sum_{p \neq s} C_p (u_{s+p} - u_s) \qquad (1)$$

La deuxième loi de newton donne:

$$F_s = M \frac{d^2 u_s}{dt^2} \qquad (2)$$

En identifiant les deux relations on obtient:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_{p \neq s} C_p (u_{s+p} - u_s) \qquad (3)$$

C'est une équation différentielle linéaire du second ordre, où M représente la masse d'un atome. On cherche une solution de cette équation différentielle sous la forme d'une onde plane monochromatique d'amplitude u_0 et de vecteur d'onde $\overrightarrow{K}$.

$$\begin{cases} u_s = u_0 \exp[isKa - i\omega t] \\ u_{s+p} = u_0 \exp[i(s+p)Ka - i\omega t] \end{cases} \quad (4)$$

- a étant le paramètre du réseau;
- exp désigne la fonction exponentielle;
- ω la pulsation de l'onde monochromatique.

On remplace les expressions de la relation (4) dans (3) ce qui donne:

$$-\omega^2 M u_0 e^{i(sKa-\omega t)} = u_0 e^{i(sKa-\omega t)} \sum_p C_p \left(e^{ipKa} - 1\right) \quad (5)$$

En simplifiant on obtient:

$$\omega^2 M = \sum_p C_p \left(1 - e^{ipKa}\right) \quad (6)$$

De plus $C_p = C_{-p}$, ce qui donne:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{p>0} C_p \left(2 - e^{ipKa} - e^{-ipKa}\right) \quad (7)$$

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa) \quad (8)$$

Si l'interaction se limite au premiers proches voisins, la relation (8) devient:

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M}(1 - \cos Ka) \qquad (9)$$

$$\omega^2 = \frac{4C_1}{M}\sin^2\frac{Ka}{2} \qquad (10)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M}}\left|\sin\frac{Ka}{2}\right| \qquad (11)$$

Appelée relation de dispersion. On choisit ω positive pour un réseau stable. Les figures 1 et 2 donnent les représentations graphiques des relations (10) et (11).

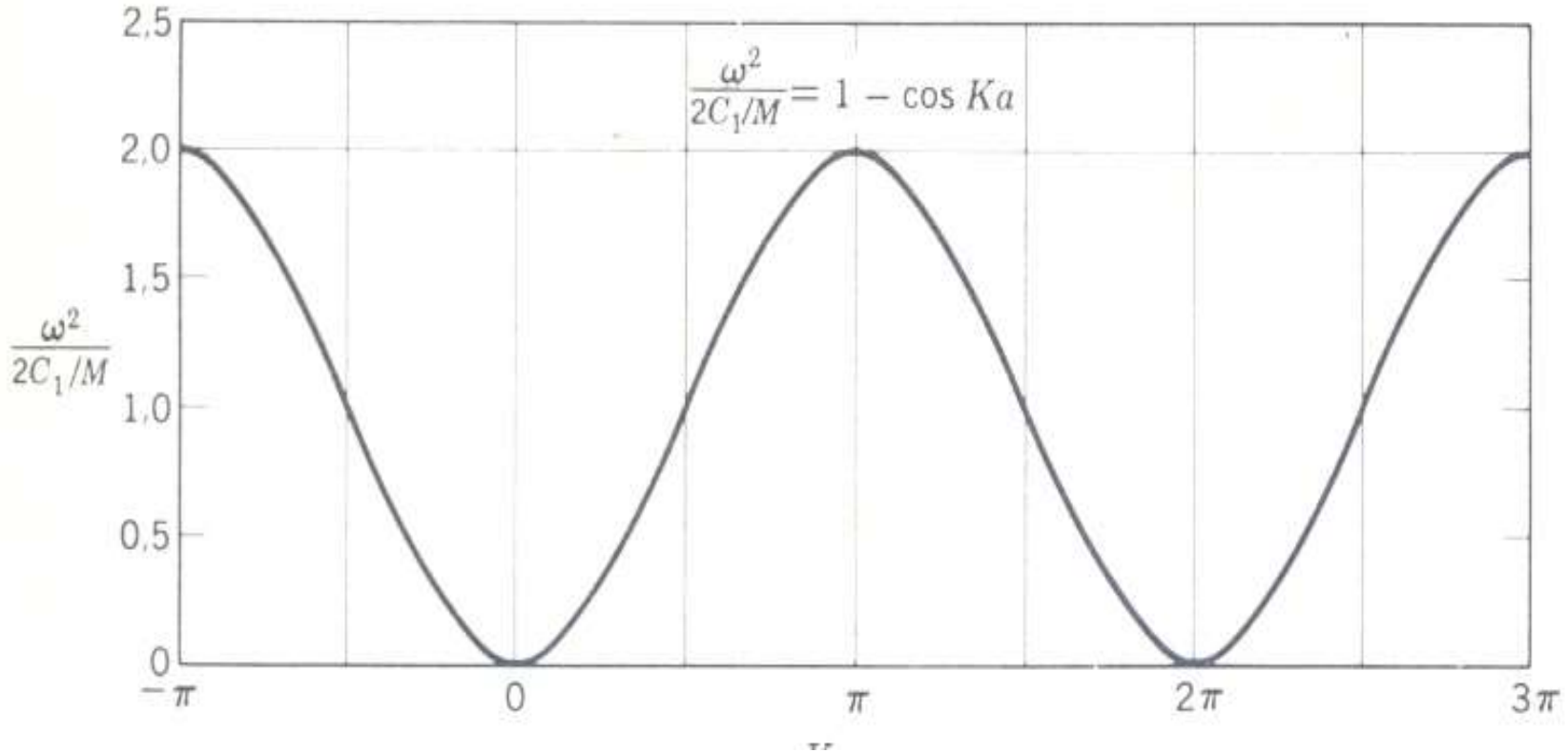


Figure 1: Représentation de la relation $\omega^2 = f(K)$ pour un chaîne monoatomique avec interaction entre premiers proches voisins .

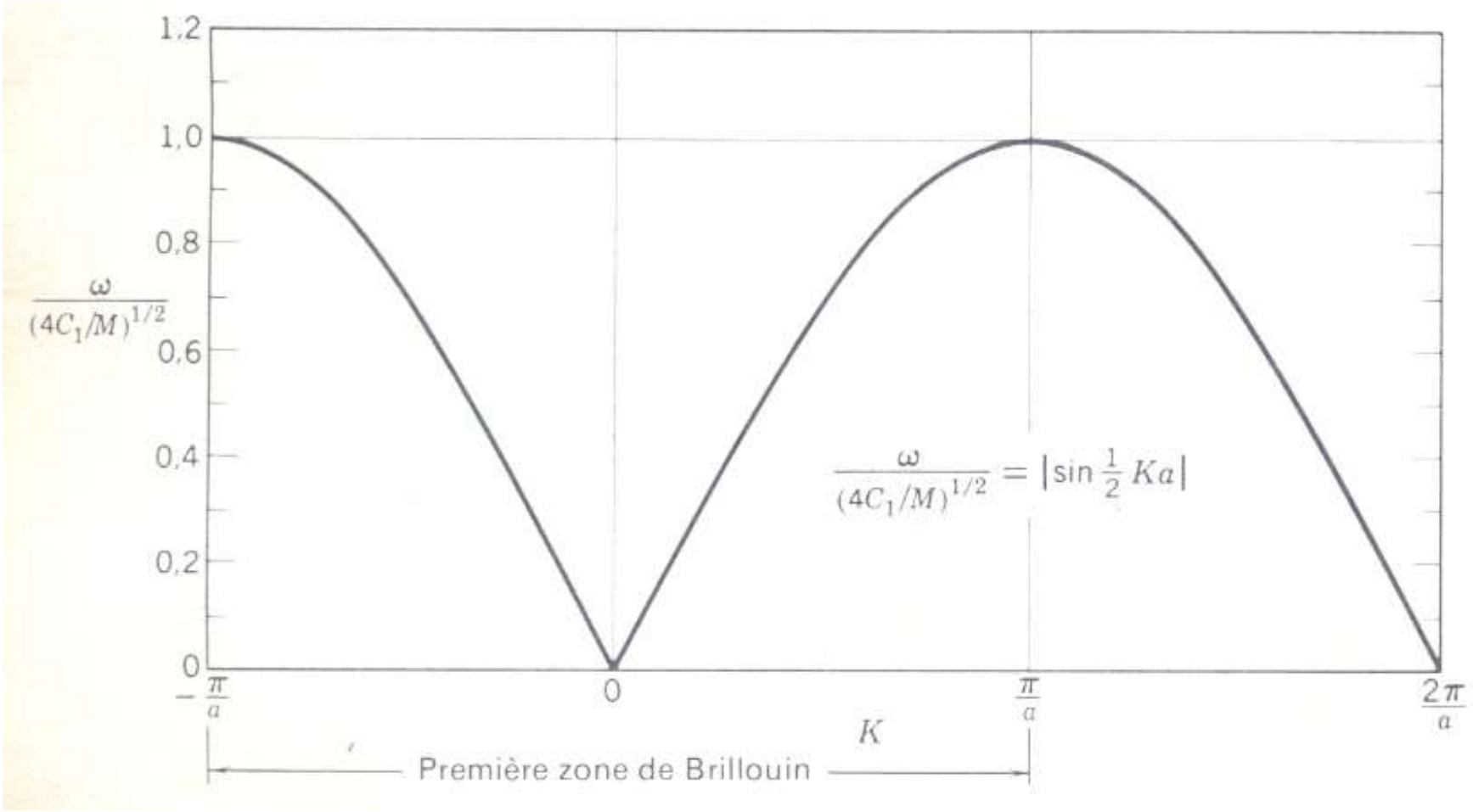


Figure 2: Représentation de la relation $\omega = f(K)$ pour un chaîne monoatomique avec interaction entre premiers proches voisins .

La fonction $\omega(K)$ est périodique et de période $\frac{2\pi}{a}$, elle prend toutes les valeurs possibles pour:

$$-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$$

Ce domaine de valeur de K est confondu avec la première zone de Brillouin de la chaîne linéaire (**Chapitre 1: Les réseaux direct et réciproque**), les valeurs extrêmes de K sont $\pm \frac{\pi}{a}$. Par conséquent, le déplacement des atomes de la chaîne linéaire peut toujours être décrit par un vecteur d'onde situé dans la première zone de Brillouin. Aux limites:

$$K_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$$

la solution:

$$u_s = u_0 \exp[isKa - i\omega t]$$

ne représente pas une onde mobile mais une onde stationnaire. Pour cette onde deux atomes voisins vibrent en opposition de phase, suivant que l'indice s est pair ou impair. Les ondes ne se déplacent ni vers la gauche ni vers la droite.

3.3 Vitesse de groupe

Pour un paquet d'onde la vitesse de groupe est définie par:

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \qquad (12)$$

A trois dimensions on a:

$$\vec{v}_g = \overrightarrow{grad}_K\, \omega(\vec{K}) \qquad (13)$$

Elle représente la vitesse de transmission de l'énergie dans le milieu. D'après la relation (11) on peut calculer v_g:

$$v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} cos \frac{Ka}{2} \qquad (14)$$

$$v_g\left(\pm\frac{\pi}{a}\right) = 0 \qquad (15)$$

La vitesse de groupe est nulle aux limites de la première zone de Brillouin, ce qui confirme que l'onde n'est pas une onde de propagation mais une onde stationnaire.

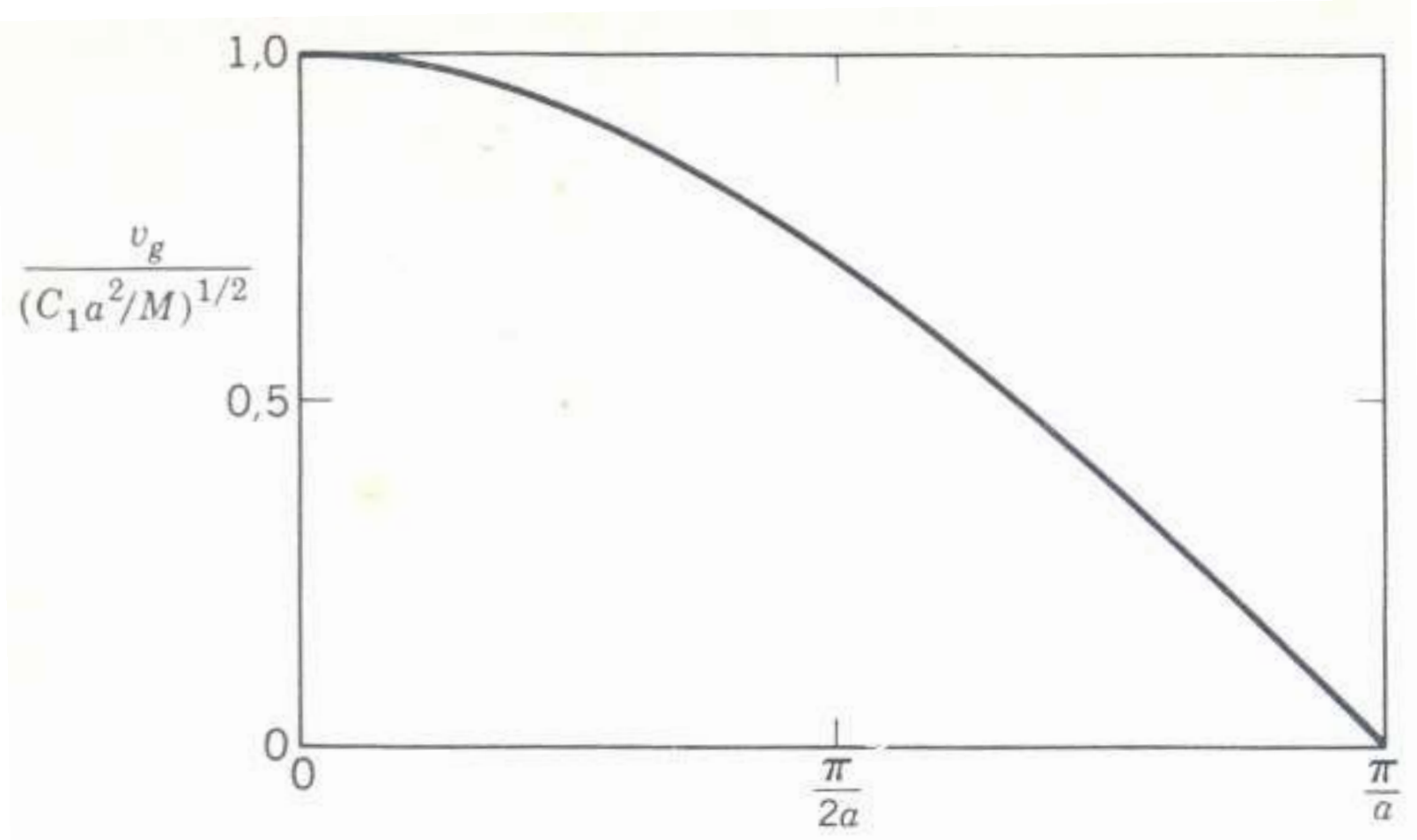
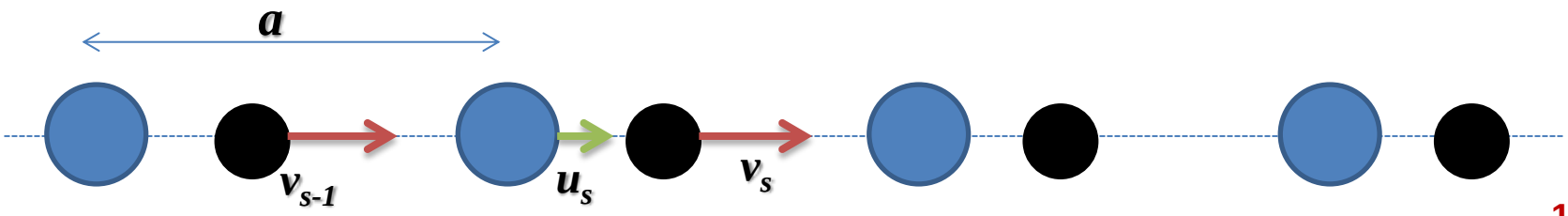


Figure 3: Vitesse de groupe v_g en fonction du module du vecteur d'onde K. A la limite de la première zone de Brillouin la vitesse de groupe est nulle.

4. Vibrations d'une chaîne diatomique

Considérons une chaîne diatomique, de paramètre de réseau *a*, avec deux atomes de masses respectives M_1 et M_2 ($M_1>M_2$). On suppose que chaque atome interagit avec ses proches voisins avec la **même constante de rappel** *C*, on note *u* le déplacement de l'atome de masse M_1 et *v* le déplacement de l'atome de masse M_2. On suppose qu'une onde élastique de vecteur d'onde $\vec{K}$ se propage dans la chaîne.



Les équations de mouvement des atomes s'écrivent:

$$\begin{cases} M_1 \dfrac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \\ M_2 \dfrac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{cases} \quad (16)$$

On cherche des solutions ayant la forme d'onde de propagation d'amplitudes u et v.

$$\begin{cases} u_s = u e^{isKa - i\omega t} \\ v_s = v e^{isKa - i\omega t} \end{cases} \quad (17)$$

On substitue (17) dans (16).

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u = Cv\left(1 + e^{-iKa}\right) - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v = Cu\left(1 + e^{iKa}\right) - 2Cv \end{cases}$$

Le système d'équations linéaires homogènes à deux inconnues ***u*** et ***v*** n'a de solutions non nulles que si le déterminant du système est nul.

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C\left(1 + e^{-iKa}\right) \\ -C\left(1 + e^{iKa}\right) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

On obtient alors une équation :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - cosKa) = 0$$

C'est une équation bicarré en ω. (19)

On résout l'équation par le changement de variable:

$$\Omega = \omega^2$$

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2}sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)} \qquad (20)$$

- L'expression ω^2 avec le signe $-$ traduit la relation de dispersion pour la branche acoustique. Au voisinage de 0, la vitesse de groupe est constante et égale à la vitesse du son.

- L'expression de ω^2 avec le signe $+$ traduit la relation de dispersion pour la branche optique.

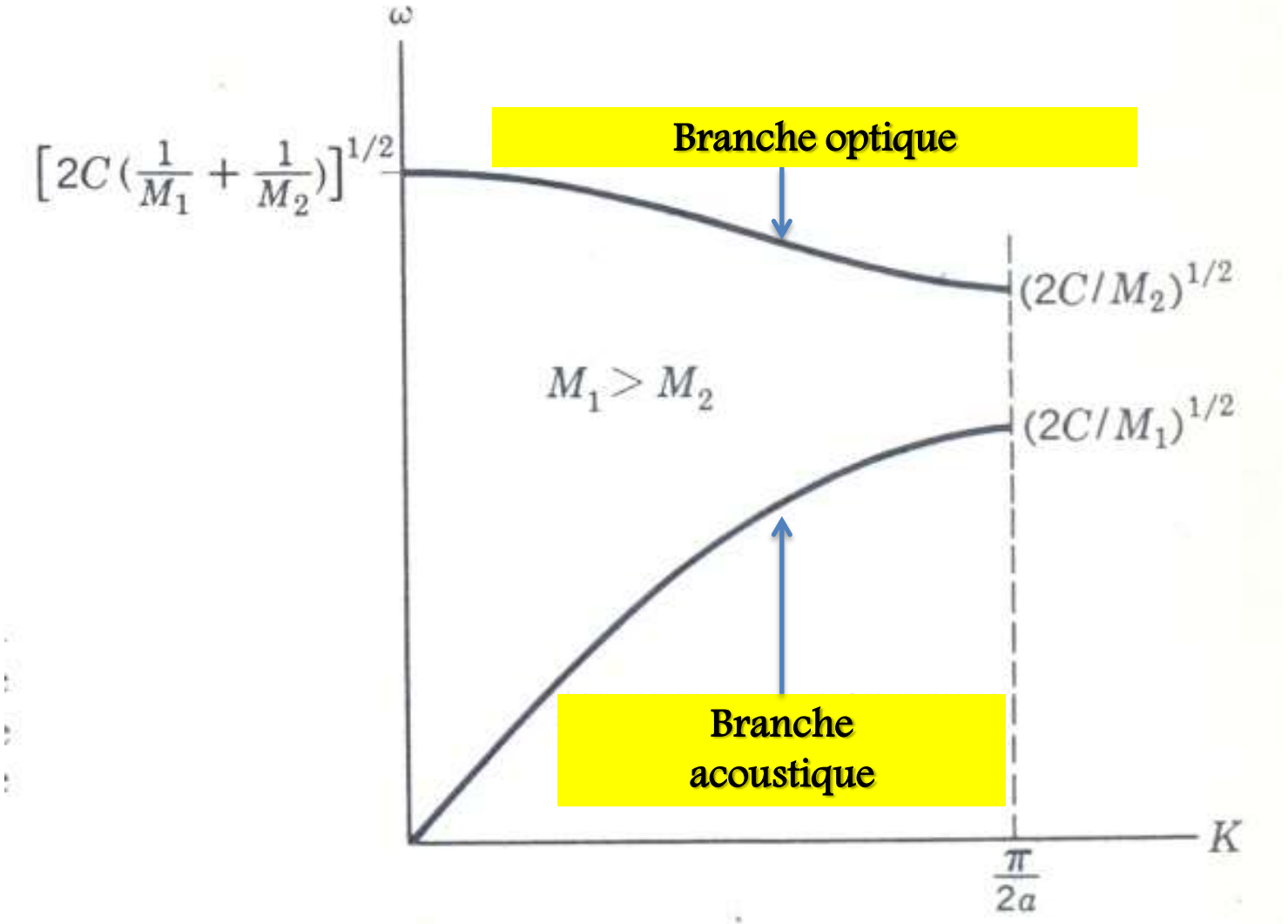


Figure 4: Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique .

La figure 4 ci-dessus montre que les solutions ondulatoires n'existent pas pour les valeurs de ω tel que:

$$\sqrt{\frac{2C}{M_1}} < \omega < \sqrt{\frac{2C}{M_2}}$$

Ce résultat est une caractéristique des ondes élastiques dans les réseaux diatomiques. Il y a une bande interdite de fréquences à la limite de la première zone de Brillouin (Devoir 5). Si on cherche des solutions dans cet intervalle, la valeur du vecteur d'onde *K* sera complexe et l'onde sera amortie dans l'espace.

- Pour la branche optique à $K = 0$, on a:

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_1}{M_2}$$

Les deux atomes vibrent l'un par rapport à l'autre mais leurs centres de gravité restent fixes. Si les atomes ont des charges opposées, on peut engendrer une vibration de ce type par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche optique.

- Pour K petit une autre solution possible est le rapport:

$$\frac{u}{v} = 1$$

Les atomes vibrent ensembles comme dans les vibrations acoustiques de grande longueur d'onde d'où l'appellation branche acoustique.

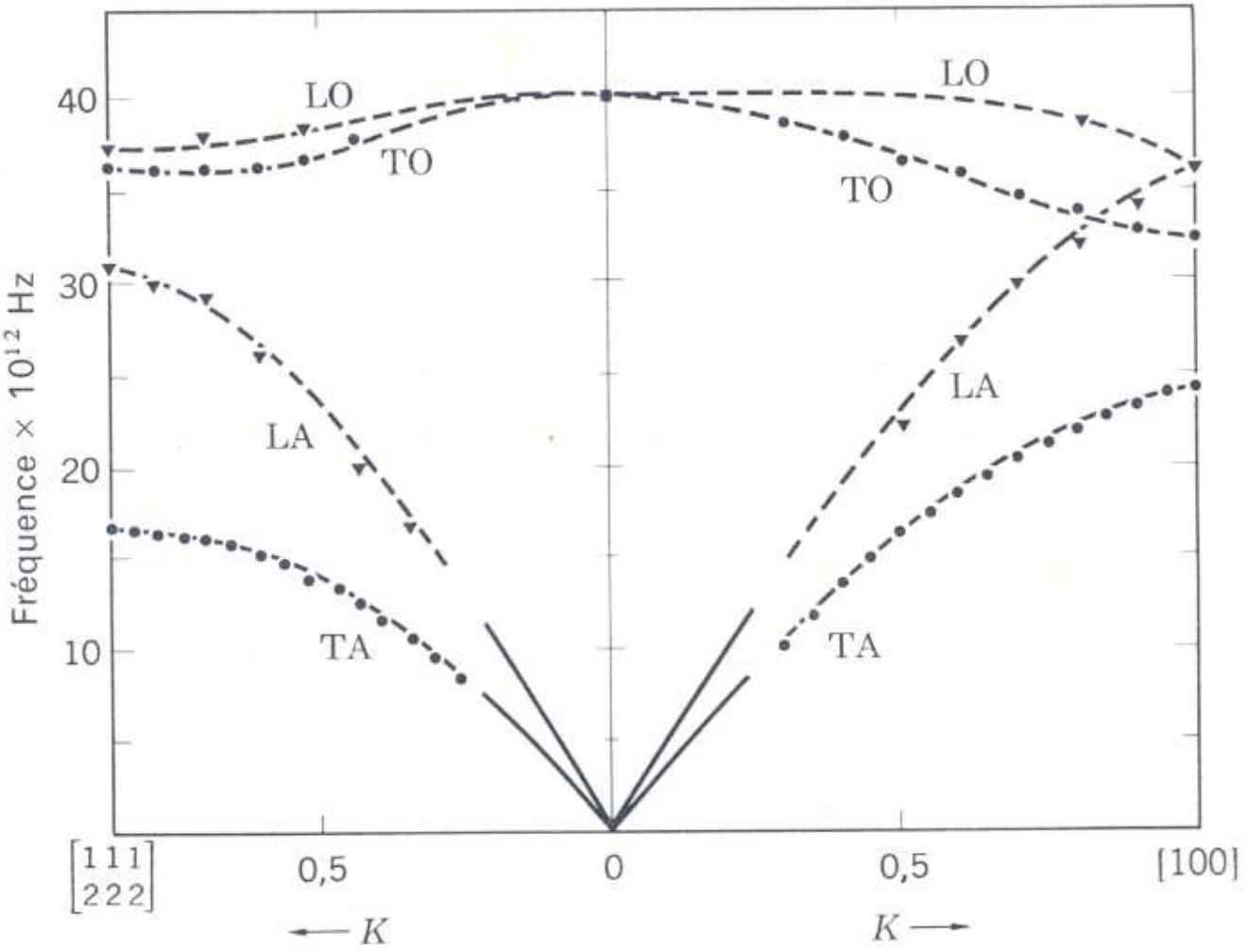


Figure 5: Courbes expérimentales de dispersion $\frac{\omega}{2\pi}$ en fonction de K pour le diamant (deux atomes par maille élémentaire) dans les directions [100] et [111], on voit bien l'existence des deux branches acoustique (A) et optique (O) avec (L) longitudinale et (T) transversale).

5. Chaleur spécifique du réseau et loi de Dulong-Petit

La chaleur spécifique à volume constant, est la grandeur la plus fondamentale pour les solides. Elle est définie par:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

ou u est la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau. c_v est en général appelée chaleur spécifique du réseau, pour la distinguer de la chaleur spécifique électronique (Chapitre 6).

La théorie classique de la physique statistique donne pour la densité d'énergie u :

$$u = \frac{1}{V}\frac{\int H.exp(-\beta H).d\tau}{\int exp(-\beta H).d\tau}$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B : constante de Boltzmann;

T : la température absolue du cristal;

$d\tau$: élément de volume dans l'espace des phases du cristal:

$$d\tau = \prod_{R,\alpha} du_\alpha(R).dp_\alpha(R)$$

H: est l'hamiltonien classique du système.

$$H = \sum_R \frac{p^2(R)}{2m} + U_{statique} + U_{harmonique}$$

Le principe d'équipartition (cours de physique statistique) donne pour la densité d'énergie:

$$u = u_{statique} + 3nk_BT$$

La chaleur spécifique se déduit par dérivation et on obtient:

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B$$

Ce résultat est connu sous le nom de la loi de Dulong et Petit, elle affirme que la contribution à la chaleur spécifique par ion est égale a $3k_B$.

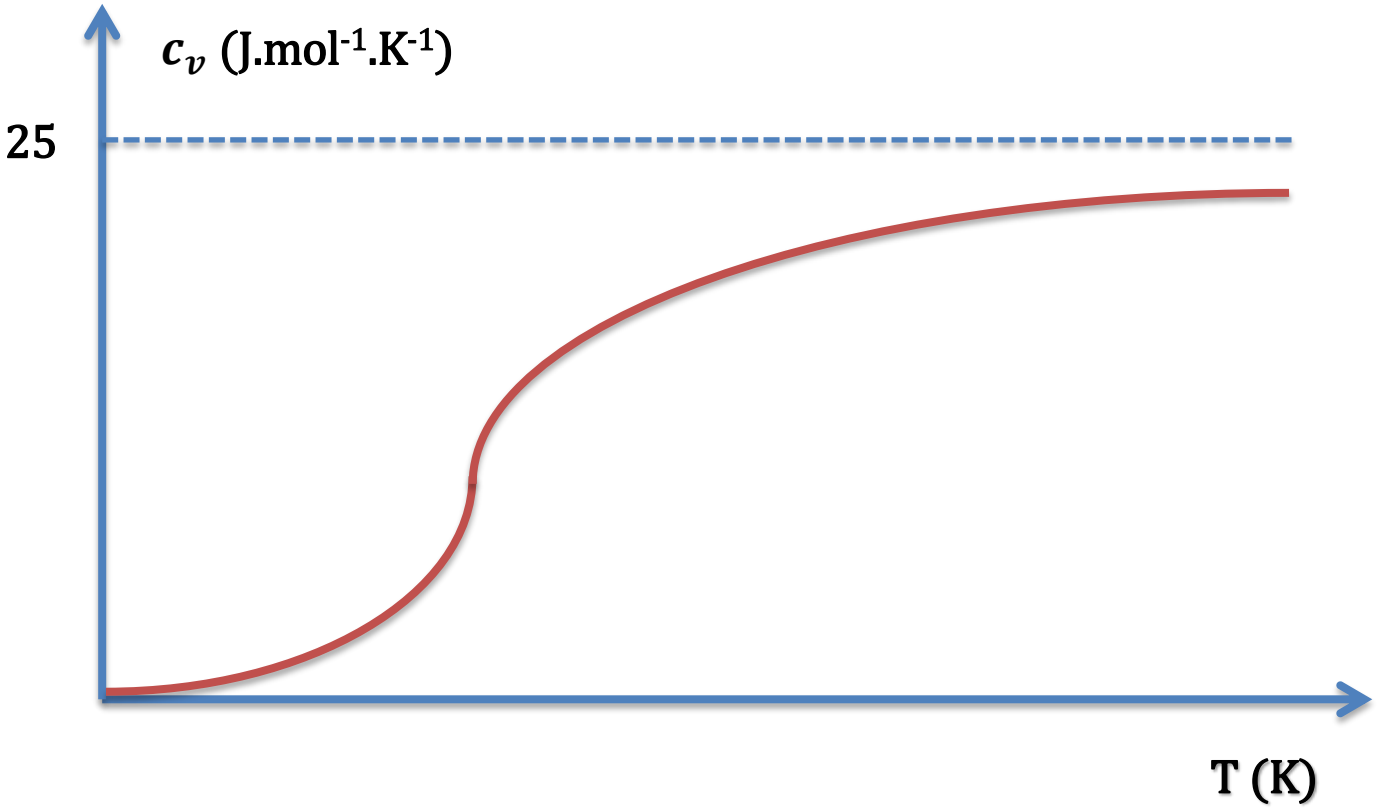


Figure 6: Allure de la variation de la chaleur spécifique mesurée en fonction de la température pour un cristal de carbone

On remarque que:

- **la chaleur spécifique expérimentale tend vers zéro lorsque T s'approche de zéro;**
- **elle n'est pas vraiment constante à haute température.**

- **Ce deuxième point est relié à la présence de termes anharmoniques dans le potentiel U, qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente.**
- **La diminution lorsque T → 0 ne peut s'expliquer que dans le cadre d'un modèle quantique des vibrations du réseau.**

6. Quantification des vibrations du réseau

6.1 Retour sur la quantification de l'interaction rayonnement matière

- **La théorie ondulatoire de la lumière est incapable d'expliquer les deux phénomènes suivants:**

- **l'effet photoélectrique;**
- **l'évolution de l'intensité rayonnée en fonction de la longueur d'onde par un corps chaud pour des longueurs d'onde dans le domaine UV.**

- **En 1905 Albert Einstein postula l'existence de quanta d'énergie (sorte de grains d'énergie lumineuse) qui seront appelés ultérieurement des photons.**

Dans le cadre de cette théorie particulaire d'Einstein, les rayonnements électromagnétiques, dont la lumière constitue la partie visible transportent des quanta d'énergie appelés photons. Le photon est une particule de masse nulle, l'expression de son énergie $\mathscr{E}$ est:

$$\mathscr{E} = h\nu$$

h: constante de Planck, h = 6,626 10^{-34} J.s et ν sa fréquence en Hz. La valeur de la quantité de mouvement du photon est donnée par l'expression:

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

p: quantité de mouvement (J.s.m^{-1})
λ: longueur d'onde de la radiation (m)
c: célérité de la lumière, c = 3,00 10^{8} $m.s^{-1}$

6.2 Le phonon

Comme l'énergie d'une onde électromagnétique est quantifiée, l'énergie d'une onde élastique est aussi **quantifiée**. Le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé **phonon** par analogie avec le photon. Tous les concepts s'appliquant au photon s'appliquent au phonon en particulier la dualité **onde-particule**.

- Les vibrations thermiques des solides sont formées de phonons excités thermiquement.
- Les ondes sonores dans les cristaux sont formées de phonons.

6.3 Confirmations expérimentales de l'existence des phonons

- **La contribution du réseau à la capacité calorifique à volume constant c_v tend toujours vers 0 quand la température tend vers 0, ceci ne peut s'expliquer que si les vibrations du réseau sont quantifiées.**
- **Les rayons X et les neutrons subissent une diffusion inélastique de la part des cristaux, avec des changements d'énergie et quantité de mouvement correspondant à la création ou à l'absorption d'un ou plusieurs phonons.**

6.4 Diffusion inélastique d'un photon par un phonon

- On admettra qu'un phonon de **vecteur d'onde** $\vec{K}$ interagit avec les autres particules ou champs comme s'il possédait une quantité de mouvement $\vec{P} = \hbar\vec{K}$.

- Considérons un photon de fréquence ν et de pulsation ω se propageant dans un cristal d'indice de réfraction n. la quantité de mouvement du photon est $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

- Lors de la diffusion du photon par le phonon on a conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

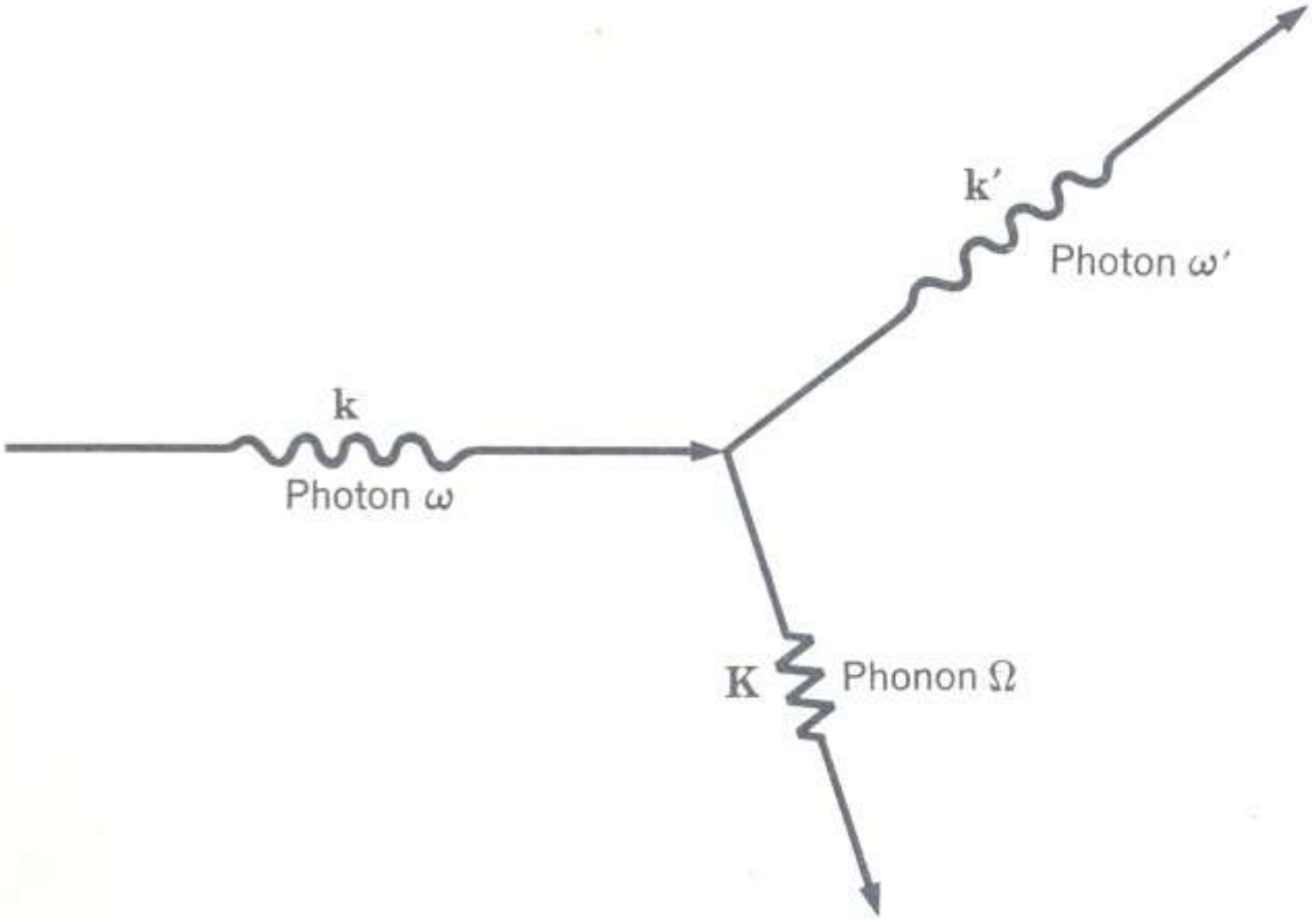


Figure 7: Diffusion inélastique d'un photon de vecteur d'onde $\vec{k}$ avec production d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{K}$. Le photon diffusé a un vecteur d'onde $\vec{k'}$.

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k'} + \hbar\vec{K}$$

C'est-à-dire:

$$\vec{k} = \vec{k'} + \vec{K}$$

Un phonon ne peut emporter qu'une partie de l'énergie du photon incident, la vélocité v_s du phonon est bien plus faible que la célérité de la lumière c. Si on considère que $\vec{k}$ et $\vec{K}$ ont même amplitude, on aura:

$$\omega = c.k$$

$$\Omega = v_s.K$$

On en déduit que:

$$\omega' \approx \omega$$

$$k' \approx k$$

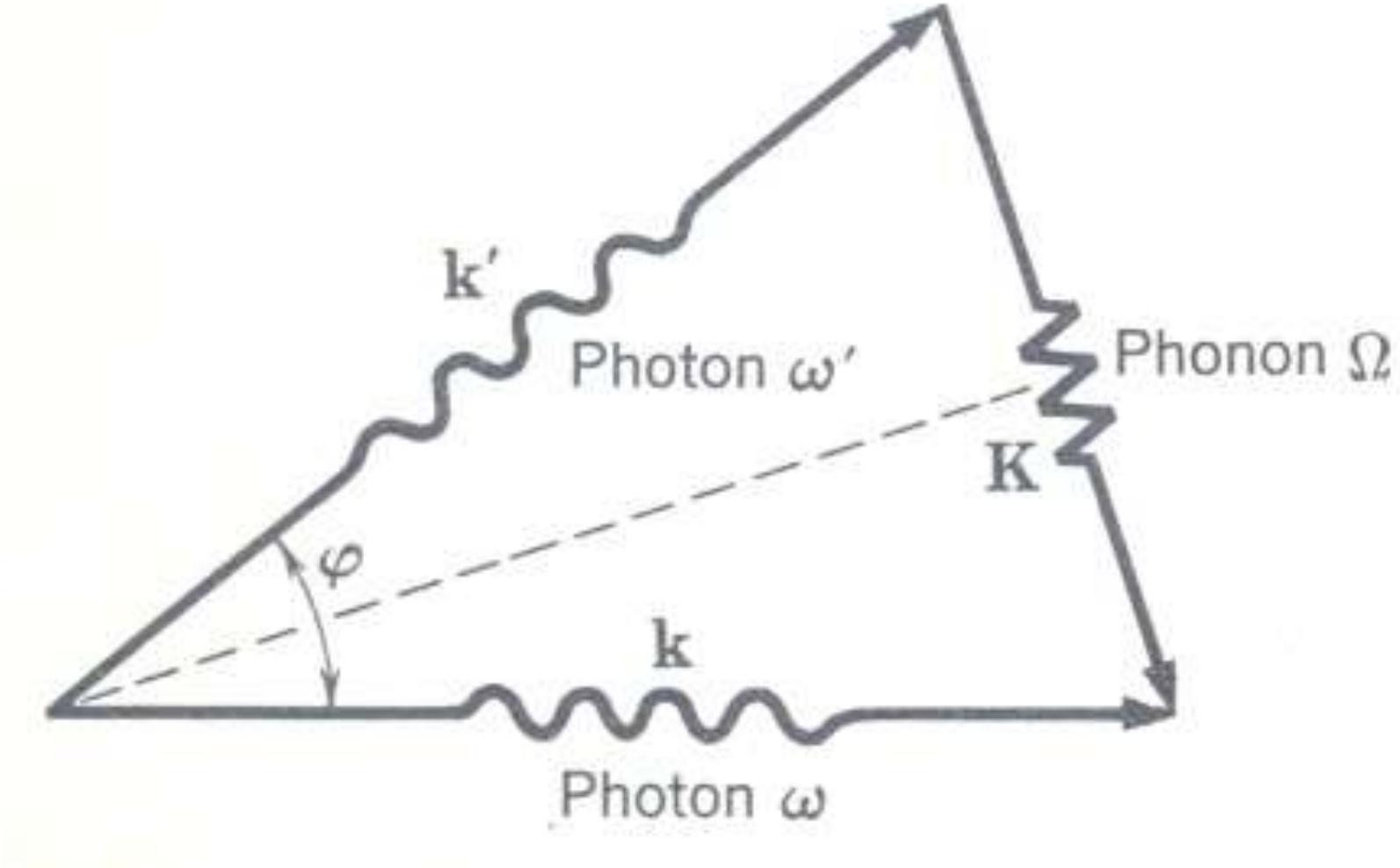


Figure 8: Diagramme d'équilibre des quantités de mouvement pour le processus de la figure 7.

On peut alors calculer la pulsation du phonon:

$$\Omega = \frac{2v_s \omega n}{c} sin \frac{\varphi}{2}$$

La diffusion de la lumière visible issue d'une source laser intense a été utilisée pour engendrer des phonons de courte longueur d'onde dans le quartz et le saphir. Les variations observées de la fréquence des photons sont en bon accord avec les variations calculées par la formule ci-dessus en utilisant comme vitesse du son les valeurs mesurées à des fréquences plus basses par des méthodes ultrasonores. La diffusion de la lumière par les phonons dans les solides est appelée diffusion de Brillouin.