

Chapitre 10

Vibrations d'un solide ordonné

Jusqu'à présent, les ions (atomes, cœurs, ions, *etc.*) ont été considérés comme fixes, situés aux nœuds d'un réseau de Bravais \mathcal{B} . Ce cadre restrictif doit être dépassé, pour plusieurs raisons, dont les plus importantes sont les suivantes :

- les vibrations du réseau mettent en jeu des degrés de liberté intervenant dans la chaleur spécifique C_V . Leur quantification permet de rendre compte du comportement basse température de celle-ci, l'un des premiers succès de la quantification (Einstein, 1905), dans le droit fil de l'idée-maîtresse de Planck (1900) : contrairement à ce qu'affirme la loi (classique) de Dulong et Petit, C_V n'est pas constante et contient un terme $\propto T^3$. Comme toujours, ce terme est essentiel à basse température, $k_B T \lesssim \hbar \omega_{\text{vibr}}$, où ω_{vibr} est une pulsation typique des vibrations du réseau
- la conduction dans un métal relève usuellement de la loi d'Ohm, laquelle ne peut être comprise sans l'intervention d'une dissipation d'énergie. Les vibrations y jouent un rôle majeur : le mouvement des électrons est un peu un jeu de billard où ceux-ci effectuent une sorte de marche au hasard en raison des collisions inélastiques¹ sur les ions (cœurs) du réseau. La dissipation est assurée par le caractère inélastique des collisions, rendu possible par la mise en mouvement des cœurs
- les spectres de diffraction – dont la théorie a été faite comme si les centres diffuseurs étaient fixes – sont évidemment altérés par les vibrations, donnant des élargissements spectraux dont l'analyse apporte de précieuses informations. En outre, il s'agit d'un problème où la dimensionnalité du réseau joue un rôle important.

La question des vibrations des centres massifs se pose en soi, indépendamment de l'arrangement spatial de ces derniers (cristallisé, vitreux, amorphe, *etc.*). Pour simplifier, on ne considère dans la suite que les vibrations d'un cristal parfait, complètement défini par la donnée de sa structure (réseau de Bravais et motif).

10.1 L'approximation harmonique

La considération des vibrations repose cependant sur l'idée que le cristal existe, et notamment que l'énergie (cinétique et potentielle) due à la vibration reste petite par rapport à l'énergie de cohésion. En pratique, ceci contient une hypothèse de petites oscillations : l'amplitude des vibrations doit rester petite devant les distances moyennes, assurant que l'énergie de vibration (potentielle et cinétique) est faible comparée à l'énergie statique d'interaction conduisant à l'énergie de cohésion² (dans le cas contraire, cela signifierait que le cristal est proche

¹Ceci ne préjuge en rien de l'existence d'autres causes de dissipation : impuretés chimiques ou structurales, dislocations,...

²Dans l'hypothèse harmonique qui va être faite, les énergies cinétique et potentielle de vibration sont égales entre elles, chacune représentant très exactement la moitié de l'énergie totale de vibration. On utilise parfois le mot *élastique* au lieu de *harmonique*, par opposition à *plastique* ; dans ce dernier cas, une fois la contrainte relâchée, chaque atome ne revient pas à son point de départ.

de son point de fusion). Dans toute la suite, on maintient donc l'existence d'un réseau de Bravais de référence – les nœuds de ce réseau sont alors les positions *moyennes* (d'équilibre) des objets qui vibrent – et on fait l'hypothèse de petites oscillations. Notant $\vec{r}(\vec{R})$ la position instantanée de l'ion³ vibrant près du nœud \vec{R} , on peut toujours écrire :

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) , \quad (10.1)$$

\vec{u} désignant l'écart à la position d'équilibre (qui est aussi la position moyenne) \vec{R} . Le Hamiltonien du réseau est :

$$H = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \frac{\vec{P}_{\vec{r}(\vec{R})}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} V(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) \equiv T + U . \quad (10.2)$$

Compte tenu de (10.1), l'énergie potentielle s'écrit :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} V(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) , \quad (10.3)$$

et, dans l'hypothèse où les écarts sont faibles, le développement de Taylor au voisinage des positions d'équilibre \vec{R} et \vec{R}' donne :

$$U = U_{\text{eq}} + U_{\text{h}} , \quad (10.4)$$

avec :

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} V(\vec{R} - \vec{R}') , \quad (10.5)$$

qui correspond au réseau immobile, et :

$$U_{\text{h}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \frac{1}{2!} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\alpha} K_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]_{\beta} . \quad (10.6)$$

Dans cette expression, les $K_{\alpha\beta}$ sont les dérivées secondes :

$$K_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right)_{\vec{R}, \vec{R}'} , \quad (10.7)$$

calculées aux positions d'équilibre du réseau d'ions fixes ; la notation $K_{\alpha\beta}$ évoque une constante de raideur de ressort parfait ($[K_{\alpha\beta}] = \text{MT}^{-2}$). U_{eq} est le terme donnant lieu à l'énergie de cohésion dans l'approximation des cœurs fixes. Arrêter le développement au second ordre inclus n'est manifestement sensé que dans l'hypothèse acceptée de petites oscillations. En réarrangeant les sommations, le terme harmonique⁴ U_{h} donné par (10.6) peut toujours être mis sous la forme :

$$U_{\text{h}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} u_{\alpha}(\vec{R}) Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_{\beta}(\vec{R}') , \quad (10.8)$$

où les $Q_{\alpha\beta}$ sont des combinaisons linéaires des constantes de raideur $K_{\alpha\beta}$. En outre, si on donne le même déplacement \vec{u}_0 à tous les atomes (translation en bloc), l'énergie potentielle ne change pas. Il en résulte que :

$$0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} u_{0, \alpha}(\vec{R}) Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_{0, \beta}(\vec{R}') , \quad (10.9)$$

soit :

$$\sum_{\alpha, \beta=x, y, z} u_{0, \beta}(\vec{R}') u_{0, \alpha}(\vec{R}) \sum_{\vec{R}, \vec{R}' \in \mathcal{B}} Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad \forall \vec{u}_0(\vec{R}) . \quad (10.10)$$

³Pour simplifier les notations, on suppose ici le réseau sans base. La généralisation, à ce stade, est un pur jeu d'écriture. Le cas d'un réseau avec base est examiné dans la suite.

⁴Le terme U_{eq} ne joue aucun rôle en ce qui concerne les vibrations, et sera omis dans la suite. Il reste que c'est ce terme qui, précisément, fixe la configuration d'équilibre, et donne l'énergie de cohésion dans l'hypothèse d'ions fixes.

La dernière somme est $N \sum_{\vec{R}} Q_{\alpha\beta}(\vec{R})$; d'où :

$$\sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} Q_{\alpha\beta}(\vec{R}) = 0 \quad \forall \alpha, \beta . \quad (10.11)$$

Une énergie potentielle étant définie, il est possible d'écrire les équations du mouvement (classiques⁵) pour chaque coordonnée $\vec{r}(\vec{R})$, étant entendu que $\dot{\vec{r}}(\vec{R}) = \dot{\vec{u}}(\vec{R})$. On a :

$$\begin{aligned} M \ddot{u}_\alpha(\vec{R}) &= -\frac{\partial}{\partial u_\alpha(\vec{R})} \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} \sum_{\alpha', \beta'} u_{\alpha'}(\vec{R}') Q_{\alpha'\beta'}(\vec{R}' - \vec{R}'') u_{\beta'}(\vec{R}'') \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} \sum_{\alpha', \beta'} [\delta_{\alpha'\alpha} \delta_{\vec{R}' \vec{R}} u_{\beta'}(\vec{R}'') + \delta_{\beta'\alpha} \delta_{\vec{R}'' \vec{R}} u_{\alpha'}(\vec{R}')] Q_{\alpha'\beta'}(\vec{R}' - \vec{R}'') . \end{aligned} \quad (10.12)$$

En jouant avec le nom des indices muets de sommation, ceci se récrit :

$$M \ddot{u}_\alpha(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\beta} [Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') + Q_{\beta\alpha}(\vec{R}' - \vec{R})] u_\beta(\vec{R}') . \quad (10.13)$$

$Q_{\alpha\beta}$ est une matrice symétrique, puisque l'ordre des dérivations incluses dans (10.8) – voir aussi (10.7) – est sans importance. Par ailleurs, tout réseau de Bravais a un centre d'inversion⁶ : $Q_{\alpha\beta}(\vec{R})$ est donc invariant dans le changement $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$; au total :

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{R}) = Q_{\beta\alpha}(\vec{R}) = Q_{\alpha\beta}(-\vec{R}) . \quad (10.14)$$

Compte tenu de ces symétries, les équations du mouvement (10.13) deviennent :

$$M \ddot{u}_\alpha(\vec{R}, t) = -\sum_{\vec{R}'} \sum_{\beta=x,y,z} Q_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') u_\beta(\vec{R}', t) . \quad (10.15)$$

10.2 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel

Afin d'illustrer les idées précédentes, considérons un réseau unidimensionnel de paramètre a , dont les atomes peuvent vibrer le long du réseau⁷. En vertu du caractère unidimensionnel, chaque déplacement \vec{u} n'a qu'une composante et la matrice $K_{\alpha\beta}$ se réduit à un scalaire. La position de chaque ion est⁸ r_j :

$$r_j = R_j + u_j , \quad R_j = ja \quad (j \in \mathbb{Z}) . \quad (10.16)$$

et (10.6) devient :

$$U_h = \frac{1}{2} \sum_{j, j' \in \mathbb{Z}} \frac{1}{2!} K(R_j - R_{j'}) (u_j - u_{j'})^2 . \quad (10.17)$$

Même dans ce cas très simple, le calcul effectif de la fonction $K(R)$ à partir des premiers principes est en général très difficile, pour ne pas dire impossible. L'usage est de s'en remettre à une nouvelle approximation *ad hoc*, consistant à ne considérer que des termes entre premiers voisins, ce qui n'introduit ici qu'un seul paramètre $K(\pm a)$, noté⁹ simplement K :

$$K(R_j - R_{j'}) = \begin{cases} K & \text{si } |j - j'| = 1 \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} . \quad (10.18) \text{i6t8 2720}$$

Il n'existe pas vraiment de justification théorique d'une telle approximation, ce d'autant plus que les interactions élastiques sont à longue portée, surtout en basse dimensionnalité. En fait, la validation de ce schéma minimal – à $d = 1$ comme en dimension supérieure – repose sur ses succès quand on le confronte aux résultats expérimentaux. Ceci étant admis, et comme les deux termes $j' = j \pm 1$ sont en fait égaux entre eux (ce qui fait sauter un facteur $\frac{1}{2}$), le potentiel harmonique se réduit à :

$$U_h = \frac{1}{2} K \sum_{j \in \mathbb{Z}} (u_j - u_{j+1})^2 . \quad (10.19)$$

L'interprétation de cette expression est élémentaire ; les équations de Lagrange classiques avec une telle énergie potentielle conduisent à l'équation fondamentale de la Dynamique :

$$M \ddot{u}_j = - \frac{\partial U_h}{\partial u_j} = -K (2u_j - u_{j-1} - u_{j+1}) \iff \ddot{u}_j = -\omega_0^2 (2u_j - u_{j-1} - u_{j+1}) , \quad (10.20)$$

où on a posé :

$$K = M \omega_0^2 \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}} > 0 . \quad (10.21)$$

D'un autre point de vue, la force harmonique de rappel pour l'ion situé en ja résulte des deux forces exercées par ses deux voisins situés en $(j \pm 1)a$; elle vaut $-K(u_j - u_{j-1}) - K(u_j - u_{j+1})$: c'est très exactement ce qui figure au second membre de (10.20). Autrement dit, dans l'approximation en cours, tout se passe comme si on avait une chaîne de boules identiques reliées par des ressorts parfaits ayant tous la même constante de raideur K : on est finalement réduit à trouver les modes propres (classiques) d'un ensemble d'oscillateurs couplés, au nombre de N s'il y a N ions.

Si l'on regarde les choses d'un point de vue quantique, l'interprétation est la même. Le Hamiltonien de la chaîne d'ions est :

$$H = \sum_{j \in \mathbb{Z}} \frac{P_j^2}{2M} + \frac{1}{2} K \sum_{j \in \mathbb{Z}} (u_j - u_{j+1})^2 , \quad (10.22)$$

où P_j est le moment conjugué (impulsion) de l'ion situé au voisinage du point ja . Compte tenu de $[u_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$, les équations de Heisenberg sont :

$$i\hbar \frac{d}{dt} u_{j,H} = [u_j, H]_H = \sum_{j' \in \mathbb{Z}} \frac{1}{2M} [u_j, P_{j'}^2]_H = \frac{i\hbar}{M} P_{j,H} \iff \dot{u}_{j,H} = \frac{P_{j,H}}{M} , \quad (10.23)$$

et :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} P_{j,H} &= [P_j, H]_H = \frac{1}{2} K \sum_{j' \in \mathbb{Z}} [P_j, (u_{j'} - u_{j'+1})^2]_H = \frac{1}{2} K [P_j, (u_j - u_{j+1})^2 + (u_{j-1} - u_j)^2]_H \\ &= -i\hbar K (u_j - u_{j+1} + u_j - u_{j-1}) \iff \dot{P}_{j,H} = -K (2u_j - u_{j+1} - u_{j-1})_H . \end{aligned} \quad (10.24)$$

En rapprochant (10.23) et (10.24), on trouve :

$$\ddot{u}_{j,H} = -\omega_0^2 (2u_j - u_{j+1} - u_{j-1})_H , \quad (10.25)$$

qui n'est autre que la version quantique de (10.20). La seule distinction entre ces deux équations est la nature des objets qui y figurent : des coordonnées u_j au sens classique, ou des observables $u_{j,H}$ en représentation de Heisenberg. Dans un cas comme dans l'autre, on est en face d'un système linéaire de N inconnues, qui se traite toujours de la même façon, puisque, en définitive, tous ces objets commutent toujours entre eux : l'algèbre reste donc "classique".

Finalement, notant x_j soit u_j , soit $u_{j,H}$, il convient de résoudre le système linéaire homogène :

$$\ddot{x}_j = -\omega_0^2 (2x_j - x_{j+1} - x_{j-1}) , \quad (10.26)$$

où, à ce stade, la nature précise des inconnues x_j est techniquement sans importance. Pour éviter des difficultés inessentiels, on procède comme d'habitude en considérant dans un premier temps un réseau de taille finie (N

atomes) muni des conditions aux limites commodes précisées en temps utile. Dès lors, (10.26) est un système linéaire $N \times N$ du second ordre en temps, dont la résolution exige la connaissance de $2N$ conditions initiales. Dans le cas classique, il s'agit des positions et des vitesses initiales des atomes de la chaîne ; dans le cas quantique, ce sont les $u_{j\text{H}}(t=0) \equiv u_j$ et des $P_{j\text{H}}(t=0) \equiv P_j$, c'est-à-dire les opérateurs au sens de Schrödinger. Quoiqu'il en soit, la méthode de résolution consiste à effectuer une transformée de Fourier en temps, en posant :

$$x_j(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega X_j(\omega) e^{-i\omega t} . \quad (10.27)$$

En vertu de l'hermiticité – ou de la réalité – de x_j , on doit avoir :

$$X_j(-\omega) = X_j(\omega)^\dagger \quad \text{ou} \quad X_j(-\omega) = X_j(\omega)^* . \quad (10.28)$$

Le report dans (10.26) fournit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [\omega^2 X_j - \omega_0^2 (2X_j - X_{j+1} - X_{j-1})] e^{-i\omega t} = 0 \quad \forall \omega , \quad (10.29)$$

ce qui impose aux X_j de satisfaire :

$$\omega^2 X_j - \omega_0^2 (2X_j - X_{j+1} - X_{j-1}) = 0 \quad (j \in \mathbb{Z}) . \quad (10.30)$$

Il s'agit d'un système linéaire homogène, qui n'a de solution non triviale que si son déterminant est nul. Cette condition fixe une fois pour toutes les seules valeurs possibles de ω^2 , en tant que zéros d'un polynôme de degré N , $\mathcal{P}_N(\omega^2)$. À ce stade – même si le calcul explicite n'est pas encore fait –, les valeurs possibles de ω^2 sont formellement déterminées¹⁰ par l'équation $\mathcal{P}_N(\omega^2) = 0$.

Par ailleurs, le système homogène (10.30) est une équation aux différences finies, dont les solutions sont de la forme $X_j = (\text{quelque chose})^j$ – et on peut toujours dire que (quelque chose) est une exponentielle. Posons donc :

$$X_j = C e^{ij\phi} ; \quad (10.31)$$

ϕ est une quantité réelle, sinon on aurait d'un côté ($j > 0$) ou de l'autre ($j < 0$) des divergences exponentielles inacceptables physiquement, tandis que C est un facteur indéterminé¹¹. Alors (10.30) devient :

$$[\omega^2 - \omega_0^2 (2 - e^{i\phi} - e^{-i\phi})] e^{ij\phi} = 0 \quad \iff \quad \omega^2 - 4\omega_0^2 \sin^2 \frac{\phi}{2} = 0 . \quad (10.32)$$

ω étant formellement déjà déterminé, ceci fixe ϕ complètement, ou *vice versa*. En pratique¹², il est plus commode d'obtenir d'abord ϕ , en choisissant des conditions aux limites agréables dont la nature précise est sans importance pour les résultats physiques tant que $N \gg 1$; comme d'habitude, on prend des conditions cycliques identifiant X_{N+1} et X_1 :

$$X_{N+1} = X_1 \quad \iff \quad e^{i(N+1)\phi} = e^{i\phi} \quad \iff \quad e^{iN\phi} = 1 . \quad (10.33)$$

Comme déjà vu à plusieurs reprises, ceci quantifie les valeurs de ϕ , un angle défini à 2π près ; ϕ est sans dimension, X_j est relatif au site situé en ja : il est donc naturel d'introduire un vecteur d'onde k , ici à une dimension¹³, k , tel que $\phi = ka$. Alors :

$$e^{iNka} = 1 \quad \iff \quad k = \text{entier} \times \frac{2\pi}{Na} \quad \iff \quad k = n \frac{2\pi}{Na} \equiv k_n . \quad (10.34)$$

¹⁰Il resterait à prouver que ce polynôme a non seulement tous ses zéros réels mais encore qu'ils sont tous positifs ou nuls. La réalité est assurée par le fait que \mathcal{P}_N est associé à une matrice symétrique (hermitique réelle). La positivité peut se démontrer soit par récurrence en N , soit en utilisant des propriétés générales (pour une chaîne ouverte – non refermée à la Born - von Karman –, \mathcal{P}_N est un polynôme bien connu, appelé polynôme de Gegenbauer).

¹¹Le système (10.30) étant *homogène*, les X_j s'en trouvent fixés à un facteur multiplicatif près

¹²Les deux procédures sont strictement équivalentes pour la raison suivante. Appliquer les conditions cycliques, c'est finalement jouer implicitement avec les opérateurs de rotation d'angle entier $\frac{2\pi}{N}$, qui représentent des symétries de la chaîne refermée par l'identification $N + 1 = 1$. Ces opérateurs forment un groupe abélien et, ce faisant, on diagonalise complètement *ipso facto* la matrice associée au système linéaire (10.30).

¹³ k est donc défini à $\frac{2\pi}{a}$ près.

Puisqu'il y a N modes propres au total, n prend N valeurs, par exemple¹⁴ $1, 2, \dots, N$; les valeurs de ω sont alors explicites :

$$\omega = \pm\omega(k) , \quad \omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right| , \quad k \in \{k_n\}_n . \quad (10.35)$$

Au total, il n'y a bien que N valeurs distinctes pour k , ce qui donne également N valeurs distinctes pour les deux branches $\pm\omega(k)$, eu égard à la parité de $\omega(k)$ (pour chaque valeur de k , la dégénérescence est égale à 2). L'usage ordinaire¹⁵ consiste à faire varier k symétriquement autour de l'origine, essentiellement entre $\pm\frac{N}{2}\frac{2\pi}{Na} = \pm\frac{\pi}{a}$. La variation de la fonction $\omega(k)$ avec k constitue la loi de dispersion pour les modes de vibration ; pour un k donné, les X_j sont donnés par¹⁶ :

$$X_j(\omega(k)) = C e^{ikja} . \quad (10.36)$$

Il est instructif d'examiner en détail la collection des déplacements u_j résultant d'un état initial précis. Il suffit pour cela d'inverser la relation de Fourier (10.27) ; les valeurs possibles de ω sont en fait discrètes¹⁷, de sorte que l'intégrale dans (10.27) est à ce stade une somme \sum_k . Compte tenu des deux branches $\pm\omega(k)$ de la loi de dispersion, on peut toujours écrire $x_j(t)$ sous la forme :

$$x_j(t) = \sum_k X_j(\omega(k)) (\alpha_{k+} e^{i\omega(k)t} + \alpha_{k-} e^{-i\omega(k)t}) , \quad (10.37)$$

soit :

$$x_j(t) = \sum_k C e^{ikja} (\alpha_{k+} e^{i\omega(k)t} + \alpha_{k-} e^{-i\omega(k)t}) , \quad (10.38)$$

où les $\alpha_{k\pm}$ sont deux constantes d'intégration, à k fixé. Au total, il faut trouver $2N$ constantes $C\alpha_{k\pm}$, ce qui est possible en utilisant les $2N$ conditions initiales¹⁸. Raisonnons d'abord dans le cadre classique ; les x_j sont les u_j et selon (10.38) :

$$u_j(t) = \sum_k C e^{ikja} (\alpha_{k+} e^{i\omega(k)t} + \alpha_{k-} e^{-i\omega(k)t}) , \quad (10.39)$$

et les moments sont ($P_j \equiv M\dot{r}_j = M\dot{u}_j$) :

$$P_j(t) = M \sum_k i\omega(k) C e^{ikja} (\alpha_{k+} e^{i\omega(k)t} - \alpha_{k-} e^{-i\omega(k)t}) . \quad (10.40)$$

Les $2N$ conditions initiales s'écrivent :

$$u_j(0) = \sum_{k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]} C e^{ikja} (\alpha_{k+} + \alpha_{k-}) , \quad (10.41)$$

$$P_j(0) = M \sum_{k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]} i\omega(k) C e^{ikja} (\alpha_{k+} - \alpha_{k-}) . \quad (10.42)$$

Pour simplifier, on suppose toutes les vitesses initiales nulles ; (10.42) dit alors que $\alpha_{k+} = \alpha_{k-} = \alpha_k$ ce qui donne pour (10.39) :

$$u_j(t) = \sum_{k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]} 2\alpha_k C e^{ikja} \cos \omega(k)t , \quad (10.43)$$

avec maintenant :

$$u_j(0) = \sum_{k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]} 2\alpha_k C e^{ikja} . \quad (10.44)$$

¹⁴On pourrait tout autant prendre $n = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, +\frac{N}{2}$, en supposant N pair – hypothèse non-restrictive dans la limite $N \gg 1$.

¹⁵ $\omega(k)$ est de toute façon une fonction périodique de k , avec la (plus petite) période $\frac{2\pi}{a}$.

¹⁶La constante multiplicative C vient du fait que le système (10.30) est homogène. C peut dépendre de k , mais cette dépendance est sous-entendue par simplicité.

¹⁷Ce sont les N solutions de $\mathcal{P}_N(\omega^2) = 0$.

¹⁸qui, dans le cas quantique, contiennent les opérateurs au sens de Schrödinger.

Cette dernière relation s'inverse facilement en utilisant¹⁹ :

$$\sum_{j=1}^N e^{i(k-k')ja} = N \delta_{kk'} \quad (N \gg 1) , \quad (10.45)$$

où, tant que N est fini, $\delta_{kk'}$ est le *symbole* de Kronecker. On trouve ainsi :

$$2N\alpha_k C = \sum_{j=1}^N u_j(0) e^{-ikja} . \quad (10.46)$$

Finalement, les déplacements pour une chaîne classique abandonnée hors de son point d'équilibre sans vitesse initiale pour les atomes :

$$u_j(t) = \frac{1}{N} \sum_{j'=1}^N u_{j'}(0) \sum_{k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]} e^{ik(j-j')a} \cos \omega(k)t . \quad (10.47)$$

Dans la limite $N \gg 1$, la somme peut être remplacée par une intégrale :

$$\sum_{k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk , \quad (10.48)$$

et comme $L = Na$, on obtient :

$$u_j(t) = \sum_{j'=1}^N u_{j'}(0) \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk e^{ik(j-j')a} \cos \omega(k)t . \quad (10.49)$$

Compte tenu de la dépendance de ω en k (voir (10.35)), l'intégrale porte sur des exponentielles du genre $e^{ik(j-j')a} e^{\pm 2i\omega_0 t \sin(ka/2)}$; le changement de variable $ka/2 = \phi$ fait apparaître des intégrales $e^{2i(j-j')\phi} e^{\pm 2i\omega_0 t \sin \phi}$, caractéristiques de la définition des fonctions de Bessel²⁰. Au total, $u_j(t)$ est une combinaison linéaire de ces fonctions spéciales :

$$u_j(t) = \sum_{j'=1}^N u_{j'}(0) J_{2(j-j')}(2\omega_0 t) . \quad (10.51)$$

En $t = 0$, le second membre de (10.47) est²¹ :

$$\frac{1}{N} \sum_{j'} u_{j'}(0) \sum_k e^{ik(j-j')a} = \frac{1}{N} \sum_{j'} u_{j'}(0) N \delta_{jj'} = u_j(0) , \quad (10.52)$$

comme il se doit. Par ailleurs, si on déplace initialement chaque atome de la même quantité $u(0)$, (10.47) donne :

$$u_j(t) = \frac{u(0)}{N} \sum_{j'=1}^N \sum_k e^{ik(j-j')a} \cos \omega(k)t = \frac{u(0)}{N} \sum_k e^{ikja} N \delta_{ka0} \cos \omega(k)t = u(0) . \quad (10.53)$$

Dans ces circonstances, chaque atome garde sa position initiale à tout temps, ce qui est bien normal : un tel état de départ est en fait une translation en bloc du réseau, sans déformation, n'induisant aucune force de rappel et ne provoquant donc aucun mouvement ultérieur. Ceci permet de retrouver le fait que le mode $k = 0$ est en réalité associé à un déplacement (translation) en bloc.

¹⁹Cette relation a déjà été utilisée à propos de l'approximation des liaisons fortes et aussi pour établir la condition de Bragg.

²⁰La fonction de Bessel ordinaire J_n , n entier, est l'intégrale :

$$J_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} d\phi e^{-in\phi} e^{ix \sin \phi} \quad (n \in \mathbb{Z}) . \quad (10.50)$$

²¹Il en va de même si on fait $t = 0$ au second membre de (10.49).

D'une façon générale, les modes de petit k ($ka \ll 1$) correspondent à des déformations dynamiques $u_j(t)$ variant lentement en fonction de l'entier j . Autrement dit, les déformations correspondantes ont une variation spatiale lente à l'échelle du pas du réseau (si les déplacements initiaux $u_{j'}(0)$ possèdent cette propriété, il en ira évidemment de même à tout temps). Dès lors, ce sont les modes de grande longueur d'onde qui sont prépondérants : on ne peut plus bien sûr se contenter strictement de $k = 0$, mais, à l'inverse, le *voisinage* de $k = 0$ suffit. Alors, dans (10.49), on peut remplacer $\omega(k)$ par son développement limité (voir (10.35)) :

$$\omega(k) = 2\omega_0 \frac{|k|a}{2} + \dots \equiv |k|c + \dots \quad (10.54)$$

où a été introduite une certaine vitesse c :

$$c = a\omega_0, \quad (10.55)$$

qui n'est autre que la vitesse du son (vitesse de groupe et vitesse de phase coïncident dans la limite du solide continu²²). De la sorte, en posant $x = ja$, $x' = j'a$, $u(x = ja, t) = u_j(t)$, (10.49) devient :

$$u(x, t) \simeq \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \sum_{j'=1}^N u(x', 0) e^{ik(x-x')} \cos kct. \quad (10.56)$$

Dans cette optique à grande échelle, tout se passe comme si le pas a du réseau était un "infiniment petit". Il est donc licite de remplacer $a \sum_{j'}$ par $\int dx'$; (10.56) a donc le même sens que²³ :

$$u(x, t) \simeq \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \frac{dk}{2\pi} \int dx' u(x', 0) e^{ik(x-x')} \cos kct. \quad (10.58)$$

Il s'agit de détails ; l'une ou l'autre de ces dernières expressions montre que la déformation initiale se propage le long du réseau sous la forme d'un paquet d'ondes dispersé suivant la loi (10.35), dont vitesse de phase et vitesse de groupe coïncident dans la limite des grandes longueurs d'onde. Une branche de vibration qui tend vers zéro linéairement en k est appelée *branche acoustique*²⁴ :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega(k)}{k} = c \equiv C^{\text{ste}} \iff \text{branche acoustique}. \quad (10.59)$$

D'un autre côté, si les déplacements initiaux varient vite avec j , il faut conserver la loi de dispersion (10.35) dans toute son intégrité. La vitesse de groupe associée à la loi de dispersion (10.35) est :

$$v_g(k) = \frac{d\omega(k)}{dk} = a\omega_0 \cos \frac{ka}{2}. \quad (10.60)$$

Elle s'annule lorsque $ka = \pi$, c'est-à-dire en bord de zone. Un paquet d'ondes ayant une amplitude maximum en $k = k_0 = \frac{\pi}{a}$ ne se propage donc pas et fait du sur-place. Pour comprendre ce que ceci signifie en termes de déplacements, choisissons un état initial où :

$$u_j(t = 0) = (-1)^j u_0. \quad (10.61)$$

Ceci représente un état où les sites pairs sont tous écartés d'une même quantité u_0 , tous les sites impairs étant écartés de $-u_0$; visiblement, c'est bien un cas où le champ des écarts initiaux varie vite à l'échelle du réseau (il est nul en moyenne sur deux mailles adjacentes). Le report de (10.61) dans (10.49) fait apparaître la somme :

$$\sum_{j'=1}^N e^{-ij'ka} u_{j'}(0) = u_0 \sum_{j'=1}^N e^{-ij'ka} (-1)^j = u_0 \sum_{j'=1}^N e^{ij'(\pi-ka)} = u_0 N \delta_{ka\pi}. \quad (10.62)$$

²²Dans la limite $ka \rightarrow 0$, la nature discrète du réseau s'efface, toutes les longueurs d'onde du champ des déplacements étant très grandes devant le pas a du réseau.

²³La linéarisation en k de la loi de dispersion – et la limite $a \rightarrow 0$ – rend élémentaire l'intégration en k de (10.58), qui fait apparaître $\delta(x - x' \pm ct)$, d'où :

$$u(x, t) = \frac{1}{2} [u(x - ct, t = 0) + u(x + ct, t = 0)]; \quad (10.57)$$

cette expression est bien la solution de l'équation de propagation ($c^{-2}\partial_{t^2} - \partial_{x^2}$) $u = 0$ et représente la dynamique d'une onde dans un milieu non dispersif (toutes les fréquences avancent à la même vitesse) ; dans ces conditions, tout paquet d'ondes se propage en bloc, sans déformation.

²⁴L'origine de la terminologie sera claire par la suite.

Insérée dans une intégrale sur k , $N \delta_{ka-\pi}$ se comporte comme une fonction de Dirac, $C \delta(ka-\pi)$ – soit $\frac{C}{a} \delta(k-\frac{\pi}{a})$; en outre, il est facile de voir²⁵ que $C = 2\pi$. L'expression de $u_j(t)$ selon (10.49) est alors :

$$u_j(t) = u_0 \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk e^{ijka} \delta(k - \frac{\pi}{a}) \cos \omega(k)t = u_0 e^{ij\pi} \cos 2\omega_0 t , \quad (10.63)$$

où l'équation (10.35) a été utilisée ($\omega(k = \frac{\pi}{a}) = 2\omega_0$). Finalement :

$$u_j(t) = u_j(0) \cos 2\omega_0 t . \quad (10.64)$$

Tous les sites vibrent donc à la même fréquence $2\omega_0$ et deux sites voisins restent en opposition de phase, tout comme ils l'étaient²⁶ à $t = 0$. Si l'on regarde le “paquet d'ondes” réduit à deux tels sites voisins, on voit en effet qu'il reste en place : il ne bouge pas et ne se déforme pas.

Le cas quantique se traite de la même façon ; en prenant les valeurs moyennes des opérateurs à la Heisenberg sur un état initial des atomes où toutes les vitesses sont nulles, on obtient exactement les mêmes expressions, $u_j(t)$ donné par (10.49) étant alors la valeur moyenne (quantique) du déplacement à l'instant t quand les noyaux sont immobiles (en moyenne) dans l'état initial.

10.3 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à deux atomes par maille

On a vu dans la section 10.2 que les modes $k \approx 0$ d'une chaîne monoatomique correspondent à un champ de déplacement de grande longueur d'onde. À la limite où $k = 0$, ceci donne un mode de translation en bloc d'énergie nulle : il n'est donc pas surprenant que la pulsation $\omega(k)$ s'annule en $k = 0$.

Par ailleurs, rien n'interdit de considérer le réseau précédent comme un réseau de maille $a' = 2a$, avec une base à deux atomes séparés de la même distance a , donc constituée de molécules diatomiques (“dimères”) ; dans cette optique, le plus petit vecteur du réseau réciproque est de norme²⁷ $K = \frac{\pi}{2a}$. En suivant le même procédé que pour les électrons dans un potentiel périodique, on peut récrire les résultats de la section 10.2 dans un schéma en zones réduites, où k varie maintenant entre $\pm \frac{\pi}{2a}$. La première branche qui apparaît, notée désormais ω_{ac} (acoustique) est donc identique à (10.35), mais est maintenant bornée entre $\pm \frac{\pi}{2a}$:

$$\omega_{ac}(k) = 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right| , \quad k \in \left[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a} \right] . \quad (10.65)$$

L'arc de (10.35) (*resp.* son symétrique) initialement situé entre $\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{2a}$ (*resp.* $-\frac{\pi}{a}$ et $-\frac{\pi}{2a}$) doit être décalé vers la gauche (*resp.* vers la droite) d'un multiple de $K = \frac{\pi}{2a}$ K

La description qui précède peut paraître artificielle lorsque les deux partenaires du dimère sont identiques, mais elle permet une transition vers le cas où ils sont, de fait, différents, une situation qui correspond à un vrai cristal unidimensionnel avec deux atomes par maille. Dans l'immédiat, on va se borner à différencier un atome sur deux du réseau de pas a (par leur masse, par exemple). Le traitement sera finalement étendu à une base diatomique où les partenaires sont à une distance d l'un de l'autre (en pratique, $d < a$).

On peut deviner ce qui va se passer, en raisonnant dans un cas limite. Puisque les atomes sont différents, les fréquences propres vont être différentes à l'intérieur d'un dimère (dont les deux masses sont différentes) ou entre deux dimères distincts (qui ont la même masse). À titre d'exemple, si les deux atomes sont seulement isotopes l'un de l'autre (masses M_1 et M_2 , $M_1 < M_2$), le potentiel harmonique – qui ne dépend que de la distribution électronique périphérique – sera le même sur tous les sites, donc la constante de raideur K sera la même d'un bout à l'autre du réseau. En revanche, on aura maintenant deux pulsations propres :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M_1}} \quad \Omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M_2}} < \omega_0 . \quad (10.67)$$

D'une façon générale, deux branches vont donc apparaître si deux masses sont en présence.

Il est facile de prévoir l'allure des lois de dispersion dans le cas extrême où $M_1 \ll M_2$. En effet, dans ce cas, chaque dimère a une masse à peu près égale à M_2 ; le réseau de dimères a un pas égal à $2a$. Donc, en considérant chacun d'entre eux comme une grosse particule, on voit qu'il existe des modes de type acoustique, la loi étant approximativement²⁹ donnée par :

$$\omega_{ac}(k) \simeq 2 \frac{\Omega_0}{\sqrt{2}} \left| \sin \frac{k(2a)}{2} \right| , \quad k \in \left[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a} \right] \quad (M_1 \ll M_2) ; \quad (10.68)$$

c'est bien la pulsation $\frac{\Omega_0}{\sqrt{2}}$ qui doit être insérée dans (10.66), puisque chaque grosse particule a une masse à peu près égale à M_2 et que chacune des deux grosses masses est reliée à la petite par un ressort de constante K . Le ressort effectif³⁰ entre les deux grosses masses a donc une constante K_{eff} telle que $K_{\text{eff}}^{-1} = K^{-1} + K^{-1} = 2K^{-1}$, soit $K_{\text{eff}} = \frac{K}{2}$. La fréquence d'oscillation est donc $\Omega_{\text{eff}}^2 = \frac{K}{2}M_2$, soit $\Omega_{\text{eff}} = \frac{\Omega_0}{\sqrt{2}}$. La branche part de 0 en $k = 0$ et atteint sa valeur maximale $\sqrt{2}\Omega_0$ en $k = \frac{\pi}{2a}$.

Ceci définit une première classe de modes de vibration. Il existe aussi un mode de vibration intradimère, représentant cette fois une oscillation rapide de la petite masse M_1 rappelée par la grande masse M_2 quasiment immobile. En considérant un seul dimère, cette oscillation se fait strictement à la pulsation³¹ $\sqrt{2}\omega_0 \gg \Omega_0$, et a donc une grande énergie³². En raison du couplage mécanique entre les petites masses³³, l'énergie correspondante dépendra de k , mais on s'attend à ce qu'elle soit peu dispersée autour de ω_0 – elle est donc relativement plate – et, en tout cas ressemble à un mode optique, tendant vers une valeur finie en $k = 0$.

En définitive, dans le cas de deux masses très différentes, $M_1 \ll M_2$, on attend deux branches, l'une optique, l'autre acoustique, qui ne se rejoignent plus en $k = \frac{\pi}{2a}$: un *gap* s'est ouvert en bord de zone par comparaison au cas $M_1 = M_2$ traité comme ci-dessus (deux atomes identiques par maille) – tout comme dans le cas des électrons presque libres.

Le calcul exact détaillé est facile, avec M_1 et M_2 quelconques (mais toujours $M_1 < M_2$ pour fixer les idées). On repart des équations du mouvement (10.20) adaptées au cas analysé maintenant ; supposons les

²⁹On va évidemment trouver des corrections, puisque le rapport $\frac{M_2}{M_1}$ n'est pas infini. Noter que $M_1 \ll M_2$ est équivalent à $\Omega_0 \ll \omega_0$.

³⁰Quand on met des ressorts en série, ce sont les inverses des constantes de raideur qui s'additionnent (au total, c'est plus "mou") ; au contraire, si les ressorts sont mis en parallèle, c'est plus "dur" et les constantes de raideur s'additionnent. Une chaîne 1-d infinie a une compressibilité infinie (elle est infiniment molle).

³¹Pour une masse M_1 liée de part et d'autre à deux masses inertes ($u_{j\pm 1} = 0$), l'équation est $M_1 \ddot{u}_j = -2Ku_j$, d'où le facteur $\sqrt{2}$.

³²La relation entre haute fréquence et haute énergie tient tant dans le cas classique que dans le cas quantique. Dans le cas quantique, elle vient de $E = \hbar\omega$, évidemment. Dans le cas classique, elle vient du fait que l'énergie mécanique d'un oscillateur écarté de x_0 de sa position initiale est égale à $\frac{1}{2}m\omega_0^2 x_0^2$, d'autant plus grande que ω_0 est grand.

³³Comme les grosses masses M_2 ne sont pas totalement inertes, il existe évidemment un couplage résiduel entre les petites masses M_1 .

petites masses M_1 situées sur les sites impairs, les grandes masses M_2 sur les sites pairs. Alors :

$$M_1 \ddot{u}_{2j+1} = -\frac{\partial U_h}{\partial u_{2j+1}} = -K (2u_{2j+1} - u_{2j} - u_{2j+2}) , \quad (10.69)$$

et :

$$M_2 \ddot{u}_{2j} = -\frac{\partial U_h}{\partial u_{2j}} = -K (2u_{2j} - u_{2j-1} - u_{2j+1}) . \quad (10.70)$$

Avec la même convention que précédemment (x_j est soit un déplacement classique $u(t)$, soit la représentation de Heisenberg $u_H(t)$), on obtient le double système (c'est la généralisation du système unique (10.26)) :

$$\ddot{x}_{2j+1} = -\omega_0^2 (2x_{2j+1} - x_{2j} - x_{2j+2}) , \quad (10.71)$$

et :

$$\ddot{x}_{2j} = -\Omega_0^2 (2x_{2j} - x_{2j-1} - x_{2j+1}) . \quad (10.72)$$

L'analyse de Fourier donne maintenant :

$$\omega^2 X_{2j+1} - \omega_0^2 (2X_{2j+1} - X_{2j} - X_{2j+2}) = 0 , \quad (10.73)$$

et :

$$\omega^2 X_{2j} - \Omega_0^2 (2X_{2j} - X_{2j-1} - X_{2j+1}) = 0 . \quad (10.74)$$

Tout naturellement, les petites masses sont couplées aux grandes masses et, à nouveau, il s'agit d'équations aux différences finies dont les solutions sont les puissances d'exponentielles complexes. Les X sont des amplitudes de Fourier des déplacements ; comme les déplacements sont d'autant plus faibles que l'inertie est grande, et qu'il y a deux masses, il convient d'introduire deux constantes de proportionnalité C_1 et C_2 pour les sites impairs et pairs respectivement. On pose donc :

$$X_{2j+1} = C_1 e^{i(2j+1)ka} \quad X_{2j} = C_2 e^{i2jka} . \quad (10.75)$$

Le report dans (10.73) et (10.74) donne le système :

$$(\omega^2 - 2\omega_0^2) C_1 + 2\omega_0^2 \cos ka C_2 = 0 , \quad (10.76)$$

$$2\Omega_0^2 \cos ka C_1 + (\omega^2 - 2\Omega_0^2) C_2 = 0 . \quad (10.77)$$

La solution est non-triviale si et seulement si le déterminant est nul, soit :

$$\omega^4 - 2(\omega_0^2 + \Omega_0^2) \omega^2 + 4\omega_0^2 \Omega_0^2 \sin^2 ka = 0 . \quad (10.78)$$

Les solutions en ω^2 sont :

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \Omega_0^2 \pm \sqrt{(\omega_0^2 + \Omega_0^2)^2 - 4\omega_0^2 \Omega_0^2 \sin^2 ka} . \quad (10.79)$$

La quantité sous la racine carrée est aussi $(\omega_0^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\omega_0^2 \Omega_0^2 \cos^2 ka$: elle est bien positive). Par ailleurs, ω^2 est visiblement positive quel que soit le signe au second membre. L'équation (10.79) donne notamment les deux branches positives :

$$\omega_{\pm}(k) = \left[\omega_0^2 + \Omega_0^2 \pm \sqrt{(\omega_0^2 + \Omega_0^2)^2 - 4\omega_0^2 \Omega_0^2 \sin^2 ka} \right]^{1/2} , \quad (10.80)$$

ou encore :

$$\omega_{\pm}(k) = \left[\omega_0^2 + \Omega_0^2 \pm \sqrt{(\omega_0^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\omega_0^2 \Omega_0^2 \cos^2 ka} \right]^{1/2} . \quad (10.81)$$

En $k = 0$, elles valent $[\omega_0^2 + \Omega_0^2 \pm (\omega_0^2 + \Omega_0^2)]^{1/2} = 0, \sqrt{2(\omega_0^2 + \Omega_0^2)}$; plus précisément, un développement limité donne ($ka \simeq 0$) :

$$\omega_-(k) \simeq \sqrt{2 \frac{\omega_0^2 \Omega_0^2}{\omega_0^2 + \Omega_0^2}} ka , \quad \omega_+(k) \simeq \sqrt{2(\omega_0^2 + \Omega_0^2)} \left[1 - \frac{\omega_0^2 \Omega_0^2}{2(\omega_0^2 + \Omega_0^2)^2} k^2 a^2 \right] \quad (10.82)$$

ω_- est la branche acoustique (elle s'annule linéairement en k), ω_+ est la branche optique, parabolique près de $k = 0$.

Pour examiner ce qui se passe près du bord de zone, $k \simeq \frac{\pi}{2a}$, on part de :

$$\omega_{\pm} = \omega_0^2 + \Omega_0^2 \pm \sqrt{(\omega_0^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\omega_0^2\Omega_0^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} - ka\right)} ; \quad (10.83)$$

avec $\omega_0 > \Omega_0$; le développement limité donne :

$$\omega_+(k) \simeq \sqrt{2}\omega_0 \left[1 + \frac{\omega_0^2\Omega_0^2}{2(\omega_0^2 - \Omega_0^2)^2} \left(\frac{\pi}{2} - ka\right)^2 \right] , \quad (10.84)$$

$$\omega_-(k) \simeq \sqrt{2}\Omega_0 \left[1 - \frac{\omega_0^2\Omega_0^2}{2(\omega_0^2 - \Omega_0^2)^2} \left(\frac{\pi}{2} - ka\right)^2 \right] . \quad (10.85)$$

Les deux branches sont donc à peu près paraboliques en bord de zone et séparées par le *gap* :

$$(\omega_+ - \omega_-)(k = \frac{\pi}{2a}) = \sqrt{2}(\omega_0 - \Omega_0) , \quad (10.86)$$

qui s'annule bien si on en revient à deux masses identiques. À l'inverse, si $M_1 \ll M_2$ (soit $\omega_0 \gg \Omega_0$), (10.80) montre que la branche optique est peu dispersée ; en effet, on trouve alors :

$$\omega_+(k) \simeq \sqrt{2}\omega_0^2 \left[1 + \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^2} \cos^2 ka \right] . \quad (10.87)$$

Comme $\frac{\Omega_0}{\omega_0} \ll 1$, la variation induite par $\cos^2 ka$ est faible : la bande optique est presque plate.

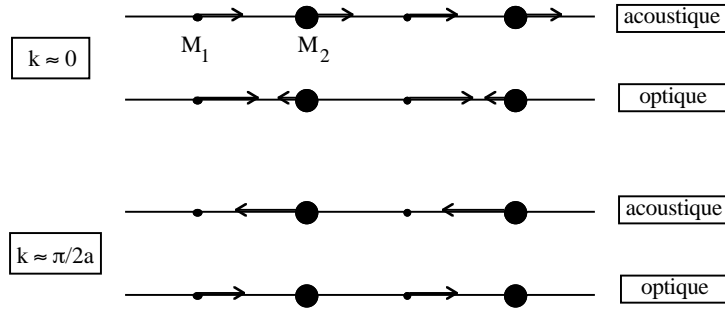


Figure 10.1: Représentation schématique des amplitudes de vibration pour un réseau à deux atomes par maille.

Une fois obtenues les valeurs propres, il est possible d'analyser les mouvements respectifs des différents atomes dans chacun des modes obtenus (voir fig. 10.1). Il suffit pour cela d'examiner le rapport $\frac{C_1}{C_2}$, donné (par exemple) par (10.76) :

$$\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{\pm} = -\frac{2\omega_0^2 \cos ka}{\omega_{\pm}^2 - 2\omega_0^2} . \quad (10.88)$$

En utilisant les développements limités de $\omega_{\pm}(k)$, il est facile de voir que :

- $k \rightarrow 0$

$$\text{mode optique : } \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{+} \simeq -\frac{\omega_0^2}{\Omega_0^2} \left[1 - \frac{\omega_0^2 - \Omega_0^2}{2(\Omega_0^2 + \omega_0^2)} (ka)^2 \right] = -\frac{M_2}{M_1} [1 + \mathcal{O}(k^2 a^2)] . \quad (10.89)$$

Les deux atomes vibrent en opposition de phase – ce que l'on attend d'un mode optique, avec une amplitude inversement proportionnelle à leur masse ; on a $C_1 > C_2$ si $M_1 < M_2$ (inertie). Pour le mode acoustique ω_- , on trouve tout naturellement que les deux amplitudes sont du même ordre de grandeur par rapport au rapport des masses :

$$\text{mode acoustique : } \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{-} \simeq 1 - \frac{\omega_0^2 - \Omega_0^2}{2(\Omega_0^2 + \omega_0^2)} (ka)^2 . \quad (10.90)$$

- $k \rightarrow \frac{\pi}{2a}$

$\omega_+^2 - 2\omega_0^2$ s'annule quadratiquement par rapport à $\epsilon = k - \frac{\pi}{2a} < 0$. Au contraire, le numérateur de (10.88) s'annule linéairement. Il en résulte que le rapport $(\frac{C_1}{C_2})_+$ diverge ; très précisément, un développement limité donne :

$$\text{mode optique : } \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_+ \simeq \left(\frac{\omega_0^2}{\Omega_0^2} - 1\right) \left(k - \frac{\pi}{2a}\right)^{-1} \rightarrow -\infty . \quad (10.91)$$

Dans le mode optique, près du bord de zone, l'atome lourd est presque immobile et seul l'atome léger vibre avec une amplitude finie (comme le montre le signe $-$, le mouvement est toujours en opposition de phase). C'est un mode de haute énergie, correspondant pratiquement à un mode de vibration intramoléculaire.

Pour ω_- (mode acoustique), il en va tout autrement. Maintenant, le dénominateur a une limite finie. Il en résulte :

$$\text{mode acoustique : } \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_- \simeq \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \Omega_0^2} \left(\frac{\pi}{2} - ka\right) > 0 . \quad (10.92)$$

Cette fois, c'est l'atome massif qui a une grande amplitude, cependant que, relativement, l'atome léger est à peu près fixe ; l'énergie de vibration est nettement plus petite que pour le mode optique.

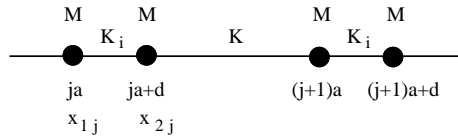


Figure 10.2: Chaîne linéaire à deux atomes par maille (même masse M).

Le cas précédent a été analysé dans la lignée du réseau monoatomique, en alternant les masses et en définissant donc un réseau de maille deux fois plus grande avec une base. Comme dernier exemple, on considère un réseau de paramètre³⁴ a , avec une base diatomique constituée de deux atomes de même masse M séparés (à l'équilibre) de la distance $d < a$ (molécule homonucléaire) (voir fig. 10.2). Il est clair physiquement que les constantes de raideur sont maintenant différentes : K_i pour le ressort entre les deux atomes séparés de d (vibration intramoléculaire), K pour deux atomes appartenant à deux molécules adjacentes ; afin de fixer les idées, on suppose $K_i > K$, ce qui est physiquement bien naturel. On désigne par $x_{1,j}$ l'écart de l'atome qui vibre autour de ja , $x_{2,j}$ l'écart de celui qui est près de $ja + d$. Les équations du mouvement sont :

$$M\ddot{x}_{1,j} = -K(x_{1,j} - x_{2,j-1}) - K_i(x_{1,j} - x_{2,j}) = -(K + K_i)x_{1,j} + Kx_{2,j-1} + K_ix_{2,j} , \quad (10.93)$$

$$M\ddot{x}_{2,j} = -K_i(x_{2,j} - x_{1,j}) - K(x_{2,j} - x_{1,j+1}) = -(K_i + K)x_{2,j} + K_ix_{1,j} + Kx_{1,j+1} . \quad (10.94)$$

Pour les composantes de Fourier, on a :

$$[M\omega^2 - (K + K_i)] X_{1,j} + K X_{2,j-1} + K_i X_{2,j} = 0 , \quad (10.95)$$

et :

$$[M\omega^2 - (K_i + K)] X_{2,j} + K_i X_{1,j} + K X_{1,j+1} = 0 . \quad (10.96)$$

Posant :

$$\omega_0^2 = \frac{K_i + K}{M} , \quad \Omega_0^2 = \frac{K}{M} , \quad \Omega_i^2 = \frac{K_i}{M} , \quad \Omega_0^2 + \Omega_i^2 = 2\omega_0^2 , \quad (10.97)$$

il vient :

$$(\omega^2 - 2\omega_0^2) X_{1,j} + \Omega_0^2 X_{2,j-1} + \Omega_i^2 X_{2,j} = 0 , \quad (10.98)$$

et :

$$(\omega^2 - 2\omega_0^2) X_{2,j} + \Omega_i^2 X_{1,j} + \Omega_0^2 X_{1,j+1} = 0 . \quad (10.99)$$

Avec :

$$X_{1,j} = C_1 e^{ijk_a} , \quad X_{2,j} = C_2 e^{ijk_a} , \quad (10.100)$$

³⁴Si on veut comparer les expressions obtenues ci-dessous avec celles trouvées pour le réseau à deux masses, il faut se souvenir qu'alors la maille avait pour côté $2a$.

les deux équations (10.98) et (10.99) donnent le système homogène :

$$(\omega^2 - 2\omega_0^2) C_1 + \Omega_i^2 C_2 e^{-ika} + \Omega_0^2 C_2 = 0 , \quad (\omega^2 - 2\omega_0^2) C_2 + \Omega_i^2 C_1 + \Omega_0^2 C_1 e^{ika} = 0 . \quad (10.101)$$

La condition d'annulation du déterminant est :

$$\omega^2 = \Omega_0^2 + \Omega_i^2 \pm (\Omega_0^4 + 2\Omega_0^2\Omega_i^2 \cos ka + \Omega_i^4)^{1/2} = \frac{1}{M} \left\{ K + K_i \pm [(K + K_i)^2 - 4KK_i \sin^2 \frac{ka}{2}]^{1/2} \right\} , \quad (10.102)$$

et donne à nouveau une branche acoustique et une branche optique. Au voisinage des points remarquables, on a :

- $k \rightarrow 0$

$$\omega_+ \simeq \sqrt{2 \frac{K + K_i}{M}} \left[1 - \frac{KK_i}{8(K + K_i)^2} k^2 a^2 \right] , \quad \omega_- \simeq \sqrt{\frac{KK_i}{2M(K + K_i)}} ka . \quad (10.103)$$

- $k \rightarrow \frac{\pi}{2a}$ et si $K_i > K$

$$\omega_+ \simeq \sqrt{2 \frac{K_i}{M}} \left[1 + \frac{K}{2(K_i - K)} \left(\frac{\pi}{2} - ka \right)^2 \right] , \quad \omega_- \simeq \sqrt{2 \frac{K}{M}} \left[1 - \frac{K_i}{2(K_i - K)} \left(\frac{\pi}{2} - ka \right)^2 \right] . \quad (10.104)$$

Le gap en bord de zone est donc :

$$(\omega_+ - \omega_-)_{k=\frac{\pi}{2a}} = \sqrt{2(\Omega_i^2 - \Omega_0^2)} . \quad (10.105)$$

Notons que dans tous les cas, les déplacements s'écrivent finalement comme des combinaisons linéaires d'ondes planes $e^{i[\vec{k} \cdot n\vec{a} - \omega(\vec{k})t]}$ où $n\vec{a}$ est un vecteur de \mathcal{B} et où $\omega(\vec{k})$ est la loi de dispersion.

10.4 Modes normaux d'un réseau tridimensionnel

Les vibrations d'un réseau tridimensionnel s'obtiennent exactement comme précédemment, en tenant compte simplement du fait que le déplacement de chaque atome est déterminé par un vecteur $\vec{u}(\vec{R})$.

10.4.1 Réseau sans base

Lorsque le réseau est sans base, les composantes de $\vec{u}(\vec{R})$ obéissent aux équations du mouvement (10.15). Tout comme avant, des solutions particulières (complètes) peuvent s'écrire sous la forme d'ondes planes, dont il faut maintenant de surcroît préciser la polarisation $\vec{\varepsilon}$:

$$\vec{f}(\vec{R}, t) = \vec{\varepsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} . \quad (10.106)$$

Pour chaque composante ε_α de $\vec{\varepsilon}$, le report de cette expression dans (10.15) donne :

$$-M\omega^2 \varepsilon_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = - \sum_{\beta} \sum_{\vec{R}'} Q_{\alpha\beta}(\vec{R}') \varepsilon_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} . \quad (10.107)$$

Pour un réseau macroscopique, ceci se réécrit comme suit :

$$M\omega^2 \varepsilon_\alpha = \sum_{\beta} \sum_{\vec{R}''} Q_{\alpha\beta}(\vec{R}'') \varepsilon_\beta e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \equiv \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta}(\vec{k}) \varepsilon_\beta , \quad (10.108)$$

ce que l'on peut aussi écrire sous forme matricielle :

$$M\omega^2 \vec{\varepsilon} = \mathcal{Q}(\vec{k}) \vec{\varepsilon} . \quad (10.109)$$

$\mathcal{Q}(\vec{k})$ est appelé matrice dynamique. Si N désigne toujours le nombre de nœuds (atomes), il existe maintenant $3N$ modes normaux distincts³⁵. En vertu des symétries de la matrice Q (voir (10.14)), on a :

$$\mathcal{Q}(\vec{k}) \equiv \frac{1}{2} \left[\sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} + \sum_{\vec{R}} Q(-\vec{R}) e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] = \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \cos \vec{k}\cdot\vec{R} . \quad (10.110)$$

Par ailleurs, compte tenu de (10.11), ceci vaut aussi :

$$\mathcal{Q}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \cos \vec{k}\cdot\vec{R} - \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) = -2 \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \sin^2 \frac{1}{2} \vec{k}\cdot\vec{R} . \quad (10.111)$$

$\mathcal{Q}(\vec{k})$ est donc une combinaison réelle de matrices $Q(\vec{R})$ symétriques réelles de dimension 3, c'est donc une matrice symétrique réelle de dimension 3. En tant que telle, elle a 3 vecteurs propres réels (orthogonaux) satisfaisant :

$$\mathcal{Q}(\vec{k}) \vec{\varepsilon}_\lambda = q_\lambda(\vec{k}) \vec{\varepsilon}_\lambda \quad (\lambda = 1, 2, 3) ; \quad (10.112)$$

dans la suite, on supposera éventuellement que ces vecteurs sont de surcroît normalisés, de sorte que :

$$\vec{\varepsilon}_\lambda \cdot \vec{\varepsilon}_{\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} . \quad (10.113)$$

Il y a trois polarisations distinctes (et orthogonales) pour un même vecteur³⁶ \vec{k} . Les pulsations propres $\omega_\lambda(\vec{k})$ sont données par :

$$M\omega_\lambda^2(\vec{k}) = q_\lambda(\vec{k}) \iff \omega_\lambda(\vec{k}) = \sqrt{\frac{q_\lambda(\vec{k})}{M}} . \quad (10.114)$$

Tout comme le réseau monoatomique unidimensionnel, les trois branches s'annulent linéairement en $\vec{k} = 0$. Dans cette limite :

$$\mathcal{Q}(\vec{k}) \simeq -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) (\vec{k}\cdot\vec{R})^2 \equiv -\frac{1}{2} k^2 \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) (\vec{\kappa}\cdot\vec{R})^2 , \quad k \rightarrow 0 \quad (10.115)$$

où $\vec{\kappa}$ est le vecteur unitaire porté par \vec{k} . Conformément à (10.114), les pulsations sont dans cette limite approximativement données par les racines carrées des valeurs propres de la matrice $-\frac{1}{2M} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) (\vec{\kappa}\cdot\vec{R})^2$; elles dépendent de la direction de \vec{k} par l'intermédiaire de $\vec{\kappa}$. Les notant $c_\lambda(\vec{\kappa})$, il vient :

$$\omega_\lambda(\vec{k}) \simeq k c_\lambda(\vec{\kappa}) , \quad k \rightarrow 0 . \quad (10.116)$$

$c_\lambda(\vec{\kappa})$ est la vitesse (anisotrope) de propagation du son dans le cristal.

10.4.2 Réseau avec base

Lorsque le réseau contient une base ("molécule") à n atomes, il existe au total $3nN$ modes de vibrations, c'est-à-dire $3n$ modes pour chaque valeur de \vec{k} . Parmi ces derniers, il y en a forcément 3 dont la fréquence tend vers zéro à petit \vec{k} , donnant à la limite la translation d'énergie nulle. Il reste donc $3(n-1)$ modes, qui sont de nature optique, leur fréquence ayant une valeur finie en $\vec{k} = 0$. Ils sont en fait issus des $3(n-1)$ modes de vibration-rotation d'une molécule³⁷, qui présentent une dispersion en \vec{k} compte tenu de l'interaction entre les molécules constituant le cristal.

³⁵On admet que le cristal ne peut pas tourner – pas de degrés de liberté de rotation. Les trois modes de translation sont inclus dans la suite ($\vec{k} = \vec{0}$). De toute façon, avec $N \gg 1$, $3N$ ou $3N - 6$ font le même effet.

³⁶La disposition relative des polarisations $\vec{\varepsilon}_\lambda$ et de \vec{k} dépend de la symétrie (ponctuelle) du cristal. Pour un cristal isotrope, pour chaque \vec{k} , on peut toujours choisir les solutions de sorte qu'il existe un mode longitudinal et deux modes transverses. Lorsque le cristal est anisotrope, il n'en va plus ainsi, sauf si \vec{k} est lui-même invariant dans certaines opérations de symétrie.

³⁷Une molécule à n atomes possède $3n$ degrés de liberté nucléaires. 3 d'entre eux représentent une translation en bloc de la molécule, tous les autres sont associés au mouvement du squelette moléculaire et peuvent se subdiviser en deux : la rotation en bloc de la molécule (autour d'une configuration fixée des noyaux, usuellement la configuration stable) qui exige le recours à 3 angles d'Euler pour une molécule quelconque, 2 seulement si la molécule est linéaire. En conséquence, il reste $3n - 6$ ou $3n - 5$ degrés de liberté de vibration, qui correspondent à des déformations de la molécule.

10.5 Quantification des vibrations de réseau

La quantification des vibrations harmoniques du réseau est immédiate. Il suffit de revenir au Hamiltonien (10.2) où U est remplacé par la forme quadratique (10.8). Les $3N$ composantes $u_\alpha(\vec{R})$ – pour un réseau sans base – peuvent être exprimées à l'aide des déplacements normaux $\xi_\lambda(\vec{k})$ qui diagonalisent la matrice dynamique (10.109). La transformation correspondante est unitaire, de sorte que la partie cinétique T de (10.2) est invariante en forme et devient :

$$T = \sum_{\lambda, \vec{k}} \frac{\Pi_{\lambda \vec{k}}^2}{2M} , \quad \Pi_{\lambda \vec{k}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi_{\lambda \vec{k}}} , \quad (10.117)$$

cependant que la partie potentielle devient par construction :

$$U_h = \sum_{\lambda, \vec{k}} \frac{1}{2} M \omega_\lambda^2(\vec{k}) \xi_\lambda^2(\vec{k}) . \quad (10.118)$$

Les degrés de liberté normaux $\xi_\lambda(\vec{k})$ et les moments conjugués $\Pi_{\lambda \vec{k}}$ satisfont les relations de commutation canoniques :

$$[\xi_{\lambda \vec{k}}, \Pi_{\lambda' \vec{k}'}] = i\hbar \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} , \quad (10.119)$$

en conséquence du fait que le passage des $\{u\}$ aux $\{\xi\}$ s'effectue par une transformation unitaire.

Il en résulte que H est maintenant une *somme* de $3N$ Hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques :

$$H = \sum_{\lambda, \vec{k}} \left[\frac{\Pi_{\lambda \vec{k}}^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_\lambda^2(\vec{k}) \xi_\lambda^2(\vec{k}) \right] . \quad (10.120)$$

L'additivité de H signifie que chacun des oscillateurs est indépendant de tous les autres. De ce fait, la construction des états de vibration du cristal s'effectue en formant les produits des fonctions propres d'oscillateurs harmoniques $\psi_{\lambda \vec{k}}$, associées aux énergies $E_\lambda(\vec{k}) = \hbar \omega_\lambda(\vec{k})$. Chaque *quantum* d'excitation est appelé phonon ; si le mode (λ, \vec{k}) est au fondamental, il contient zéro phonon, s'il est dans le premier état excité, il y a un phonon, *etc.* Les phonons sont au champ des vibrations de réseau ce que les photons sont au champ électromagnétique³⁸. Notons qu'un phonon acoustique de tout petit \vec{k} a, comme le photon, une relation de dispersion linéaire.

En définitive, l'état vibrationnel du cristal est complètement spécifié en donnant le nombre $n_{\lambda \vec{k}}$ de phonons dans chaque mode. Comme rien n'interdit un état de vibration arbitrairement excité pour un mode donné, $n_{\lambda \vec{k}}$ pouvant prendre n'importe quelle valeur $\in \mathbb{N}$, on peut caser un nombre arbitraire de phonons dans un seul mode : du point de vue de la statistique, les phonons sont des bosons³⁹. Si le mode (λ, \vec{k}) contient $n_{\lambda \vec{k}}$ phonons, il a l'énergie $\hbar \omega_\lambda(\vec{k})(n_{\lambda \vec{k}} + \frac{1}{2})$. Pour une distribution des nombres d'occupation $n_{\lambda \vec{k}}$ sur l'ensemble des modes, l'énergie de vibration totale du réseau est :

$$E = \sum_{\lambda, \vec{k}} \hbar \omega_\lambda(\vec{k}) \left(n_{\lambda \vec{k}} + \frac{1}{2} \right) . \quad (10.123)$$

Le demi-quantum est une simple constante additive⁴⁰, délaissée dans la suite puisque seules comptent les *différences* d'énergie. L'expression retenue pour l'énergie totale de vibration est ainsi :

$$E = \sum_{\lambda, \vec{k}} n_{\lambda \vec{k}} \hbar \omega_\lambda(\vec{k}) . \quad (10.124)$$

³⁸Toutefois, au contraire du champ électromagnétique, le champ de phonons contient un mode propagatif longitudinal.

³⁹Ceci se voit encore plus directement en introduisant les opérateurs d'annihilation et de création pour chaque mode. Ces opérateurs satisfont :

$$[b_{\lambda \vec{k}}, b_{\lambda' \vec{k}'}^\dagger] = \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} . \quad (10.121)$$

La commutation de tels opérateurs est caractéristique des bosons. Pour des fermions, on a des relations d'anticommutation :

$$\{c_{\lambda \vec{k}}, c_{\lambda' \vec{k}'}^\dagger\} = \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} , \quad (10.122)$$

où $\{A, B\} \equiv AB + BA$.

⁴⁰éventuellement infinie...

10.6 Contribution des phonons à la chaleur spécifique

Pour trouver la chaleur spécifique due aux phonons, il suffit d'écrire l'expression de la valeur moyenne de l'énergie du réseau en équilibre thermique à la température T . La distribution des nombres moyens d'occupation est celle de bosons, donnée par la statistique de Bose - Einstein :

$$n_{\lambda \vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (10.125)$$

Il en résulte immédiatement que l'énergie moyenne (au sens de la statistique quantique) à la température T est donnée par (10.123) où l'expression (10.125) est utilisée. Si V désigne le volume de l'échantillon, la chaleur spécifique due aux phonons est⁴¹ :

$$c_{V \text{ ph}} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\lambda, \vec{k}} n_{\lambda \vec{k}} \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\lambda, \vec{k}} \frac{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})} - 1}. \quad (10.126)$$

À très haute température ($\beta \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k}) \ll 1$) :

$$c_{V \text{ ph}} \simeq \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\lambda, \vec{k}} \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k}) (\beta \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k}))^{-1} = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\lambda, \vec{k}} k_B T = \frac{3N}{V} k_B. \quad (10.127)$$

C'est le résultat classique, appelé loi de Dulong et Petit. Comme toujours, la limite haute température efface le *quantum* porté par \hbar et la physique devient classique⁴². Les corrections quantiques sont faciles à écrire à partir de (10.126), mais sont souvent non-significatives car du même ordre de grandeur que les anharmonicités, ignorées d'un bout à l'autre.

L'autre limite, basse température, est évidemment plus intéressante puisque révélatrice des effets quantiques. Il est plus commode de discuter la forme intégrale de (10.126) ; comme $\delta \vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$, il vient :

$$c_{V \text{ ph}} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\lambda} \int_{\text{BZ1}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})} - 1}. \quad (10.128)$$

En se plaçant à température assez basse, on peut négliger tous les modes optiques éventuels⁴³, qui donnent des contributions exponentiellement petites par rapport à celle des modes acoustiques. Par ailleurs, en supposant de plus $k_B T \ll \hbar k c_{\lambda}$ pour toutes les branches acoustiques retenues, on peut remplacer les vraies lois de dispersion $\hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})$ par leurs expressions approchées à petit \vec{k} : à nouveau, la substitution n'introduit que des erreurs exponentiellement petites⁴⁴. Enfin, dans le droit-fil, on rejette à l'infini les bornes d'intégration. En conséquence, une expression admissible de $c_{V \text{ ph}}$ est :

$$c_{V \text{ ph}} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\text{acoustiques}} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k c_{\text{ac}}(\vec{k})}{e^{\beta \hbar k c_{\text{ac}}(\vec{k})} - 1}, \quad (10.129)$$

où la somme ne porte que sur les modes acoustiques, caractérisés par les différentes vitesses $c_{\text{ac}}(\vec{k})$, celles-ci ne dépendant que de la direction de \vec{k} , pas de son module. En séparant les dépendances radiale et angulaire, chaque intégrale de la somme se transforme comme suit ($d^3 k = k^2 dk d\Omega$) :

$$\int_0^{+\infty} \frac{k^2 dk}{2\pi^2} \int_{4\pi} \frac{d\Omega(\vec{k})}{4\pi} \frac{\hbar k c_{\text{ac}}(\vec{k})}{e^{\beta \hbar k c_{\text{ac}}(\vec{k})} - 1}; \quad (10.130)$$

comme $c_{\text{ac}}(\vec{k})$ ne dépend que de l'orientation de \vec{k} , on peut extraire la fraction contenant la température de l'intégrale sur $d\Omega$. En posant $x = \beta \hbar k c_{\text{ac}}(\vec{k})$, il vient ainsi :

$$\frac{1}{2\pi^2 \beta^4 \hbar^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \int_{4\pi} \frac{d\Omega(\vec{k})}{4\pi} \frac{1}{[c_{\text{ac}}(\vec{k})]^3}. \quad (10.131)$$

⁴¹On remarque que la constante additive d'écart entre (10.123) et (10.124) ne joue aucun rôle pour $c_{V \text{ ph}}$.

⁴²Quoique, comme toujours, l'approche est singulière.

⁴³présents s'il existe un motif.

⁴⁴L'exponentielle $e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})}$ du dénominateur agit comme une fonction de coupure aux grands k et ne retient que les vecteurs d'onde tels que $\hbar \omega_{\lambda}(\vec{k}) \lesssim k_B T$.

C'est le $\beta^{-4} \propto T^4$ qui va donner par dérivation $c_{V \text{ ph}} \propto T^3$. Dans les détails, on peut s'y prendre comme suit ; en introduisant la moyenne angulaire de $\frac{1}{c_{\text{ac}}^3}$:

$$\frac{1}{c^3} \equiv \frac{1}{3} \sum_{\text{acoustiques}} \int_{4\pi} \frac{d\Omega(\vec{\kappa})}{4\pi} \frac{1}{[c_{\text{ac}}(\vec{\kappa})]^3} , \quad (10.132)$$

et en utilisant :

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3! \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15} , \quad (10.133)$$

on trouve finalement :

$$c_{V \text{ ph}} = \frac{\pi^2 k_B^4}{10 \hbar^3 c^3} \frac{\partial}{\partial T} T^4 = \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 k_B . \quad (10.134)$$

À basse température, la contribution des phonons à la chaleur spécifique varie bien essentiellement comme T^3 . Toutefois, ce comportement n'est observé qu'à *très* basse température : comme les lois de dispersion s'éloignent assez vite de la linéarité, il existe en général un grand intervalle de température où, la loi de Dulong et Petit étant déjà invalide, la loi en T^3 n'est pas pour autant vérifiée.

Pour un métal, cette variation typique en T^3 s'ajoute à la contribution du gaz de Fermi constitué par les électrons, qui donne un comportement linéaire en température pour un métal : seuls les électrons situés au niveau de Fermi sont susceptibles d'être excités thermiquement, et leur nombre est d'ordre $\mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B T$. La variation d'énergie par fluctuation thermique est donc d'ordre $\mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B T \times k_B T$; par dérivation, on en déduit $c_{V \text{ el}} \propto T$. Au total, la chaleur spécifique à basse température est une loi du genre :

$$c_V = (\gamma T + AT^3) k_B . \quad (10.135)$$

10.7 Manifestation des phonons dans les spectres de diffraction

La théorie élémentaire de la diffraction exposée dans un chapitre précédent repose sur l'hypothèse d'un cristal parfait (pas de défauts, ni structurels, ni chimiques), dont les objets physiques sont immobiles. La conclusion majeure alors obtenue, en ne considérant que la diffusion élastique, est l'apparition d'une tache ponctuelle de diffraction à chaque fois que le transfert de moment $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ coïncide avec un vecteur \vec{K} du réseau réciproque.

Bien évidemment, cette conclusion doit être reconsidérée si les objets diffuseurs ont la liberté de se mouvoir, et notamment s'ils effectuent des petites oscillations autour d'une position d'équilibre, définie par le réseau de Bravais. Cette nécessité s'impose quand on se souvient que c'est précisément l'ordre à longue distance, parfaitement déterminé pour un réseau sans défauts et immobile, qui produit l'effet coopératif : l'action collective d'un grand nombre de diffuseurs produit une hypersélectivité donnant lieu à des taches ponctuelles de diffraction. Par ailleurs, lorsqu'il s'agit de diffusion neutronique, il y a maintenant possibilité de diffusion *inélastique* avec création ou annihilation de phonons⁴⁵, puisque les bons neutrons ont une énergie thermique et que, dès lors, on peut satisfaire les deux lois de conservation énergie et impulsion⁴⁶. Afin d'en rester au niveau élémentaire, on continue toutefois à ne considérer que la diffusion élastique.

L'objet central est l'amplitude de diffusion, dont on a vu qu'elle contenait le facteur décisif :

$$S = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} , \quad \vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f . \quad (10.136)$$

Dans le cas où les atomes effectuent des petites vibrations, compte tenu des notations introduites en (10.1), on doit maintenant écrire :

$$S = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{q} \cdot [\vec{R} + \vec{u}(\vec{R})]} . \quad (10.137)$$

⁴⁵En ce qui concerne l'irradiation X, on continue à laisser de côté les diffusions inélastiques à très haute énergies (~ 10 keV).

⁴⁶D'ailleurs, la diffusion inélastique des neutrons est une méthode puissante pour obtenir expérimentalement les lois de dispersion des phonons.

L'intensité est proportionnelle à $|S|^2$, soit, en jouant avec l'invariance par translation⁴⁷ :

$$|S|^2 = \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{q} \cdot [\vec{R} + \vec{u}(\vec{R})]} e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}')] } = N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}(\vec{0})} e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{R} + \vec{u}(\vec{R})]} . \quad (10.138)$$

Ceci est l'amplitude pour une configuration donnée des écarts. Ce que l'on observe, évidemment, c'est l'amplitude moyenne à une température donnée T . En définitive, pour un réseau en équilibre thermique, la quantité importante à trouver est :

$$\langle |S|^2 \rangle = N \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}(\vec{0})} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}(\vec{R})} \rangle , \quad (10.139)$$

où les crochets représentent la moyenne prise au sens de la statistique (classique à très haute température, forcément quantique autrement). En définitive, il faut en premier lieu obtenir la quantité :

$$Q = \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}(\vec{0})} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}(\vec{R})} \rangle , \quad (10.140)$$

puis effectuer la sommation sur \vec{R} .

On sait que la coordonnée et le moment conjugué d'un oscillateur harmonique peuvent s'exprimer en combinaison linéaire des opérateurs de création et d'annihilation b^\dagger et b . Les déplacements $\vec{u}(\vec{R})$ – et leurs moments conjugués – sont donc des combinaisons linéaires des opérateurs $b_{\vec{k}\lambda}^\dagger$ et $b_{\vec{k}\lambda}$ associés aux modes normaux déterminés plus haut. Il en résulte que Q est de la forme :

$$Q = \langle e^A e^B \rangle , \quad (10.141)$$

où A et B sont des formes linéaires des $b_{\vec{k}\lambda}^\dagger$ et $b_{\vec{k}\lambda}$. Ces opérateurs satisfont :

$$[b_{\vec{k}\lambda}, b_{\vec{k}'\lambda'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} , \quad (10.142)$$

de sorte que l'on peut remplacer sans complication l'exponentielle d'une somme par le produit des exponentielles. Q apparaît alors sous la forme :

$$Q = \left\langle \prod_{\vec{k}, \lambda} e^{A_{\vec{k}\lambda}} e^{B_{\vec{k}\lambda}} \right\rangle . \quad (10.143)$$

Maintenant, $A_{\vec{k}\lambda}$ et $B_{\vec{k}\lambda}$ sont des combinaisons linéaires des deux seuls opérateurs $b_{\vec{k}\lambda}^\dagger$ et $b_{\vec{k}\lambda}$. En tant que tels, ils relèvent de la formule de Glauber (voir [1], p. 376 ou [3], complément B_{II}.) :

$$e^{A_{\vec{k}\lambda} + B_{\vec{k}\lambda}} = e^{A_{\vec{k}\lambda}} e^{B_{\vec{k}\lambda}} e^{-\frac{1}{2} [A_{\vec{k}\lambda}, B_{\vec{k}\lambda}]} , \quad (10.144)$$

où le commutateur est un simple nombre (qui, notamment, est insensible aux opérations de moyennes). Lue à l'envers, cette relation donne :

$$e^{A_{\vec{k}\lambda}} e^{B_{\vec{k}\lambda}} = e^{A_{\vec{k}\lambda} + B_{\vec{k}\lambda}} e^{+\frac{1}{2} [A_{\vec{k}\lambda}, B_{\vec{k}\lambda}]} . \quad (10.145)$$

Il en résulte :

$$Q = \prod_{\vec{k}, \lambda} \langle e^{A_{\vec{k}\lambda} + B_{\vec{k}\lambda}} e^{+\frac{1}{2} [A_{\vec{k}\lambda}, B_{\vec{k}\lambda}]} \rangle . \quad (10.146)$$

$A_{\vec{k}\lambda} + B_{\vec{k}\lambda}$ est à nouveau une combinaison linéaire des deux opérateurs $b_{\vec{k}\lambda}^\dagger$ et $b_{\vec{k}\lambda}$:

$$A_{\vec{k}\lambda} + B_{\vec{k}\lambda} = \gamma_{\vec{k}\lambda} b_{\vec{k}\lambda} + \mu_{\vec{k}\lambda} b_{\vec{k}\lambda}^\dagger , \quad (10.147)$$

de sorte que l'on doit finalement calculer des valeurs moyennes du genre $q = \langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle$ où b et b^\dagger sont relatifs à un certain mode. Explicitement :

$$q = Z^{-1} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \hbar \omega [n + \frac{1}{2}]} \langle n | e^{\gamma b + \mu b^\dagger} | n \rangle , \quad Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \hbar \omega [n + \frac{1}{2}]}$$

Un calcul facile montre que⁴⁸ :

$$q = e^{\frac{1}{2}\langle(\gamma b + \mu b^\dagger)^2\rangle} . \quad (10.149)$$

Alors ($j \equiv \vec{k}, \lambda$) :

$$Q = \prod_j e^{\frac{1}{2}\langle(\gamma_j b_j + \mu_j b_j^\dagger)^2\rangle} e^{+\frac{1}{2}[A_j, B_j]} = \prod_j e^{\frac{1}{2}\langle(A_j + B_j)^2\rangle} e^{+\frac{1}{2}[A_j, B_j]} . \quad (10.150)$$

Maintenant :

$$\prod_j e^{\frac{1}{2}\langle(A_j + B_j)^2\rangle} = e^{\frac{1}{2}\sum_j \langle(A_j + B_j)^2\rangle} = e^{\frac{1}{2}\langle[\sum_j A_j + B_j]^2\rangle} . \quad (10.151)$$

La dernière égalité vient du fait que, si $j \neq j'$, $\langle A_j B_{j'} \rangle = \langle A_j \rangle \langle B_{j'} \rangle$ et que la valeur moyenne d'une fonction linéaire de B et/ou b^\dagger est nulle. Alors, (10.150) donne :

$$Q = e^{\frac{1}{2}\langle[\sum_j A_j + B_j]^2\rangle} e^{+\frac{1}{2}\sum_j [A_j, B_j]} . \quad (10.152)$$

$[A_j, B_j]$ est un scalaire et peut être reporté dans l'argument de la première exponentielle ; ce dernier devient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\sum_j \langle(A_j + B_j)^2\rangle + [A_j, B_j] &= \frac{1}{2}\sum_j \langle A_j^2 + B_j^2 + A_j B_j + B_j A_j + A_j B_j - B_j A_j \rangle \\ &= \frac{1}{2}\sum_j \langle A_j^2 + B_j^2 + 2A_j B_j \rangle . \end{aligned} \quad (10.153)$$

Au total, Q défini en (10.141) est égal à :

$$Q = e^{\frac{1}{2}\sum_j \langle A_j^2 + B_j^2 + 2A_j B_j \rangle} , \quad (10.154)$$

de sorte que $Q \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{R})} \rangle$ est donné par :

$$\begin{aligned} Q &= \exp \left\langle -\frac{1}{2}[\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})]^2 - \frac{1}{2}[\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{R})]^2 + [\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})][\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{R})] \right\rangle \\ &= \exp \left\langle -[\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})]^2 + [\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})][\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{R})] \right\rangle \equiv e^{-2W} \exp \left\langle [\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})][\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{R})] \right\rangle . \end{aligned} \quad (10.155)$$

Dans la dernière expression, on a introduit la quantité $2W$:

$$2W = \langle [\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})]^2 \rangle . \quad (10.156)$$

e^{-2W} s'appelle le facteur de Debye - Waller. En définitive, la quantité centrale contenant la diffusion élastique prend la forme (voir (10.139)) :

$$\langle |S|^2 \rangle = N e^{-2W} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \exp \left\langle [\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})][\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{R})] \right\rangle \equiv N e^{-2W} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} e^{\Phi(\vec{R})} . \quad (10.157)$$

Ce résultat montre deux effets des vibrations de réseau sur les spectres de diffraction. D'une part, l'apparition du facteur de Debye - Waller révèle une atténuation des intensités de diffraction, d'autant plus grande que la moyenne $\langle [\vec{q}\cdot\vec{u}(\vec{0})]^2 \rangle$ est élevée, c'est-à-dire que la température est haute.

D'autre part, la somme de réseau ne conduit plus à une superposition de fonctions de Dirac, en vertu de la dépendance spatiale de la moyenne $e^{\Phi(\vec{R})}$ définie en (10.157). Si cette fonction – qui est constante et égale à 1 pour le réseau immobile – vaut 1 pour la plupart des valeurs de \vec{R} , on retrouve en gros la situation du réseau fixe, les angles spécifiques de diffraction étant légèrement entachés d'un “flou” qui se traduit par un petit élargissement angulaire des taches de diffraction. À l'inverse, si $e^{\Phi(\vec{R})}$ varie significativement à l'échelle

⁴⁸La relation (10.149) est connue sous le nom d'identité de Bloch, voir par exemple [2]. On peut y voir un avatar élaboré du fait que la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne (voir [3], complément L_V).

du réseau, l'incertitude $\delta\theta$ 14.7 [F2 deve Tc49.9t5 Tc922.d2 T0.2e5 Tc'CoCde

exemple) la taille de l'échantillon. Quoiqu'il en soit, elles constituent un signal d'alarme montrant que, dans ces systèmes de basse dimensionnalité, les corrections dues aux vibrations jouent un rôle important et donnent, ici, une véritable largeur angulaire aux taaheu4259TD 0.09 IDiraetab2D9 7(t)7865.54 TD-0.02565T (22)BT /F2 1 Tf 9.9

Bibliographie

- [1] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome 1 (Dunod, Paris 1965)
- [2] W. Marshall et S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1971)
- [3] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)