



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique

Domaine des Sciences de la Matière

Département de physique

Projet de Fin d'Etudes

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

AISSAOUI Warda

Sujet :

**ETUDE DE LA DISPERSION DES PHONONS DANS LES CRISTAUX
IONIQUES.**

Soutenu le : 25/05/2017

Devant le jury composé de :

M ^f	M. HASSINI Nouredine	Pr	Université de Mostaganem	Président
Mme	MELATI Rabia	M.C.B	Université de Mostaganem	Examineur
M ^f	BOUATTOU Miloud	M.A.A	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A la mémoire de ma grand-mère

A mes frères

A mon oncle et ma tante

A toute la famille

A mon encadreur

A mes professeurs

A mes collègues

A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	01
<u>CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES DES CRISTAUX IONIQUES CUBIQUES DE TYP MX</u> ...	04
I. INTRODUCTION	05
II. LIAISON IONIQUE	05
III. EMPILEMENT DES CRISTAUX IONIQUES	06
IV. CRISTAUX IONIQUES DE TYPE MX	06
IV.1 INFLUENCE DES RAYONS IONIQUES SUR LA COORDINENCE ..	06
IV.2 CARACTERISTIQUES DES CRISTAUX IONIQUES MX	07
• CHLORURE DE CESIUM	07
• CHLORURE DE SODIUM	09
• SULFURE DE ZINC (BLENDE)	11
<u>CHAPITRE II : ETUDE DES VIBRATIONS ELASTIQUES DANS LE CsCl & LE NaCl</u>	13
I- ENERGIE DE COHESION (ENERGIE RETICULAIRE)	14
I-1-INTRODUCTION	14
I-2- ENERGIE RETICULAIRE	14
II- ETUDE DES VIBRATIONS ELASTIQUES DANS LE CsCl & LE NaCl	16
II-1-INTRODUCTION	16
II-2-ZONE DE BRILLOUIN : POINTS & AXES DE HAUTE SYMETRIE	16
• CUBIQUE SIMPLE	16
• CUBIQUE CENTRE	17
• CUBIQUE A FACE CENTRE	18
III- DETERMINATION DES FORCES COULOMBIENNES & REPULSIVES	20
III-1-INTRODUCTION	20
III-2- CHLORURE DE CESIUM	20
III.2.1-INTRODUCTION	20
III.2.2-DETERMINATION DES DISTANCES ENTRE L'ION Cs⁺ & LES Cl⁻	21
IV.2.2.a- FORCES COULOMBIENNES	22
IV.2.2.b- FORCES REPULSIVES	23
III.3 CHLORURE DE SODIUM	24
III.3.1-INTRODUCTION	24
III.3.2-DETERMINATION DES DISTANCES ENTRE Na⁺ & LES Cl⁻	26

III.3.3.a-FORCES COULOMBIENNES.....	27
III.3.3.b-FORCES DE REPULSION	28
<u>CHAPITRE III</u> : RESULTATS & DISCUSSION	30
I- INTRODUCTION.....	31
II- DETERMINATION DE LA CONSTANTE ELASTIQUE.....	31
III-ETUDE DES VIBRATIONS DU RESEAU DANS LE CHLORURE DE SODIUM.....	32
III.1 POSITION DU PROBLEME.....	32
III.2 RESULTATS.....	34
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	44
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>.....	46

INTRODUCTION GENERALE

Les phonons, ou vibration collective d'un ensemble d'atomes en interaction appartiennent au domaine de la mécanique quantique régi par le *concept de la dualité onde-corpuscule* : selon le contexte expérimental il peut se manifester soit comme une *onde*, soit comme une *particule*. Ils représentent un des aspects le plus importants dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont

- la capacité calorifique, ou capacité à stocker la chaleur ;
- la conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur ;
- la conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique ;
- la capacité à propager le son.

La mécanique classique, qui ne prend en compte que l'aspect corpusculaire, n'est pas capable d'expliquer en totalité ces propriétés.

On peut comprendre l'existence de telles vibrations en considérant des interactions de chaque atome avec ses voisins : Si on provoque à la surface par exemple un mouvement perturbateur qui déplace un certain nombre d'atomes de leur position d'équilibre, ceux-ci vont influencer leurs voisins, et la perturbation locale de départ s'étend de proche en proche au solide tout entier sous forme d'un mouvement collectif. A cette échelle, on doit remplacer la mécanique classique par la mécanique quantique. Dans l'approximation de Hooke, chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique spatial ou trois oscillateurs harmoniques (1L +2T). L'énergie E de chaque oscillateur est quantifiée $E = (n + 1/2)\hbar\omega$, avec $n=0; 1; 2; 3; \dots$

Le nombre n est appelé le nombre quantique du mode et désigne le nombre de phonons qui contribuent à l'excitation du réseau décrite par le mode ω .

La dispersion, en mécanique ondulatoire, est le phénomène affectant une onde se propageant dans un milieu dit « dispersif », c'est-à-dire dans lequel les différentes fréquences constituant l'onde ne se propagent pas à la même vitesse.

Notre travail consiste à présenter une étude théorique des vibrations élastiques des atomes dans un cristal ionique de type MX en l'occurrence le chlorure de sodium, provoquées par une excitation (effet thermique par exemple) et d'en examiner la dispersion des phonons.

La première partie est consacrée à l'étude cristalline des cristaux ioniques cubiques de type MX, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion.

Après avoir donné la définition de la liaison ionique, nous exposons trois catégories de cristaux ioniques: Les cubiques simples de type CsCl, Cubiques à faces centrées de type NaCl et Cubiques à faces centrées de type ZnS Blende. Nous montrerons que leur différence réside dans la

coordinance (nombre des plus proches voisins) qui, à son tour, dépend du rapport entre les rayons ioniques du cation et de l'anion.

Dans la seconde partie, nous traiterons l'énergie de cohésion qui dans les cristaux ioniques porte le nom « énergie réticulaires » ref [2] [4]. La cohésion y est assurée par deux types d'interaction : coulombienne et répulsive (plus proches voisins). Des paramètres physiques indispensables pour la suite de notre travail sont déterminés à partir de la valeur expérimentale de l'énergie réticulaire.

Dans la troisième partie, nous déterminerons les forces coulombienne et répulsive qui interviennent entre un cation et ces premiers proches voisins dans le chlorure de sodium suivant la direction [111], et l'expression de la constante élastique qui peut en être déduite. L'hypothèse du modèle déjà utilisé dans le cas du chlorure du césium ref [1] suivant la direction [100] consiste à considérer que, quand une onde se propage dans cette direction, des plans entiers se déplacent en phase : le mouvement est parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde. Chaque plan est formé du même type d'atome ce qui ramène plus facilement le problème à une dimension (chaîne linéaire).

La dernière partie est consacrée aux résultats de cette modeste étude. Nous donnerons les valeurs des différents paramètres qui interviennent dans l'expression de la relation de dispersion. Cette dernière sera obtenue dans le cadre de l'approximation de Hooke dont l'objectif est d'obtenir les équations du mouvement de deux atomes voisins. Nous montrerons le comportement de la fréquence de vibration en fonction du vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et comparons à celui déjà donné dans le chlorure de césium. Nous remarquerons l'existence d'une bande de fréquence interdite. En fin nous étudierons deux cas limites :

- Cas limite des vecteurs d'ondes proches du centre de la 1^{ère} zone de Brillouin ($kd \ll 1$)
- Cas limite du bord de la 1^{ère} zone de Brillouin

Nous finirons ce travail par une conclusion dans laquelle nous poserons certaines questions et nous donnerons quelques perspectives envisagées.

CHAPITRE I

« CARACTERISTIQUES

DES CRISTAUX IONIQUES CUBIQUES DE

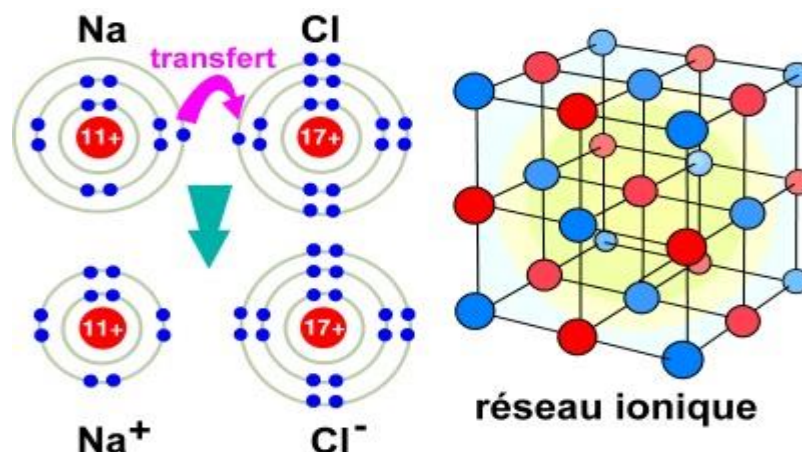
TYPE MX »

I- INTRODUCTION

Les cristaux ioniques sont formés d'ions positifs et négatifs. La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique entre ions de charges opposées. Ils se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible (minimum), ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre. Nous allons présenter quelques édifices ioniques cubiques de référence comportant des ions simples et qui correspondent à des composés de formule MX, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion. Le chlorure de césium CsCl, le chlorure de sodium NaCl et le sulfure de zinc ZnS (type blende). Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau. Cela revient à prendre pour longueur de la liaison ionique la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion: $d = r_+ + r_-$. Nous verrons que la coordinence dépend fondamentalement du rapport entre le rayon r_+ du cation et le rayon r_- de l'anion.

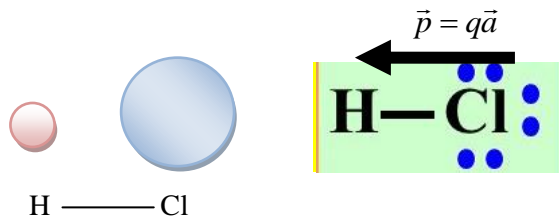
II- LIAISON IONIQUE

On obtient une liaison ionique en effectuant une association d'atomes plus électropositifs (faible énergie d'ionisation) comme les métaux alcalins (Li, Na, K,...) avec des atomes plus *électronégatifs* comme les halogènes (F, Cl, Br,...). Les premiers ont tendance à perdre facilement un électron pour devenir des ions positifs alors que les seconds sont prédisposés à gagner un électron pour compléter leur couche de valence et devenir un ion négatif.



Plus la différence d'électronégativité est importante et plus les électrons de la liaison seront entièrement localisés sur l'atome le plus électronégatif. L'atome le moins électronégatif (Métal alcalin) cède un ou plusieurs électrons à l'atome le plus électronégatif (halogène). Le premier forme

un cation (ion positif), le second un anion (ion négatif) ayant chacun la configuration du gaz rare le plus proche. La molécule obtenue est polarisée engendrant un moment électrique dipolaire $\vec{p} = q\vec{a}$. Le moment dipolaire est considéré comme permanent si la molécule reste toujours polarisée.



La liaison ionique résulte donc de l'interaction coulombienne entre les anions et les cations lorsqu'ils sont formés. Cette interaction est isotrope (c'est-à-dire elle présente les mêmes caractéristiques physiques dans toutes les directions).

III- EMPILEMENT DES CRISTAUX IONIQUES

Les empilements dans les cristaux ioniques suivent un certain nombre de règles qui découlent de la nature même de la liaison ionique qui est d'origine coulombienne :

- les interactions électrostatiques tendent à mettre en contact les cations et les anions, ainsi qu'à séparer les espèces de charges de même signe.
- Le cristal doit être globalement neutre selon la première règle de Pauling
- La coordinence N des ions est reliée à leurs charges q , selon la formule $q_+ \cdot N_- = q_- \cdot N_+$ (seconde règle de Pauling)
- Les ions les plus gros imposent le réseau et le système d'empilement (réseau hôte) ; les ions les plus petits occupent les sites interstitiels de l'empilement ainsi défini.

IV- CRISTAUX IONIQUES DE TYPE MX :

IV-1- INFLUENCE DES RAYONS IONIQUES SUR LA COORDINENCE

Les cristaux ioniques de type MX sont par exemple : NaCl, ZnS, et CsCl. L'un des paramètres important du cristal ionique doit être connu : c'est le nombre d'anions qui entourent le cation et réciproquement, c'est ce qu'on appelle la coordinence. Ce paramètre dépend du rapport des rayons ioniques des deux espèces et c'est lui qui détermine le type de structure.

Les anions sont généralement plus gros que les cations, ce qui fait que le réseau hôte est le réseau des anions. Les cations occupent quant à eux, les sites interstitiels de ce réseau dont la nature dépend du rapport r_+/r_- , où r_- est le rayon de l'anion et r_+ le rayon du cation. Ce rapport est en

général inférieur à 1 ; dans le cas contraire, on considère le rapport r_A/r_C qui donne la nature du site de l'anion.

La troisième règle de Pauling précise la coordinence en fonction de ce rapport à partir de considérations géométriques :

r_C/r_A	1-0,732	0,732-0,414	0,414-0,225
Coordinence	8	6	4

Tableau 1

Remarques

- Les cations sont tangents aux anions les plus proches (et réciproquement)
- Les anions ne sont pas tangents dans un cristal ionique
- Le cation étant plus petit que l'anion, c'est l'anion qui impose le réseau hôte
- Plus le rayon du cation est voisin de celui de l'anion et plus la coordinence du cation est élevée

IV-2- CARACTERISTIQUES DES CRISTAUX IONIQUES MX :

• CHLORURE DE CESIUM [6]

Dans cette structure (Figure 1), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS) : ils occupent les sommets d'un cube d'arête « a ». Les cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

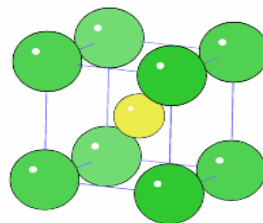


Figure1 : Maille élémentaire de CsCl

✓ Motifs

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour 1/8 et un ion Cs^+ : le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc : $z=1$

Les coordonnées du motif sont : $\text{Cl}^- (0,0,0)$ et $\text{Cs}^+ (1/2,1/2,1/2)$

✓ **Coordinance**

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même, chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$. L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs^+ et pour Cl^- . On dit aussi que c'est une coordination 8-8. On retombe bien sur une stœchiométrie 1 : 1.

✓ **Compacité**

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs^+ et Cl^- qui le constituent.

$$C = \frac{z V(Cl^- + Cs^+)}{V_{maille}} = \frac{\frac{4\pi}{3} r_+^3 + \frac{4\pi}{3} r_-^3}{a^3} \quad (I-1)$$

z: le nombre de motifs par maille.

V_{motif} : le volume du motif CsCl.

V_{maille} : le volume de la maille cubique de paramètre a. r_+ et r_- : les rayons des ions Cs^+ et Cl^- .

Dans le chlorure de césium [8], elle vaut 0,68

✓ **Masse volumique :**

Elle est donnée en kg/m^3 ou en g/cm^3 . Si on utilise comme volume, celui de la maille, alors la masse volumique ρ est :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

En d'autres termes

$$\rho = \frac{z M_{motif}}{N V_{maille}} = \frac{M_{CsCl}}{a^3 N} \quad (I-2)$$

M_{maille} : masse d'une maille

M_{motif} : masse molaire du motif

M_{CsCl} : masse molaire de CsCl

N : nombre d'Avogadro

Dans le CsCl, elle vaut $3,988 \text{ g/cm}^3$

✓ **Condition d'existence de la structure type CsCl :**

Soit le plan diagonal du cube d'arête a (Figure 2):

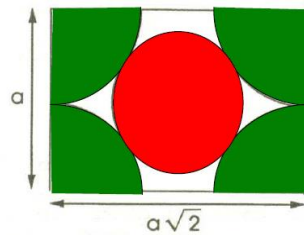


Figure2 : Plan diagonal de la maille élémentaire

Les ions adjacents Cl^- du chlore qui sont plus gros que les ions du césium Cs^+ ne doit pas s'interpénétrer. La plus courte distance « a » entre les deux ions Cl^- doit être supérieure à $2r^-$, et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux :

$$a \geq 2r^- \quad \text{I-3}$$

Le cation Cs^+ se placent dans les sites interstitiels. En supposant que le contact est anion-cation sur la grande diagonale :

$$r^+ + r^- = a \sqrt{3} / 2 \quad \text{I-4}$$

et donc

$$a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

$$a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r^- \quad \text{I-5}$$

ce qui donne

$$1 + \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3}$$

et finalement

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1 \quad \text{I-6}$$

Comme

$$r^+ < r^- :$$

on a

$$\frac{r^+}{r^-} < 1$$

et par conséquent, on aboutit à la condition qu'un cristal ionique ait une coordination 8 :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$$

ou encore

$$0,73205 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \quad \text{I-7}$$

- **CHLORURE DE SODIUM** [6]

Dans cette structure (figure 3), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a. Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau c.-à-d. le centre du cube et les milieux des arêtes du cube. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a: l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 0)$ ou $(0 \ 0 \ 1/2)$ c.à.d. de $a/2$ selon une arête du cube.

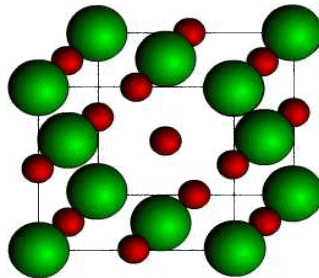


Figure3 : Maille élémentaire de NaCl

✓ **Coordinance :**

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- : coordination 6-6.

Les coordonnées du motif sont : $Cl^- (0,0,0)$ et $Na^+ (1/2,1/2,1/2)$

✓ **Compacité :**

$$C = \frac{z \cdot V(Na^+ + Cl^-)}{V_{maille}} = 4 \frac{\frac{4\pi}{3} r_+^3 + \frac{4\pi}{3} r_-^3}{a^3} \quad I-8$$

z : le nombre de motifs par maille.

r^+ et r^- : les rayons des ions Na^+ et Cl^- .

Dans le NaCl [6], elle vaut : 0,64

✓ **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{Z M_{motif}}{N V_{maille}} = \frac{4 M_{NaCl}}{N a^3} \quad I-9$$

M_{Motif} : la masse molaire de NaCl

N : le nombre d'Avogadro

Dans le NaCl, elle vaut : 2,16 g/cm³

✓ **Condition d'existence de la structure type NaCl :**

On considère une face du cube (Figure 4). La structure limite est obtenue quand les anions et cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation:

$$2r_+ + 2r_- = a \quad I-9$$

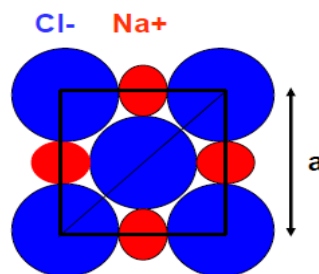


Figure4: Face de la maille élémentaire

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré c.à.d. :

$$2r_- \leq a\sqrt{2}/2 \quad I-10$$

Puisque

$$2r_- \leq 2(r^+ + r^-) \sqrt{2}/2 \quad I-11$$

donc

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$$

Compte tenu de cette dernière relation et de la condition d'existence de la structure type CsCl (relation $0,73205 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$), la condition d'existence de la structure type NaCl est donc:

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq \sqrt{3} - 1$$

c.a.d

$$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732 \quad \text{I-12}$$

• **SULFURE DE ZINC (BLENDE)** [6]

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure 6) les ions S²⁻ forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a. Les ions Zn²⁺ occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c.à.d. les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête a/2 délimités par 4 anions S²⁻ les plus proches, en quinconce (Figure 7).

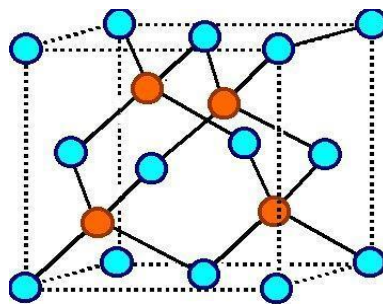


Figure 5 : Maille élémentaire de ZnS blende

✓ **Coordinance**

Chaque cation Zn⁺² est entouré par 4 anions S⁻² situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S⁻² est entouré par 4 cations Zn⁺² à la même distance $a\sqrt{3}/4$. L'indice de coordination est donc 4 pour Zn⁺² et 4 pour S⁻² (coordination 4-4).

Le motif est constitué de deux atomes: un atome de soufre S de coordonnées (0, 0, 0) et un atome de zinc Zn de coordonnées (1/4, 1/4, 1/4).

✓ **Compacité**

Elle est donnée par la formule :

$$C = \frac{z \cdot V(\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-})}{V_{\text{maille}}} = 4 \cdot \frac{\frac{4\pi}{3} r_+^3 + \frac{4\pi}{3} r_-^3}{a^3} \quad \text{I-13}$$

z: le nombre de motifs ZnS par maille.

r⁺ et r⁻: les rayons des ions Zn⁺² et S⁻².

Dans la blende [8], elle vaut : 0,525

✓ **Masse volumique :**

Elle est donnée par l'expression :

$$\rho = \frac{z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{\text{ZnS}}}{N a^3} \quad \text{I-14}$$

M_{motif} : la masse molaire de ZnS

N: le nombre d'Avogadro

Dans la blende, elle vaut 4,10 g/cm³

✓ **Condition d'existence de la structure ZnS blende :**

Les ions Zn⁺² et S⁻² sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête a/2.

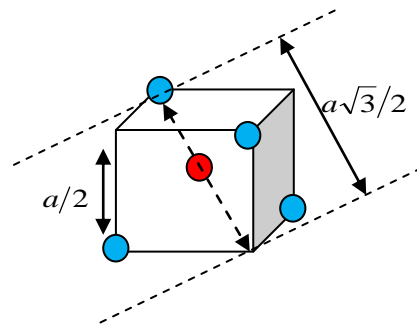
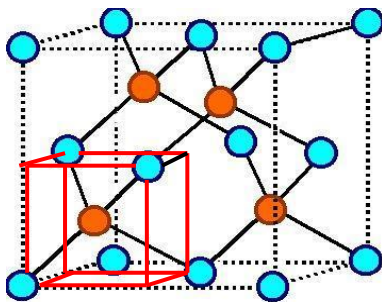


Figure 6

Donc le contact cation/anion s'effectue sur la grande diagonale :

$$r^+ + r^- = a \sqrt{3} / 4 \quad \text{I-15}$$

ou encore

$$a = \frac{4(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \quad \text{I-16}$$

En considérant une face du cube, on aura

$$2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad \text{I-17}$$

Une expression équivalente est donnée par

$$2r^- \leq \frac{4(r^- + r^+)\sqrt{2}}{2\sqrt{3}} \quad \text{I-18}$$

D'où

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \quad \text{I-19}$$

Compte tenu de cette dernière relation et de la condition d'existence de la structure type NaCl (relation

$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$), la condition d'existence de la structure type ZnS blende est :

$$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq \sqrt{2} - 1$$

Ou enfin

$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,414 \quad \text{I-20}$$

CHAPITRE II

« ETUDE DES VIBRATIONS ELASTIQUES DANS LE CsCl & LE NaCl »

I- ENERGIE DE COHESION (ENERGIE RETICULAIRE)

I-1- INTRODUCTION :

Avant d'étudier les vibrations élastiques, il est important d'introduire la notion d'énergie de cohésion dans les cristaux ioniques. Dans ces derniers, l'énergie de cohésion porte le nom « énergie réticulaire ». Elle est définie comme l'énergie nécessaire pour séparer le cristal en ions individuels infiniment séparés les uns des autres. Il existe deux types d'interaction [2] :

- **coulombiennes** (électrostatiques) à longue distance entre des ions de charge $\pm q$. Elle s'écrit $\pm q^2/r$, et elle est attractive pour des ions de charge opposée et répulsive pour des ions de même charge. Les ions s'assemblent pour former la structure cristalline qui produit la plus forte attraction compatible avec la répulsion à courte distance entre des ions.
- **interactions répulsives** entre des ions ayant la configuration électronique des gaz inerte sont similaires à celles qui existent entre ces atomes de gaz inertes.

L'effet de l'attraction due aux forces de Van-der-Waal est relativement faible pour les cristaux ioniques et représente 1et 2% de l'énergie de cohésion. La principale contribution à l'énergie de liaison des cristaux ionique est d'origine électrostatique ; on l'appelle **l'énergie de Madelung**.

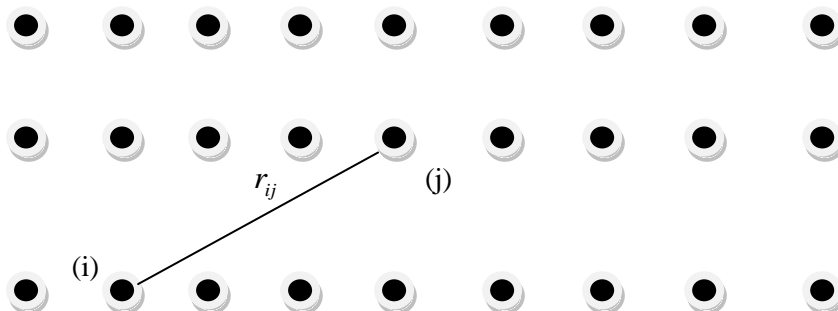


I-2- ENERGIE RETICULAIRE

L'énergie d'interaction entre les ions (i) et (j) peut s'écrire comme la somme d'un potentiel coulombien kq^2/r_{ij} (à longue distance) et d'une contribution répulsive (à courte distance) de la forme $\lambda \exp(-r_{ij}/\rho)$, où λ et ρ sont des paramètres empiriques.

Soit
$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-R_{ij}/\rho\right) \pm k \frac{q^2}{R_{ij}}$$

l'énergie d'interaction entre un ion i pris comme référence et un ion j .



U_i désigne l'énergie d'interaction entre l'ion i et tous les autres ions. Elle s'écrit :

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

Si on considère l'interaction répulsive uniquement entre les plus proches voisins séparés d'une distance R , on a :

$$U_{ij} = \left\{ \begin{array}{ll} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - k \frac{q^2}{R} & \text{(plus proches voisins)} \\ \pm k \frac{q^2}{r_{ij}} & \text{(les autres ions)} \end{array} \right\}$$

$$r_{ij} = \alpha_{ij} R$$

Si on suppose que le cristal contient N molécules soit donc $2N$ ions, dans ces conditions **l'énergie réticulaire totale** devient :

$$U_{tot} = NU_i = N \left(n \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - k \alpha \frac{q^2}{R} \right)$$

Dans cette expression, n désigne le nombre de plus proches voisins égal à 12 dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées.

Le paramètre $\alpha = \sum_j \pm \frac{1}{\alpha_{ij}}$ est appelée **la constante de Madelung** [4].

Elle est égale à 1,7475 pour la structure NaCl, 1,7626 pour la structure CsCl et 1,6381 pour le ZnS blende.

A la distance d'équilibre r_0 entre deux ions, on peut à l'aide d'un calcul simple trouver que l'énergie réticulaire totale d'un cristal contenant $2N$ ions est égale :

$$U_{tot} = -kN\alpha q^2 \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) / r_0$$

$U_m = -kN\delta\alpha q^2 / r_0$ est appelée **l'énergie de Madelung**

II- ETUDE DES VIBRATIONS ELASTIQUES DANS LE CsCl & LE NaCl

II-1- INTRODUCTION :

Nous allons étudier dans l'approximation de Hooke, les vibrations élastiques d'un cristal ionique dont la maille élémentaire contient deux atomes différents. Pour cela, on considère les directions $[100]$ $[110]$ $[111]$. Ces directions sont associées aux arêtes du cube, de la diagonale des faces et à la diagonale principale respectivement. Quand une onde se propage dans une de ces directions, des plans entiers se déplacent en phase : le mouvement est parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde. Le problème sera réduit donc à une dimension : le mouvement dans une direction donnée du plan désigné par la lettre « n » sera décrit par le déplacement « u_n » par rapport à sa position d'équilibre alors que les plans perpendiculaires à cette direction (les plus proches voisins du plan « n ») subissent un déplacement égal u_{n-1} et u_{n+1} dans la même direction. On compte pour un vecteur d'onde \vec{k} trois modes correspondants : un mode longitudinal ($\vec{u}_n // \vec{k}$) et deux modes transversaux ($\vec{u}_n \perp \vec{k}$).

Nous nous intéressons au cristal ionique : le chlorure de sodium NaCl. Le traitement suivi a été inspiré par celui appliqué sur le cristal Chlorure de Césium CsCl [1]

Soient M_1 et M_2 les masses des deux types d'ions du modèle et « d » le paramètre du réseau. Le paramètre « d » correspond à la plus petite distance entre deux plans contenant les mêmes atomes (ions) [3].

Tout d'abord, nous introduisons la notion de première zone de Brillouin, dans le but de présenter les différents points et axes de haute symétrie. Nous exposons ensuite le modèle utilisé et la méthode à suivre que nous appliquons au cristal chlorure de Sodium. Cette méthode a été utilisée dans le cas du Chlorure de césium [1]. Elle consiste principalement à déterminer les différentes forces s'exerçant sur un ion par les proches voisins. Nous nous proposons ensuite de déterminer les expressions des deux types de forces (coulombiennes et répulsives) qui agissent sur un ion par les autres ions, en se contentant pour simplifier de considérer uniquement les premiers proches voisins. Le résultat obtenu nous permettra d'établir la valeur de la constante élastique relative à une direction de propagation donnée.

II-2- ZONE DE BRILLOUIN : POINTS & AXES DE HAUTE SYMETRIE

La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire entre autres les propriétés vibrationnelles d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel.

On s'intéressera plus particulièrement à la 1^{ère} zone de Brillouin dans les trois types de réseau

✓ **Cubique simple :**

Soit $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ la base des coordonnées cartésiennes

$$\vec{a} = a\vec{i} \quad , \quad \vec{b} = a\vec{j} \quad , \quad \vec{c} = a\vec{k}$$

le volume $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = a^3$

De la définition de réseau réciproque, on a :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{i} \quad , \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{j} \quad , \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

Le réseau réciproque est aussi un réseau cubique simple et la première zone de Brillouin est cube d'arête $\frac{\pi}{a}$.

✓ **Les points de haute symétrie :**

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_\Gamma (0,0,0)$.

X : centre d'une face : $k_x^X = \frac{\pi}{a}(\pm 1,0,0)$, $k_y^X = \frac{\pi}{a}(0,\pm 1,0)$, $k_z^X = \frac{\pi}{a}(0,0,\pm 1)$

M : Milieu d'une arête : $k_{xy}^M = \frac{\pi}{a}(\pm 1,\pm 1,0)$, $k_{xz}^M = \frac{\pi}{a}(\pm 1,0,\pm 1)$, $k_{yz}^M = \frac{\pi}{a}(0,\pm 1,\pm 1)$

R : sommet : $k_x^R = \frac{\pi}{a}(\pm 1,\pm 1,\pm 1)$

✓ **Les lignes de haute symétrie :**

Δ : cette ligne représente la direction [100]. Elle relie le centre Γ au point X

Σ : cette ligne représente la direction [110]. Elle relie le centre Γ au ponts M .

Λ : cette ligne et la direction [111]. Elle relie le centre de la zone de Brillouin (Γ) au point R .

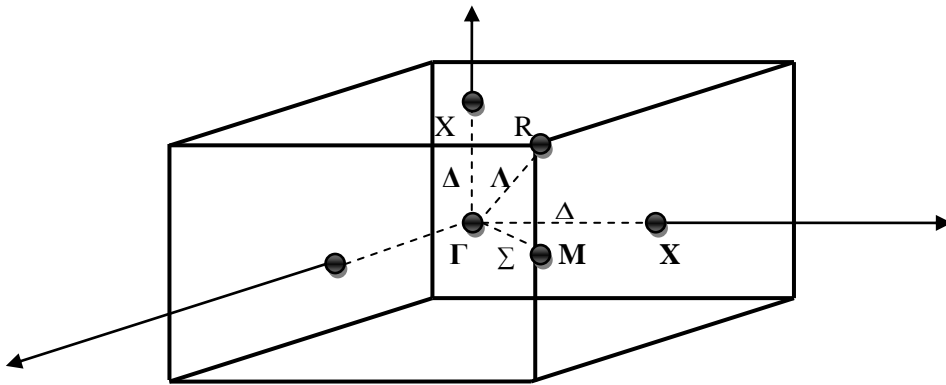


Figure 7 : 1^{ère} zone de Brillouin

✓ **Cubique centré**

On a

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad , \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

Les vecteurs fondamentaux du réseau cubique centré sont $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. D'ou le volume :

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = a^3/2$$

Le réseau réciproque du cubique centré est alors

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

Son réseau réciproque est cubique à face centrée de paramètre $2.2\pi/a$ avec des nœuds au centre des faces, ce qui revient à considérer les seules réflexions du CS telles que $h+k+l$ pair : 110, 200, etc.

✓ **Les points de haute symétrie :**

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_\Gamma(0,0,0)$.

H : ce point est le sommet qui joint quatre (4) arêtes. Nous avons donc :

$$\mathbf{k}_x^H = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0), \quad \mathbf{k}_y^H = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0), \quad \mathbf{k}_z^H = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1)$$

P : ce point est le sommet qui joint trois (3) arêtes. Il a pour coordonnées de type :

$$\mathbf{k}_P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

N : ce point est le centre d'une face.

$$\mathbf{k}_{xy}^N = \frac{2\pi}{a}\left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0\right), \quad \mathbf{k}_{xz}^N = \frac{2\pi}{a}\left(\pm \frac{1}{2}, 0, \pm \frac{1}{2}\right), \quad \mathbf{k}_{yz}^N = \frac{2\pi}{a}\left(0, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\right)$$

✓ **Les lignes de haute symétrie :**

Δ : cette ligne représente la direction [100]. Elle relie le centre Γ au point H

Σ : cette ligne représente la direction [110]. Elle relie le centre Γ au ponts N .

Λ : cette ligne et la direction [111]. Elle relie le centre de la zone de (Γ) au point P .

Dans ce cas, il s'agit d'une forme géométrique régulière à 12 faces : un dodécaèdre régulier (figure 15). Les vecteurs qui joignent l'origine aux centres des faces sont les moitiés des 12 vecteurs ci-dessus.

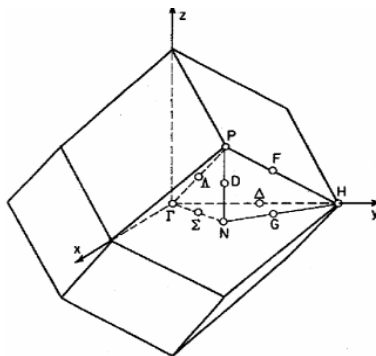


Figure 8 : 1^{ère} zone de Brillouin

✓ **Cubique à faces centrées :**

On a

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) \quad , \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

Les vecteurs fondamentaux du réseau cubique centré sont $(\vec{a}_1, \vec{b}_2, \vec{c}_3)$. D'où le volume :

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = a/4$$

Le réseau réciproque du cubique centré est alors :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

✓ **Les points de haute symétrie :**

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_\Gamma(0, 0, 0)$.

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z avec l'une des faces carrées.

Nous avons donc : $k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$, $k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0)$, $k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1)$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont de type :

$$k_L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont de type :

$$k_W = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$$

K : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées de type :

$$k_K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$$

✓ **Les lignes de haute symétrie :**

Δ : cette ligne représente la direction $[100]$. Elle relie le centre Γ au point X

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x=k_y$ ou $k_y=k_z$ ou $k_x=k_z$

Λ : cette ligne est la direction $[111]$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre

La première zone de Brillouin est donc un octaèdre

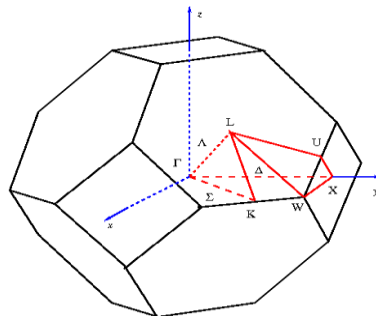


Figure 10 : 1^{ère} zone de Brillouin

III- DETERMINATION DES FORCES COULOMBIENNES & REPULSIVES

III-1- INTRODUCTION

Pour plus de clarté, il était indispensable d'introduire le traitement effectué ultérieurement sur le chlorure de césium [1] par besoin d'établir la démarche et d'effectuer une comparaison à nos résultats obtenus sur le chlorure de sodium.

III-2- CHLORURE DE CESIUM

III-2-1- INTRODUCTION

La figure 11 représente la maille du chlorure de césium. Les ions rouges et vert indiquent respectivement le chlore et le césium. On choisit un repère Oxyz dans lequel est placé un ion césium Cs^+ à l'origine.

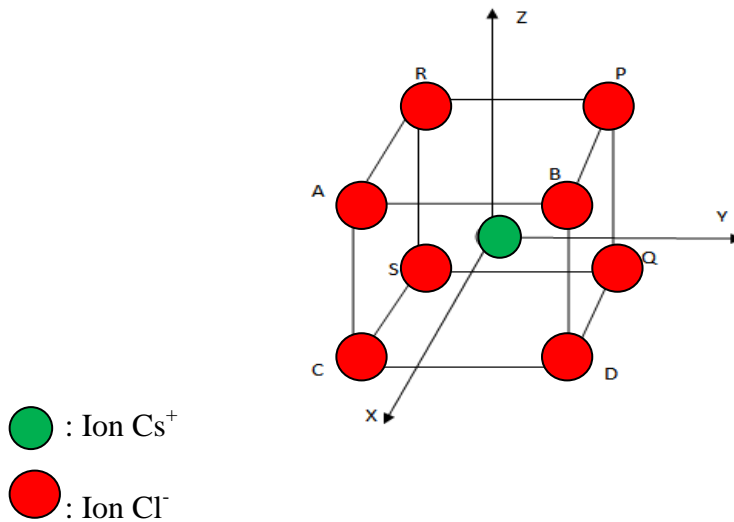


Figure 11 : maille CsCl

Si les plans des atomes se déplacent longitudinalement dans la direction [100], l'ion Cs^+ se trouve en position M de coordonnées $(u_n/a, 0, 0)$ alors que les quatre ions Cl^- du plan n-1 se trouvent dans les positions P, Q, R et S de coordonnées :

$$Q = \left(-\frac{1}{2} + \frac{u_{n-1}}{a}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad S = \left(-\frac{1}{2} + \frac{u_{n-1}}{a}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad \text{II-1}$$

$$P = \left(-\frac{1}{2} + \frac{u_{n-1}}{a}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad R = \left(-\frac{1}{2} + \frac{u_{n-1}}{a}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Les quatre autres ions chlorures du plan n+1 se trouvent dans les positions A, B, C et D de coordonnées :

$$A = \left(\frac{1}{2} + \frac{u_{n+1}}{a}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad , \quad B = \left(\frac{1}{2} + \frac{u_{n+1}}{a}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad , \quad \text{II-2}$$

$$C = \left(\frac{1}{2} + \frac{u_{n+1}}{a}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad , \quad D = \left(\frac{1}{2} + \frac{u_{n+1}}{a}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

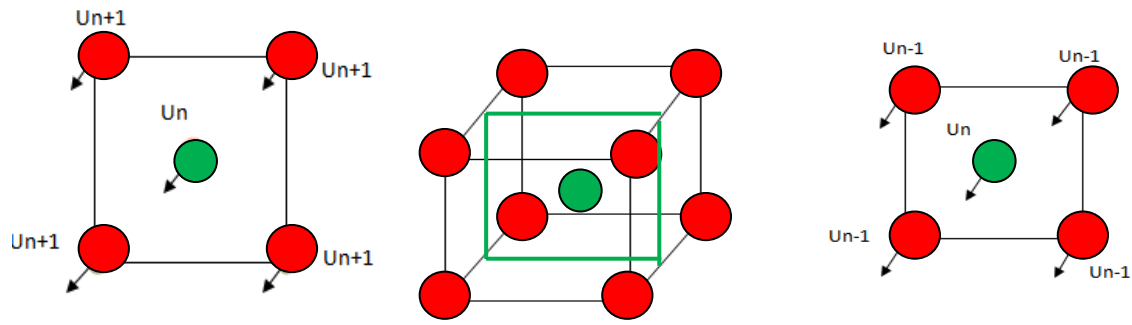


Figure 12 : déplacement des plans la direction [100]

III-2-2- DETERMINATION DES DISTANCES ENTRE L'ION Cs⁺ & LES IONS Cl

Les deux types de forces nécessitent la connaissance de la distance séparant l'ion Cs⁺ en M aux différents ions chlorures Cl⁻ premiers voisins.

La distance r_{MP} qui sépare l'ion Cs⁺ en M de l'ion Cl⁻ en P est le module du vecteur \overline{MP} avec :

$$\overline{OP} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} + u_{n-1} \\ \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} \end{pmatrix} \text{ et } \overline{OM} = \begin{pmatrix} u_n \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II-3}$$

$$\vec{r}_{MP} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} + u_{n-1} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{u_n}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II-4}$$

$$\vec{r}_{MP} = \left[\frac{a^2}{4} + (u - u_n)^2 - \frac{2a}{2}(u_{n-1} - u_n) + \frac{2a^2}{4} \right]^{1/2} \quad \text{II-5}$$

$$r_{MP} = \left[\frac{3a^2}{4} \left(1 - \frac{4}{3a}(u_{n-1} - u_n) \right) \right]^{1/2} \quad \text{II-6}$$

En effectuant un développement limité au premier ordre de $(u_{n-1} - u_n)$ et en rappelant que r_0 la distance à l'équilibre entre deux premiers voisins ($r_0 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$), On obtient :

$$r_{MP} = r_0 \left[1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{u_n - u_{n-1}}{r_0} \right) \right] \quad \text{II-7}$$

Rappelons que les distance de M vers P, Q, R et S sont identiques et égales à r_{MP} .

Le même raisonnement appliqué aux ions chlorure se trouvant sur les points A, B, C et D donne une distance de Cs^+ à ces ions de la forme :

$$r_{MA} = r_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{u_n - u_{n+1}}{r_0} \right) \right] \quad \text{II-8}$$

III-2-2- CALCUL DES FORCES ENTRE L'ION Cs^+ & LES IONS Cl^-

III-2-2-a- FORCES COULOMBIENNES

La force de Coulomb qu'exerce l'ion en P sur l'ion en M est de la forme

$$\vec{F}_C = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{u}_r}{r_{MP}^2} \quad \text{II-9}$$

avec $\vec{u}_r = \vec{r}/r$ et $\vec{r}_{MP} = \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} + u_{n-1} - u_n \\ a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}$ II-10

elle devient

$$\vec{F}_C^P = \frac{kq^2}{r_{MP}^3} \left[(-a/2 + u_{n-1} - u_n) \vec{i} + \frac{a}{2} \vec{j} + \frac{a}{2} \vec{k} \right] \quad \text{II-11}$$

Sa projection sur la direction $[100]$ a la forme :

$$F_{C[100]}^P = kq^2 \frac{(-a/2 + u_{n-1} - u_n)}{\left[\frac{3a^2}{4} - a(u_{n-1} - u_n) \right]^{3/2}} \quad \text{II-12}$$

Après un développement simple et limité au premier ordre de $(u_{n-1} - u_n)$, on aboutit à :

$$F_{C[100]}^P = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \frac{a}{2} \left(1 - 0 \frac{(u_{n-1} - u_n)}{r_0} \right) \approx \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \frac{a}{2} \quad \text{II-13}$$

La force coulombienne $\vec{F}_C^{(n-1)}$ $[100]$ s'exerçant sur l'ion Cs par les ions chlorure en P,Q,R,S est :

$$\vec{F}_C^{(n-1)} [100] = -4 \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \frac{a}{2} \vec{i}$$

II-14

Le même raisonnement donne une force coulombienne totale s'exerçant sur l'ion Cs de la part des ions en A, B, C et D.

$$\vec{F}_C^{(n+1)} [100] = 4 \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \frac{a}{2} \vec{i} \quad \text{II-15}$$

En conclusion au premier ordre, la force coulombienne totale s'exerçant sur l'ion Cs⁺ en M par les 8 ions proches voisins Cl⁻ dans la direction [100] est nulle.

III-2-2-b- FORCES REPULSIVES

La force de répulsion exercée par l'ion en P sur l'ion en M dérive de l'énergie potentielle de répulsion:

$$\vec{F}_r^P [100] = \frac{\lambda}{\rho} e^{-r_{PM}/\rho} \cdot \frac{(-\vec{r})}{r_{MP}} \quad \text{II-16}$$

où ρ et λ sont des paramètres empiriques qui peuvent être déterminés si on connaît l'énergie réticulaire (de cohésion). ρ qui est de dimension « longueur » mesure le champ d'interaction répulsive.

Sa projection sur la direction [100] est de la forme :

$$F_r^P [100] = \frac{\lambda}{\rho} \left(e^{\frac{r_0}{\rho} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{U_{n-1} - U_n}{r_0} \right)} \right) \left(\frac{a/2 + u_n - u_{n-1}}{r_0 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{u_{n-1} - u_n}{r_0} \right)} \right) \quad \text{II-17}$$

Après un développement et en tenant compte de la grande différence entre a et $(u_{n-1} - u_n)$

$$F_{r[100]}^P = \frac{\lambda}{\rho r_0} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \left(\frac{a}{2} + \frac{1}{3} \left(2 - \frac{r_0}{\rho} \right) (u_n - u_{n-1}) \right) \quad \text{II-18}$$

Le même raisonnement pour l'ion A de coordonnées $\left(\frac{1}{2} + \frac{u_{n+1}}{a}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ donne une force de répulsion de la forme :

$$F_{r[100]}^A = \frac{\lambda}{\rho r_0} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \left(-\frac{a}{2} + \frac{1}{3} \left(2 - \frac{r_0}{\rho} \right) (u_n - u_{n+1}) \right) \quad \text{II-19}$$

La résultante des forces de répulsion dans la direction [100] s'exerçant sur l'ion en M par les huit ions placés en P, Q, R, S, A, B, C et D s'écrit :

$$F_r[100] = \frac{4\lambda}{3\rho r_0} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right) (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad \text{II-20}$$

que l'on peut écrire sous la forme classique

$$F_r[100] = C_L (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad \text{II-21}$$

A partir de cette dernière relation, nous pouvons en déduire l'expression de la constante de rappel C_L [100] dans la direction [100]

$$C_L[100] = \frac{4\lambda}{3\rho r_0} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right) \quad \text{II-22}$$

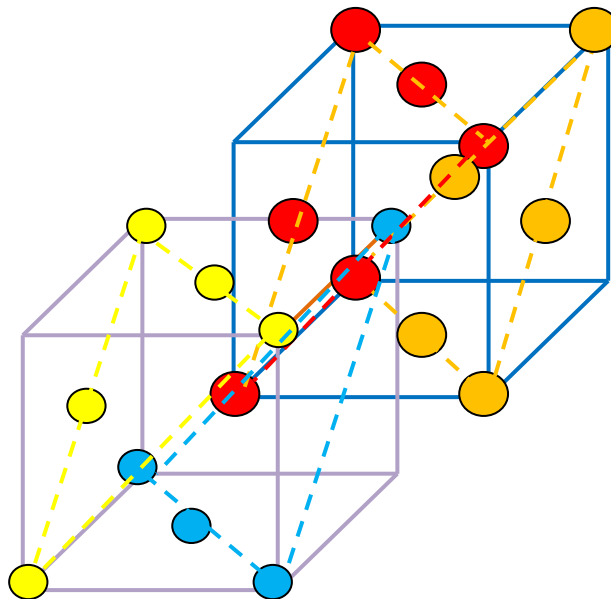
Ce sont donc les forces de répulsion qui vont contribuer essentiellement aux forces de rappel.

$$F[100] = \frac{4\lambda}{3\rho r_0} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right) (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad \text{II-23}$$

III-3- CHLORURE DE SODIUM

III-3-1- INTRODUCTION

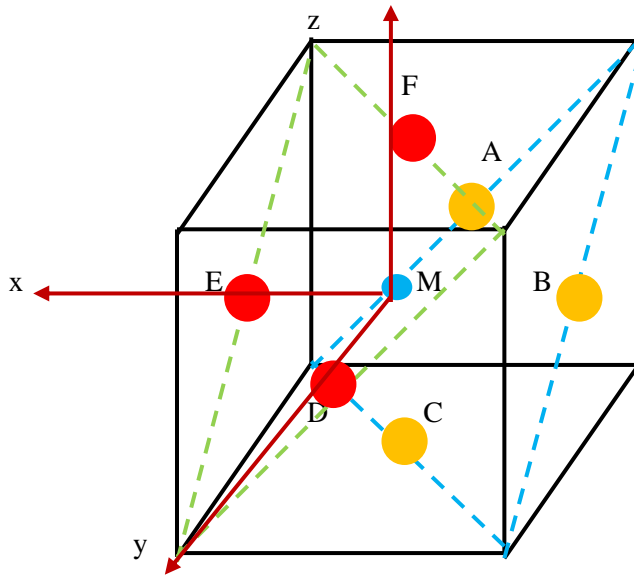
La figure 14 représente la maille du chlorure de sodium de coordinence « 6 ». Les ions rouges (et marons) et bleu désignent respectivement le chlore et le sodium. On choisit un repère Oxyz dans lequel est placé un ion sodium Na^+ à l'origine. On a montré uniquement les ions concernés par les plans (n-1), (n) et (n+1). Le déplacement des plans n-1, n et n+1 sont suivant la direction [111].



- : Ion Na^+ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction [111]

● Ion Cl⁻ du plan « n+2 » se déplace de u_{n+2} dans la direction [111]

Figure 13 : plans n-1, n, n+1 et n+2



● : Ion Na⁺ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction [111]

● Ion Cl⁻ du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction [111]

● Ion Cl⁻ du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction [111]

Figure 14

Les trois premiers proches voisins A, B et C se trouvant sur le plan (n-1) vont tous effectuer le déplacement u_{n-1} dans la direction [111] et ont pour coordonnées :

$$A = \begin{pmatrix} u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -\frac{a}{2} + u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} + u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -\frac{a}{2} + u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \quad \text{II-24}$$

alors que les trois autres premiers proches voisins D, E et F vont tous effectuer le déplacement u_{n+1} dans la direction [111] et ont pour coordonnées :

$$D = \begin{pmatrix} u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ \frac{a}{2} + u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}, E = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} + u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}, F = \begin{pmatrix} u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ \frac{a}{2} + u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \quad \text{II-25}$$

L'ion Na^+ se trouvant à l'origine se déplace de u_n dans la direction $[111]$. Ses coordonnées sont

$$M \begin{pmatrix} u_n \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_n \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_n \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}$$

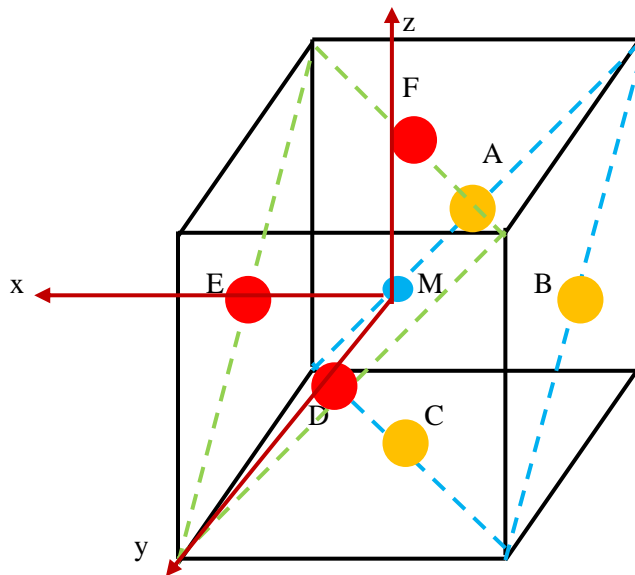
III-3-2- DETERMINATION DES DISTANCES ENTRE L'ION Na^+ & LES IONS Cl^-

Soit r_{MA} la distance qui sépare l'ion Na^+ en M de l'ion Cl^- en

$$A = \left(u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{a}{2} + u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3}, u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \right) \quad \text{II-26}$$

Cette distance est le module du vecteur

$$\vec{r}_{MA} = \begin{pmatrix} u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -\frac{a}{2} + u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_{n-1} \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} u_n \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_n \frac{\sqrt{3}}{3} \\ u_n \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \quad \text{II-27}$$



- : Ion Na^+ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction $[111]$
- : Ion Cl^- du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction $[111]$
- : Ion Cl^- du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction $[111]$

$$\vec{r}_{MA} \boxtimes = \begin{pmatrix} (u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -\frac{a}{2} + (u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \\ (u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \quad \text{II-28}$$

$$r_{MA} = \sqrt{\left((u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right)^2 + \left(-\frac{a}{2} + (u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right)^2 + \left((u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right)^2} \quad \text{II-29}$$

Soit, en appelant r_0 la distance à l'équilibre entre deux premiers voisins ($r_0 = \frac{a}{2}$). On donne :

$$r_{MA} = \left[\frac{a^2}{4} + \left((u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right)^2 - \frac{2a}{2} \left((u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right) + 2 \left((u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{II-30}$$

En effectuant un développement limité sur $(u_{n-1} - u_n)$

$$r_{MA} = \left[\frac{a^2}{4} \left(1 - \frac{4}{a^2} a (u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3} \right)^{1/2} \right] \quad \text{II-31}$$

Soit

$$r_{MA} = r_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{u_{n-1} - u_n}{r_0} \right) \right] \quad \text{II-32}$$

Cette distance est identique à celle relatif aux ions en B et C.

Le même raisonnement appliqué aux ions D, E et F aboutit à

$$r_{MD} = r_{ME} = r_{MF} = r_0 \left[1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{u_{n+1} - u_n}{r_0} \right) \right] \quad \text{II-33}$$

III-3-2- CALCUL DES FORCES ENTRE L'ION Na^+ & LES IONS Cl^-

III-3-2-a- FORCES COULOMBIENNES

La force de Coulomb, qu'exerce l'ion en A sur l'ion en M, est donnée par la relation :

$$\vec{F}_C^A \boxtimes = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{u}_r}{r_{MA}^2} \quad \text{II-34}$$

Pour simplifier, on pose $x = (u_{n-1} - u_n) \frac{\sqrt{3}}{3}$ la force de Coulomb s'écrit

$$\vec{F}_C^A \text{ [111]} = \frac{kq^2}{r_0^3} \left[\frac{x\vec{i} + \left(-\frac{a}{2} + x\right)\vec{j} + x\vec{k}}{\left[1 - \frac{x}{r_0}\right]^3} \right] \quad \text{II-35}$$

Sa projection sur la direction [111]

$$F_C^A \text{ [111]} = \frac{\sqrt{3} kq^2}{3r_0^3} \frac{(x - a/2 + x)}{\left[1 - \frac{x}{r_0}\right]^3} \quad \text{II-36}$$

ou encore

$$F_C^{MA} = - \frac{\sqrt{3} kq^2}{3r_0^2} \left(1 + (-3 + 3) \frac{(u_{n-1} - u_n)\sqrt{3}}{3r_0} \right) \approx - \frac{\sqrt{3} kq^2}{3r_0^2} \quad \text{II-37}$$

La résultante des trois forces de Coulomb exercées par les ions chlorures en A, B et C sur l'ion Na^+ dans la direction [111] s'écrit :

$$F_C^{[111]} \text{ [111]} = - \frac{\sqrt{3} kq^2}{r_0^2} \quad \text{II-38}$$

Un raisonnement similaire donne, au premier ordre, une force de Coulomb exercée par les ions chlorures en D, E et F dans la direction [111] égale à

$$F_C^{[111]} \text{ [111]} = \frac{\sqrt{3} kq^2 a}{r_0^3} \left(1 + (3 - 3) \frac{(u_{n+1} - u_n)\sqrt{3}}{r_0} \right) \approx \frac{\sqrt{3} kq^2}{r_0^2} \quad \text{II-39}$$

soit

$$F_C^{[111]} \text{ [111]} = \frac{\sqrt{3} kq^2}{r_0^2} \quad \text{II-40}$$

Au premier ordre, la résultante des forces coulombiennes totale s'exerçant sur ion Na^+ en M par les 6 ions chlorures proches voisins est nulle. $F_C^{\text{résultante}} = \vec{0}$ II-41

III-3-2-b- FORCES DE REPULSION

La force de répulsion exercée par l'ion en A sur l'ion en M s'écrit :

$$\vec{F}_r^A \text{ [111]} = \frac{\lambda}{\rho} e^{-r_{MA}/\rho} \frac{(-\vec{r})}{r_{MA}} \quad \text{II-42}$$

où ρ et λ sont des paramètres empiriques qui peuvent être déterminés si on connaît l'énergie réticulaire (de cohésion). ρ mesure le champ d'interaction répulsive.

On pose $x = \frac{\sqrt{3}}{3}(u_{n-1} - u_n)$

$$\bar{F}_r^A \boxtimes = \frac{\lambda}{\rho} e^{-r_{MA}/\rho} \begin{pmatrix} -x \\ -x + a/2 \\ -x \end{pmatrix} \frac{1}{r_0(1-\frac{x}{r_0})}$$

II-42

$$\bar{F}_r^A \boxtimes = \frac{\lambda}{\rho} e^{\frac{-r_0(1-x/r_0)}{\rho}} \begin{pmatrix} -x \\ -x + a/2 \\ -x \end{pmatrix} \frac{1}{r_0(1-\frac{x}{r_0})}$$

II-43

Sa projection sur la direction [111]

$$F_r^A \boxtimes = \frac{\sqrt{3}\lambda}{3\rho r_0} e^{-r_0/\rho} \left(1 + \frac{x}{\rho}\right) \left(-x - x - x + \frac{a}{2}\right) \left(1 + \frac{x}{r_0}\right)$$

II-44

Après un développement et en utilisant $r_0=a/2$, on obtient l'expression de la force de répulsion entre l'ion Na^+ et l'ion Cl^- en A dans la direction [111]

$$F_r^A \boxtimes = \frac{\sqrt{3}\lambda}{3\rho r_0} e^{-r_0/\rho} \left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right) (u_{n-1} - u_n)\right)$$

II-45

Un raisonnement similaire toujours dans la direction [111] permet d'exprimer la force de répulsion entre l'ion Na^+ en M et l'ion Cl^- du plan (n+1) en D de coordonnées : $(u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{a}{2} + u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3}, u_{n+1} \frac{\sqrt{3}}{3})$

$$F_r^D \boxtimes = \frac{\sqrt{3}\lambda}{3\rho r_0} e^{-r_0/\rho} \left(-a/2 + \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right) (u_{n+1} - u_n)\right)$$

II-46

Enfin, les ions du plan n+1 exercent la même force de répulsion sur l'ion Na^+

$$F_r^D \boxtimes = F_r^E = F_r^F = \frac{\sqrt{3}\lambda}{3\rho r_0} e^{-r_0/\rho} \left(-a/2 + \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right) (u_{n+1} - u_n)\right)$$

II-47

La résultante de la force de répulsion exercée par les six ions chlorures sur l'ion sodium dans la direction [111] a pour expression :

$$F_r [111] = \frac{3\sqrt{3}}{3} \frac{\sqrt{3}\lambda}{3\rho r_0} e^{-r_0/\rho} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right) (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

II-48

On remarque bien que dans ce cas, ce sont encore les forces de répulsion qui constituent la contribution essentielle des forces de rappel

$$F [111] = \frac{\lambda}{\rho r_0} e^{-r_0/\rho} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right) (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

II-49

On en déduit l'expression de la constante de rappel C_L [111] dans la direction [111]

$$C_L[111] = \frac{\lambda}{\rho r_0} e^{\frac{-r_0}{\rho}} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right)$$

II-50

CHAPITRE III

« RESULTATS & DISCUSSION »

I- INTRODUCTION

Nous allons tout d'abord donner sous forme de tableau les principaux paramètres permettant d'arriver à la valeur de la constante élastique C_L . Nous traitons ensuite le mouvement de deux atomes voisins qui aboutira à la relation de dispersion des phonons longitudinaux et transversaux avant d'entamer une discussion détaillée sur des cas limites.

II- DETERMINATION DE LA CONSTANTE ELASTIQUE

La valeur numérique de la constante élastique dans le NaCl

$$C_L[111] = \frac{\lambda}{\rho r_0} e^{\frac{-r_0}{\rho}} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$$

nécessite la connaissance des paramètres tels que λ , ρ (champ d'action de la force répulsive), r_0 (distance à l'équilibre entre l'ion + et l'ion-) et α (la constante de Madelung). Les paramètres λ et ρ peuvent être obtenus en utilisant la valeur de l'énergie de cohésion (énergie réticulaire).

En effet, l'énergie potentielle d'un ion Cs^+ sous l'influence des autres ions est :

$$w_p = \frac{-q^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{III-1}$$

Pour les 2N ions, on a

$$U_p = \frac{1}{2} 2Nw_p = \frac{-Nq^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{III-2}$$

L'énergie potentielle de répulsion w_r d'ion cation avec ses n anions proches voisins est

$$w_r = n \lambda e^{\frac{-r}{\rho}} \quad \text{III-3}$$

Pour les 2N ions, on

$$U_r = \frac{1}{2} 2Nw_r = n N \lambda e^{\frac{-r}{\rho}} \quad \text{III-4}$$

L'énergie totale pour une mole (N= nombre d'Avogadro)

$$U = U_p + U_r = N \left[n \lambda e^{\frac{-r_0}{\rho}} - \frac{q^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \quad \text{III-5}$$

A l'équilibre ($r=r_0$) l'énergie totale doit être minimale et par conséquent :

$$\frac{\partial U}{\partial r} = 0 = \frac{-n\lambda}{\rho} e^{\frac{-r_0}{\rho}} + \frac{q^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \quad \text{III-6}$$

Ce résultat permet de donner l'expression du paramètre λ

$$\lambda = k \frac{q^2 \rho \alpha}{nr_0^2} e^{\frac{r_0}{\rho}} \quad \text{III-7}$$

et d'aboutir à l'expression finale de l'énergie totale minimale

$$U = N \left[\frac{q^2 \alpha}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(\frac{\rho}{r_0} - 1 \right) \right] \quad \text{III-8}$$

Connaissant la valeur expérimentale de cette énergie que l'on peut obtenir dans la littérature [2], on peut en déduire celle du paramètre ρ ou plutôt le rapport r_0/ρ qui permettra de donner la valeur de la constante élastique. Notons que dans le CsCl [1], $r_0 = a \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Le tableau suivant indique les valeurs numériques de quelques paramètres obtenus dans le CsCl [1]. Nous les utiliserons ces paramètres ainsi que les courbes de dispersion correspondantes, à titre de comparaison, à nos résultats obtenus sur le chlorure de sodium.

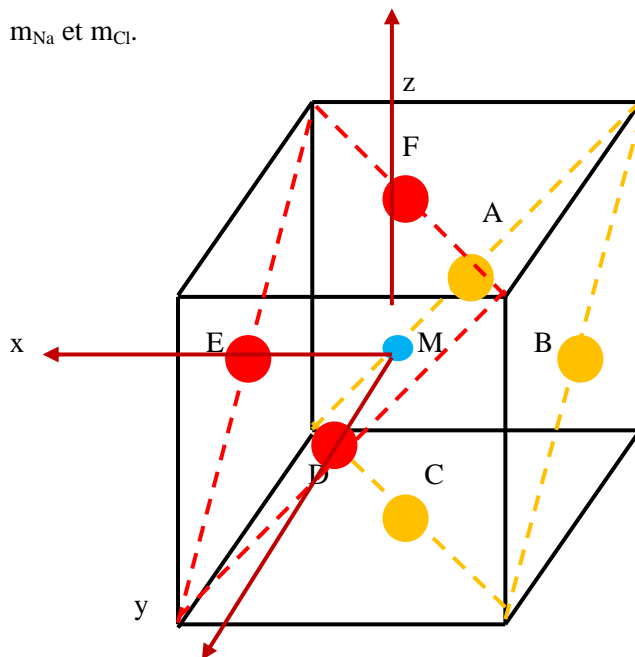
Cristal	a (m)	d (m)	ρ (m)	λ (eV)	C_L (N.m ⁻¹)	$\epsilon(\infty)$	$\epsilon(0)$	$\frac{\pi}{a}$ (m ⁻¹)	U (kcal/mol)
CsCl	$4,12 \cdot 10^{-10}$	$4,12 \cdot 10^{-10}$	$1,98 \cdot 10^{-11}$	924	23,9	2,62	7	$7,61 \cdot 10^9$	155,1

Tableau 2

III- ETUDE DES VIBRATIONS DU RESEAU DANS LE CHLORURE DE SODIUM

II- 1- POSITION DU PROBLEME

La figure illustre les plans (n-1) et (n+1). Les trois atomes de chaque plan se déplacent de u_{n-1} et u_{n+1} respectivement. L'ion Na^+ se déplaçant de u_n appartient au plan (n). La distance « d » la plus petite entre ces deux plans est donnée par l'expression $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$ et représente dans ce cas le paramètre du réseau linéaire [3]. Le problème se réduit donc à une chaîne diatomique de masse m_{Na} et m_{Cl} .



- Ion Na^+ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction [111]

En appliquant le second principe de Newton, les équations du mouvement de l'ion « n » et de « n+1 » sont données respectivement par :

$$m_{Na} \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C_L (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad \text{III-9}$$

$$m_{Cl} \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} = C_L (u_{n+2} + u_n - 2u_{n+1}) \quad \text{III-10}$$

On prend les solutions de la forme :

$$u_n = A \exp i \left(\frac{knd}{2} - \omega t \right) \quad \text{III-11}$$

et
$$u_{n+1} = B \exp i \left(\frac{k(n+1)d}{2} - \omega t \right) \quad \text{III-12}$$

En introduisant ces solutions dans les équations du mouvement, obtient un système d'équations linéaires et homogènes à deux inconnues A et B :

$$\left(\frac{2C_L}{m_{Na}} - \omega^2 \right) A - \frac{2C_L}{m_{Na}} \cos \left(\frac{kd}{2} \right) B = 0 \quad \text{III-13}$$

$$\frac{2C_L}{m_{Cl}} \cos \left(\frac{kd}{2} \right) A + \left(\frac{2C_L}{m_{Cl}} - \omega^2 \right) B = 0 \quad \text{III-14}$$

Ce système possède une solution non triviale si le déterminant suivant est égal à zéro :

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{2C_L}{m_{Na}} - \omega^2 \right) A & -\frac{2C_L}{m_{Na}} \cos \left(\frac{kd}{2} \right) B \\ -\frac{2C_L}{m_{Cl}} \cos \left(\frac{kd}{2} \right) A & \left(\frac{2C_L}{m_{Cl}} - \omega^2 \right) B \end{vmatrix} \quad \text{III-15}$$

Ceci donne une équation du quatrième degré en ω

$$\omega^4 - 2C_L \left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right) \omega^2 + \frac{4C_L^2}{m_{Cl}m_{Na}} \sin^2 \left(\frac{kd}{2} \right) = 0 \quad \text{III-16}$$

Si on pose $\omega^2 = X$, cette dernière équation devient

$$X^2 - 2C_L \left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right) X + \frac{4C_L^2}{m_{Na}m_{Cl}} \sin^2 \left(\frac{kd}{2} \right) = 0 \quad \text{III-17}$$

dont la résolution présente deux solutions

$$\omega^2 = C_L \left(\frac{1}{m_{Na}} + \frac{1}{m_{Cl}} \right) \pm C_L \left[\left[\left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right) \right]^2 - \left[\frac{4}{m_{Na}m_{Cl}} \sin^2 \left(\frac{kd}{2} \right) \right] \right]^{1/2} \quad \text{III-18}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\omega^2 = C_L \left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right) \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{m_{Na} m_{Cl}}{(m_{Cl} + m_{Na})^2} \sin^2 \left(\frac{kd}{2} \right)} \right] \quad \text{III-19}$$

Cette expression représente la relation de dispersion des phonons longitudinaux. La solution qui correspond au signe moins (-) est appelée Branche Longitudinale Acoustique

$$\omega^2 = C_L \left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right) \left[1 - \sqrt{1 - 4 \frac{m_{Na} m_{Cl}}{(m_{Cl} + m_{Na})^2} \sin^2 \left(\frac{kd}{2} \right)} \right] \quad \text{III-20}$$

alors que celle qui correspond au signe plus (+) est dite Branche Longitudinale Optique.

$$\omega^2 = C_L \left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right) \left[1 + \sqrt{1 - 4 \frac{m_{Na} m_{Cl}}{(m_{Cl} + m_{Na})^2} \sin^2 \left(\frac{kd}{2} \right)} \right] \quad \text{III-21}$$

La relation de dispersion des phonons transversaux peut être obtenue grâce la formule de Lyddanne, Sachs et Teller [5] appelée la formule de LST et qui relie la fréquence longitudinale à la fréquence transversale par:

$$\left(\frac{\omega_T}{\omega_L} \right)^2 = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \quad \text{III-22}$$

III-2- RESULTATS

L'étude ci-dessus a permis de déterminer les valeurs numériques des paramètres requis que nous avons regroupés dans le tableau 3 ci-dessous. Le paramètre de base étant l'énergie de cohésion U [2] dont la valeur expérimentale a été utilisée [2] et à partir de laquelle les autres paramètres tels que λ , ρ et la constante élastique C_L sont déterminés. Les autres sont données par la littérature [1] et [2]

Cristal	a (m)	d (m)	ρ (m)	λ (eV)	C_L (N.m ⁻¹)	$\varepsilon(\infty)$	$\varepsilon(0)$	$\frac{\pi}{a}$ (m ⁻¹)	U (kcal/mol)
NaCl	$5,64 \cdot 10^{-10}$	$3,25 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-11}$	924	19,85	2,25	5,62	$9,64 \cdot 10^9$	185,3

Tableau 3

La méthode de calcul de la constante de Madelung α est simple si on connaît les distances d'un ion Cs⁺ par exemple aux premiers, seconds, troisièmes proches voisins etc. [4]

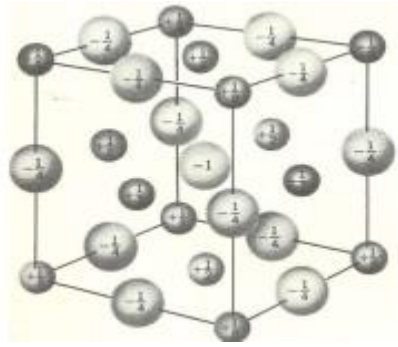


Figure 15

Dans le premier cube autour de l'ion au centre:

- il y 6 premiers proches voisins aux centres des faces situés à la distance: $a/2 = 1.R$ et portant une charge $1/2$.
- il y 12 seconds proches voisins aux milieux des arêtes situés à la distance: $a\sqrt{2}/2 = \sqrt{2}.R$ et portant une charge $1/4$.
- il y 8 troisièmes proches voisins aux nœuds situés à la distance: $a\sqrt{3}/2 = \sqrt{3}.R$ et portant une charge $1/8$.

La constante de Madelung est donc : $\alpha =$ contribution du premier cube + contribution 2^e cube + ...

$$\alpha = \frac{6 \cdot \frac{1}{2}}{1} - \frac{12 \cdot \frac{1}{4}}{\sqrt{2}} + \frac{8 \cdot \frac{1}{8}}{\sqrt{3}} + \text{contribution second cube} + \dots$$

$$\alpha = 1,456 + \text{contribution second cube} + \dots$$

$$\alpha = 1,456 + 0,295 + \dots \approx 1,74756 + \dots$$

On trouve finalement dans le chlorure de sodium :

$$\alpha = 1,74756$$

La figure 16 montre le graphe de la relation de dispersion des phonons longitudinaux et transversaux dans le chlorure de sodium. Nous remarquons l'existence de deux branches Acoustique (LA,TA) (figure 17) et Optique (LO,TO) (figure 18) pour chaque mode (longitudinal ou transversal). L'origine de l'apparition de la branche optique provient du nombre d'atomes (2) qui est supérieur à un. Les branches relatives aux modes longitudinal et transversal sont décalées ce décalage a pour origine la valeur du rapport des permittivités $\varepsilon(\infty)$ et $\varepsilon(0)$.

Nous pouvons aussi remarquer l'apparition d'une bande interdite $\Delta\omega$ à la limite de la zone de Brillouin ayant pour origine la différence des masses. Plus la différence est grande et plus cette bande est large (tableau 5) (figures 17,18 et 20, 21)

Largeur de la bande interdite	$\Delta\omega_L$	$\Delta\omega_T$
NaCl	$6,31 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$
CsCl	$1,37 \cdot 10^{13}$	$8,41 \cdot 10^{12}$

Tableau 5

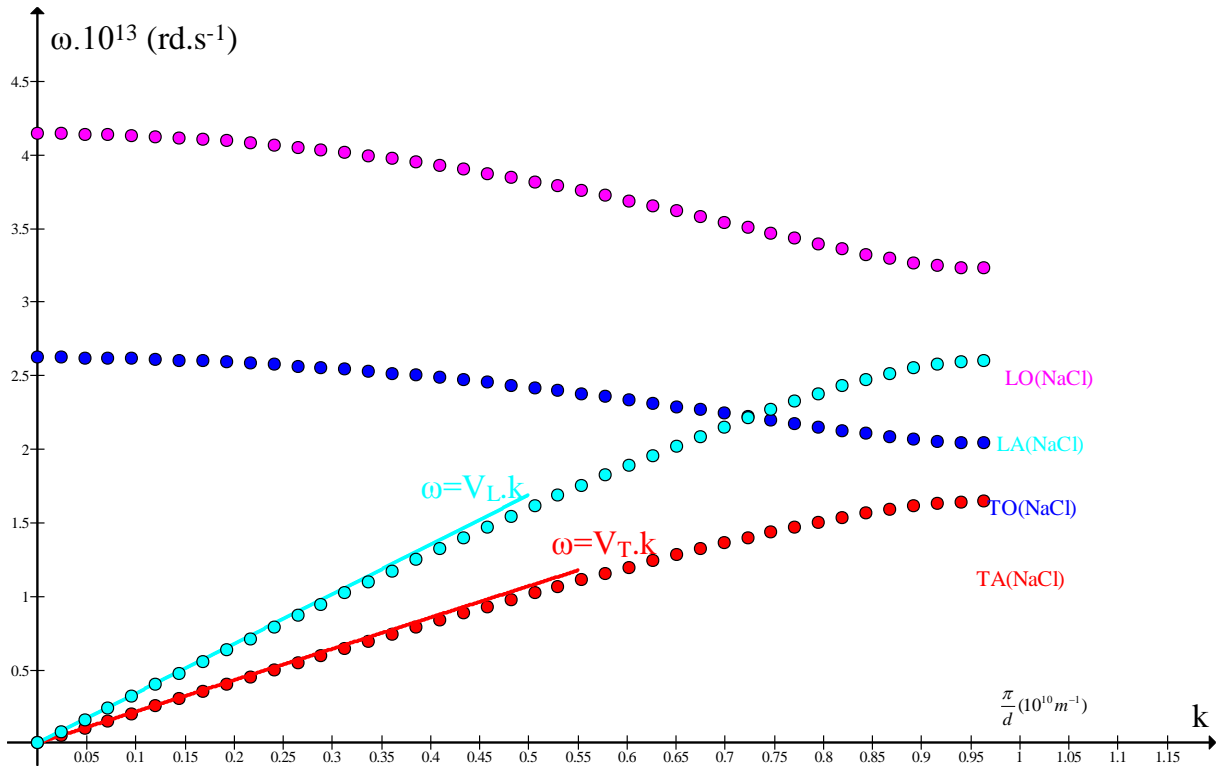


Figure 16 : courbe de dispersion des phonons longitudinaux transversaux dans le NaCl direction [111]

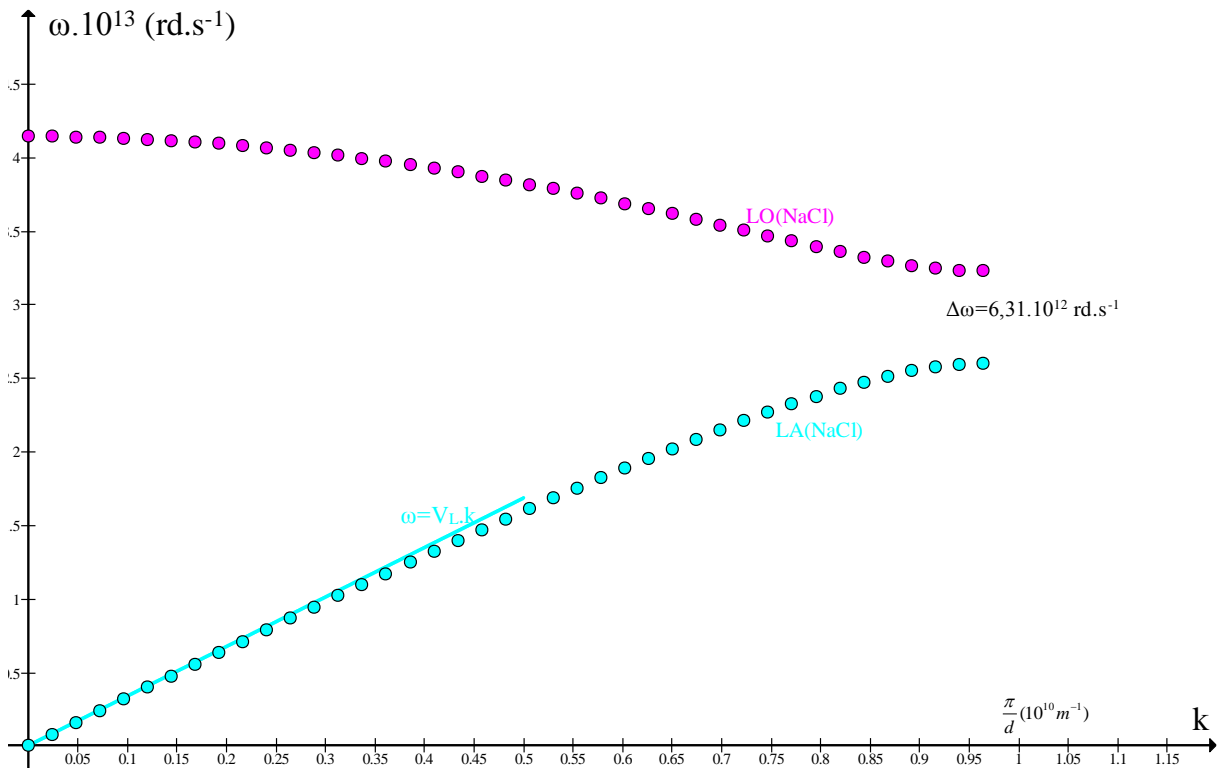


Figure 17 : courbe de dispersion des phonons longitudinaux dans le NaCl direction [111]

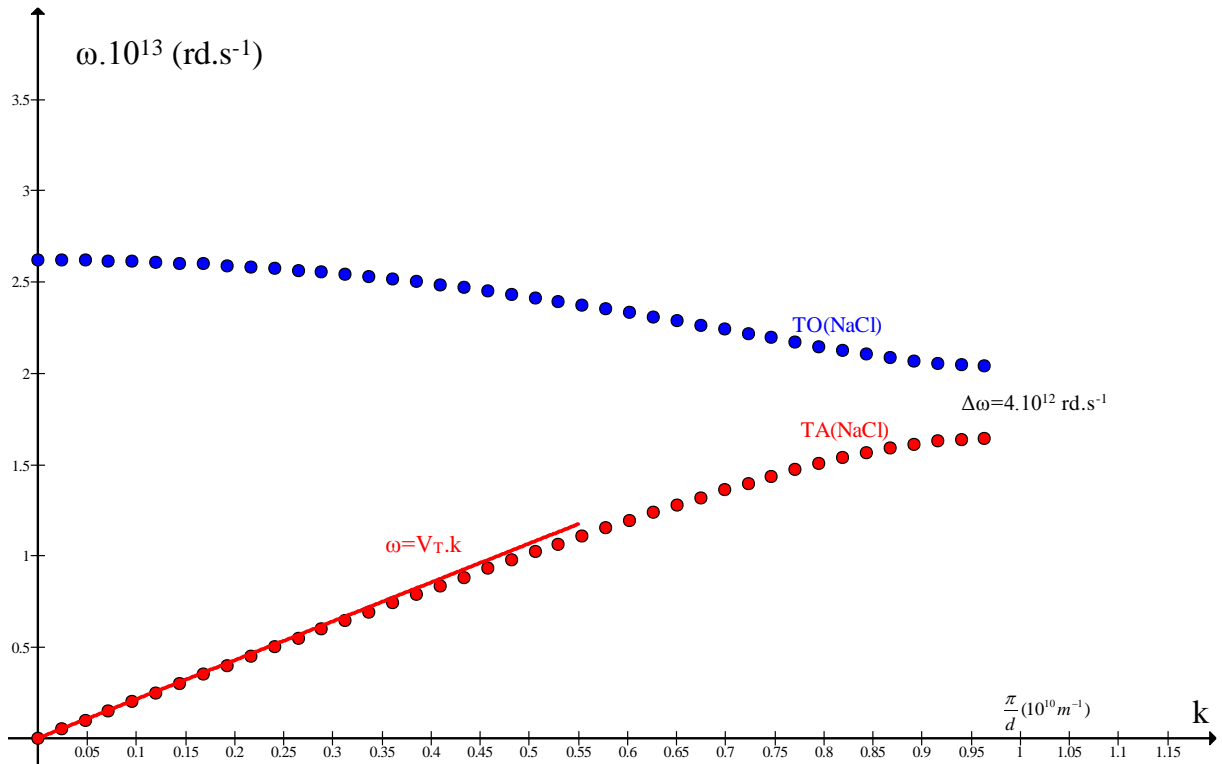


Figure 18 : courbe de dispersion des phonons transversaux dans le NaCl direction [111]

La discussion portera sur les deux cas limites, à savoir les vecteurs d'ondes proches du centre ($kd \ll 1$)

et aux limites ($k_{\max} = \pm \frac{\pi}{d}$) de la zone de Brillouin

CAS DES PETITES VALEURS DU VECTEUR D'ONDE

lorsque $ka \ll 1$, les propriétés des relations trigonométriques donnent :

$$\cos kd \approx 1 - \frac{1}{2}(kd)^2 + \dots \quad \text{III-23}$$

Ce qui permet d'obtenir deux relations de dispersion à partir de l'équation III-19 :

$$\omega = \sqrt{2C_L \left[\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Na}} \right]} = 4,14 \cdot 10^{13} \text{ rd.s}^{-1} \quad \text{Branche optique} \quad \text{III-24}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{C_L d^2}{2(m_{Cl} + m_{Na})}} k \quad \text{Branche acoustique} \quad \text{III-25}$$

Pour la branche acoustique, la fréquence varie linéairement pour ces petites valeurs du vecteur d'onde et la valeur de la vitesse du son dans ce cas est déduite de la pente (figure17):

$$V_s^L = 2,4 \cdot 10^3 \text{ m/s}$$

alors que la vitesse du son dans le mode transversal est (figure18):

$$V_s^T = 1,52 \cdot 10^3 \text{ m/s}$$

BRANCHE ACOUSTIQUE

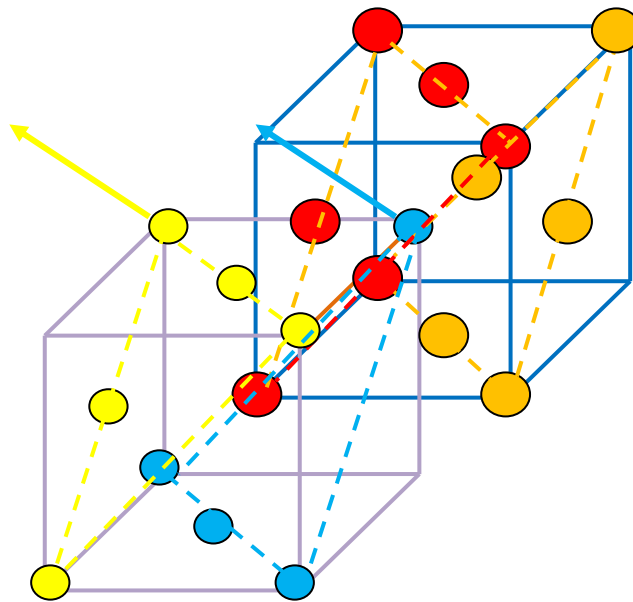
En remplaçant la relation IV-25 par exemple dans la première équation III-13, on obtient pour la branche acoustique :

$$\left[\frac{2C_L}{m_{Na}} - \frac{C_L}{2(m_{Cl} + m_{Na})} (kd)^2 \right] A - 2 \frac{C_L}{m_{Na}} \cos \frac{kd}{2} B = 0 \quad \text{III-26}$$

soit en posant $(kd)^2 \approx 0$ et $\exp(-ikd) \approx 1$, on obtient relation entre A et B de la forme :

$$\frac{A}{B} = 1 \quad \text{III-27}$$

Ce qui permet de remarquer dans ce cas que les deux atomes de masses m_{Na} et m_{Cl} et leur centre de masse vibrent ensemble comme dans le cas des vibrations acoustiques (son) de grandes longueurs d'onde ($ka \ll 1$). Cette remarque justifie l'appellation de branche acoustique.



- : Ion Na^+ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n+2 » se déplace de u_{n+2} dans la direction [111]
-

Figure 22 Vecteurs de déformation A et B correspondant aux vibrations longitudinales Acoustiques LA dans le chlorure de sodium : direction $[111]$: $kd=0$

BRANCHE OPTIQUE :

Lorsqu'on remplace la relation III-24 dans une des équations III-13, on arrive à :

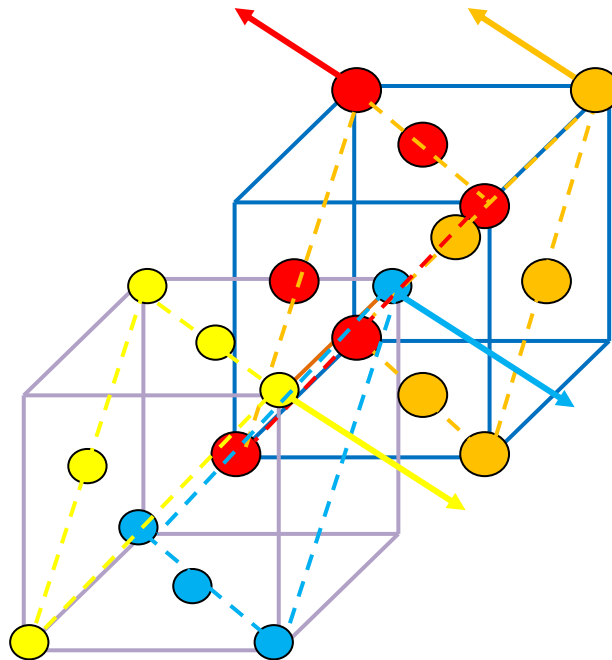
$$-2 \frac{C_L}{m_{Cl}} A - 2 \frac{C_L}{m_{Na}} B = 0 \quad \text{III-28}$$

encore avec la remarque $\cos \frac{kd}{2} \approx 1$

$$\frac{A}{B} = -\frac{m_{Cl}}{m_{Na}} \approx -1,55$$

III-29

Ce qui montre que dans ce cas les atomes vibrent l'un par rapport à l'autre mais leur centre de masse reste immobile. L'élongation du sodium est de l'ordre d'une fois et demie plus élevée à celle du chlore. Si les atomes possèdent des charges opposées, une telle vibration peut être produite par le champ électrique d'une onde lumineuse, ce qui explique l'appellation de branche optique.



- : Ion Na^+ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction [111]
- : Ion Cl^- du plan « n+2 » se déplace de u_{n+2} dans la direction [111]

Figure 23 : Vecteurs de déformation A et B correspondant aux vibrations longitudinales optiques

LO dans le chlorure de sodium : direction $[111]$ $kd=0$

A LA LIMITE DE LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

Lorsque $k_{\max} = \pm \frac{\pi}{d}$, les racines de l'équation III-19 seront en nombre de deux :

$$\omega_{LA} = \sqrt{\frac{2C_L}{m_{Cl}}} = 2,59 \cdot 10^{13} \text{ rd.s}^{-1} \quad \omega_{LO} = \sqrt{\frac{2C_L}{m_{Na}}} = 3,23 \cdot 10^{13} \text{ rd.s}^{-1}$$

III-30

Pour le mode transverse et tenant compte de la formule de LST, on a :

$$\omega_{TA} = 0,633 \sqrt{\frac{2C_L}{m_{Cl}}} = 1,64 \cdot 10^{13} \text{ rd.s}^{-1} \quad \omega_{TO} = 0,633 \sqrt{\frac{2C_L}{m_{Na}}} = 2,04 \cdot 10^{13} \text{ rd.s}^{-1} \quad \text{III-31}$$

BRANCHE ACOUSTIQUE:

En injectant la solution $\omega^2 = \frac{2C_L}{m_{Cl}}$ avec $k = \pm \frac{\pi}{d}$, dans l'équation III-13, c-à-d

$$\left(2 \frac{C_L}{m_{Na}} - 2 \frac{C_L}{m_{Cl}}\right) A - 2 \frac{C_L}{m_{Cl}} \cos \frac{kd}{2} \cdot B = 0 \quad \text{III-32}$$

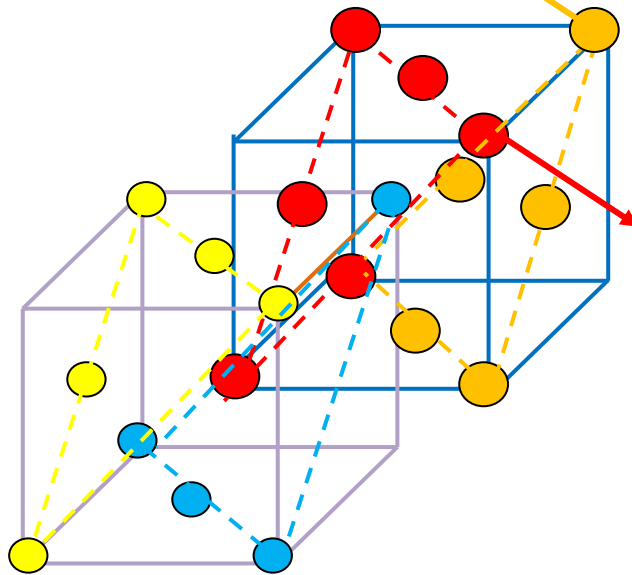
avec $\cos \frac{kd}{2} = 0$. On voit bien que B peut prendre des valeurs non nulles, alors que la masse m_{Na} reste immobile (A=0)

On remarque que deux masses successives de même type vibrent dans des sens opposés car

$$u_{n+1} = B \exp i \left(\frac{k(n+1)d}{2} - \omega t \right) \quad \text{et} \quad u_{n+1} = B \exp i \left(\frac{k(n-1)d}{2} - \omega t \right)$$

d'où

$$u_{n+1}/u_{n-1} = \exp i\pi = -1 \quad \text{III-33}$$



- : Ion Na⁺ du plan « n » se déplace de u_n dans la direction [111]
- : Ion Cl⁻ du plan « n-1 » se déplace de u_{n-1} dans la direction [111]
- : Ion Cl⁻ du plan « n+1 » se déplace de u_{n+1} dans la direction [111]
- : Ion Cl⁻ du plan « n+2 » se déplace de u_{n+2} dans la direction [111]

Figure 24 : les vecteurs de déformation A et B correspondant aux vibrations longitudinales acoustiques LA dans le chlorure de sodium : direction [111] : cas $k = \pi/d$

BRANCHE OPTIQUE

En injectant la solution $\omega^2 = \frac{2C_L}{m_{Na}}$ avec $k = \pm \frac{\pi}{d}$, dans la équation de la relation III-14

$$\left(\frac{2C_L}{m_{Cl}} - \frac{2C_L}{m_{Na}}\right).B - C_L \cos \frac{kd}{2}.A = 0 \quad \text{III-34}$$

On voit bien que dans ce cas B est nul : la masse m_{Cl} reste immobile ($B=0$) alors que A peut prendre des valeurs non nulles.

On remarque aussi que deux masses successives de même type vibrent dans des sens opposés.

$$u_n = A \exp i \left(\frac{knd}{2} - \omega t \right) \quad \text{et} \quad u_{n+2} = A \exp i \left(\frac{k(n+1)d}{2} - \omega t \right)$$

D'où
$$\frac{u_n}{u_{n+2}} = \exp i\pi = -1 \quad \text{III-35}$$

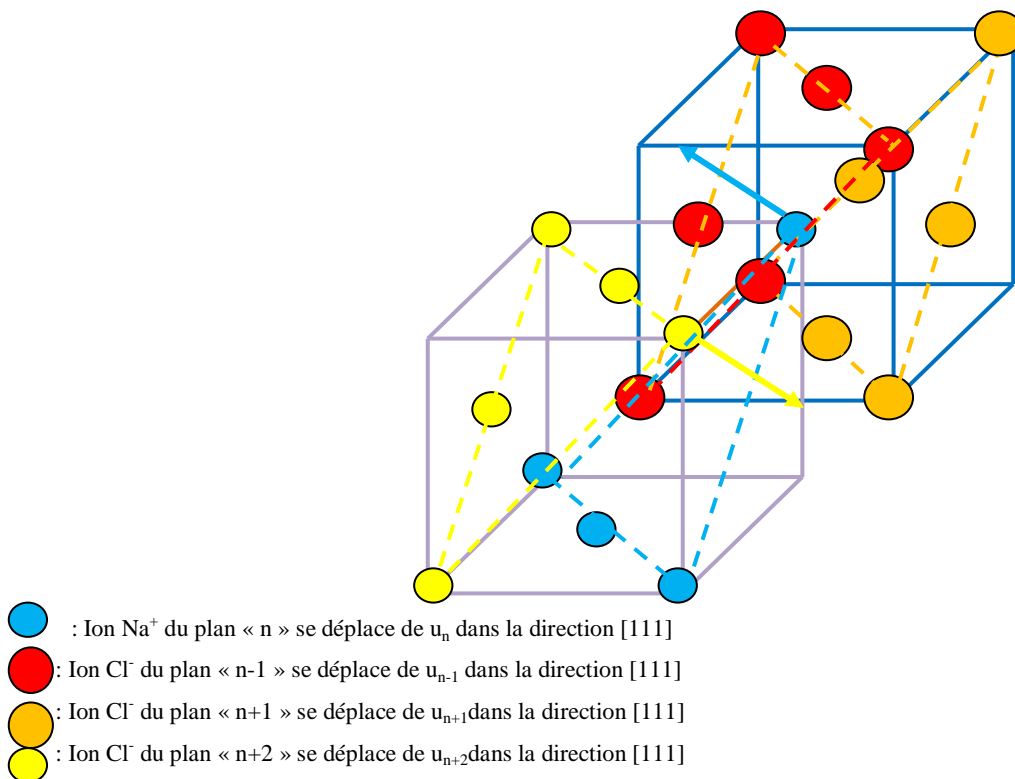


Figure 25 : les vecteurs de déformation A et B correspondant aux vibrations longitudinales optiques LO dans le chlorure de sodium : direction $[111]$: cas $k = \pi/d$.

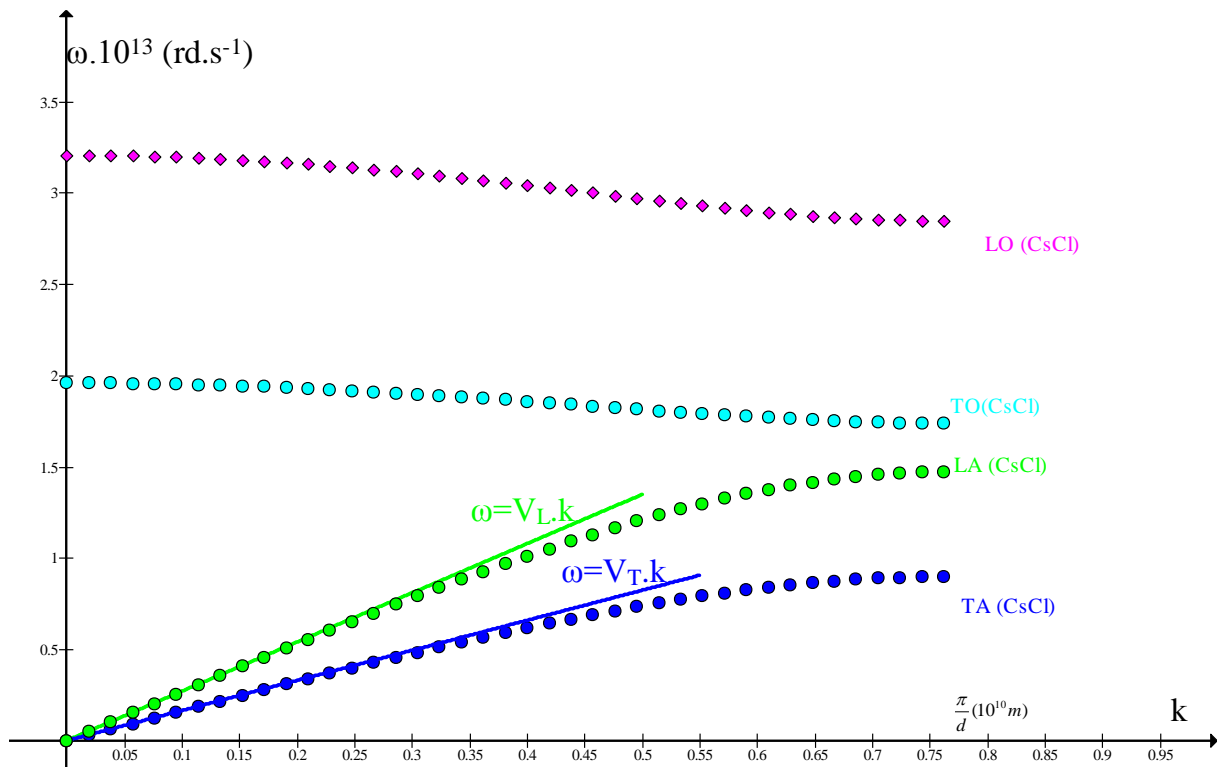


Figure 19 : courbe de dispersion dans le CsCl [1]

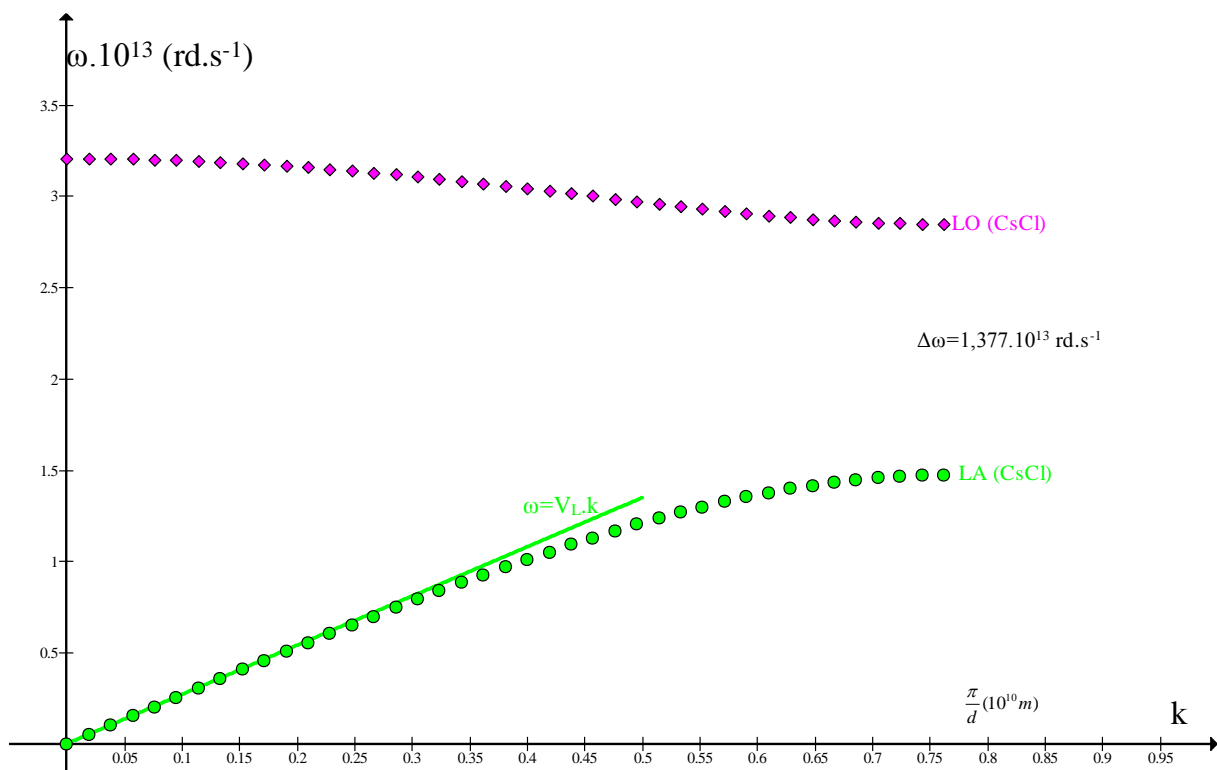


Figure 20 : courbe de dispersion dans le CsCl mode Longitudinal [1]

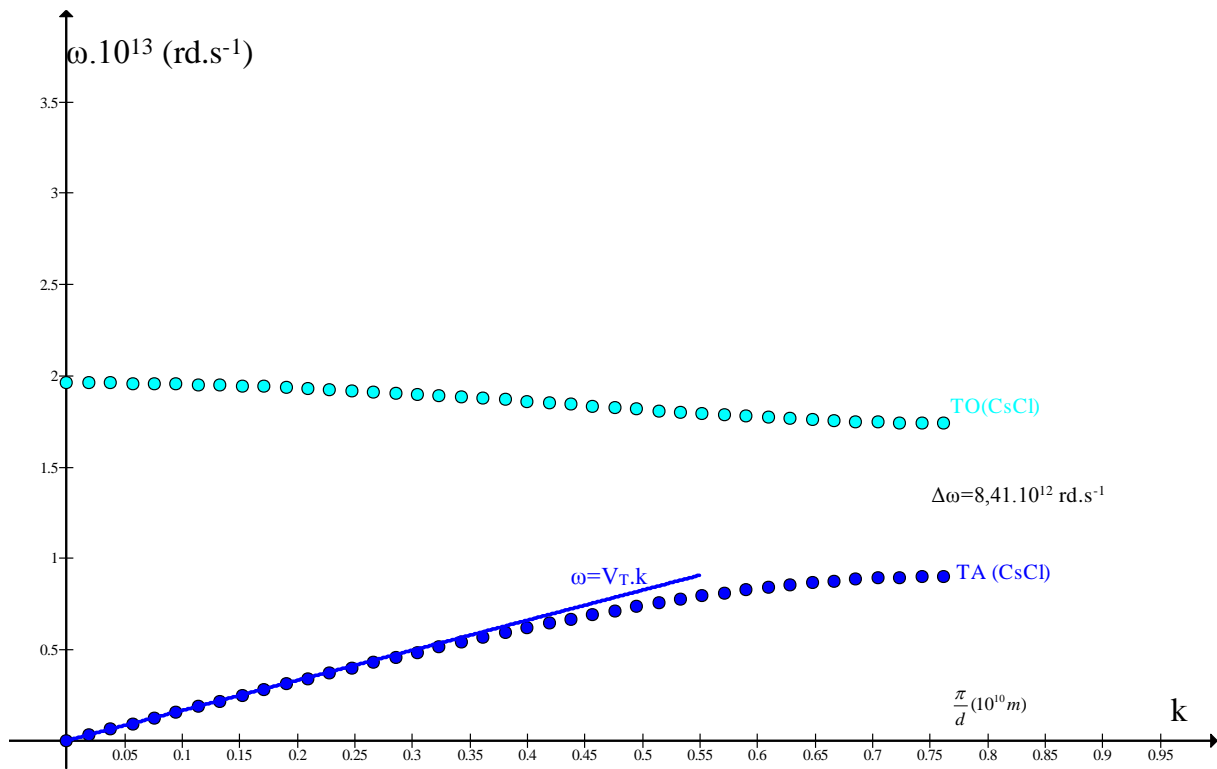


Figure 21 : courbe de dispersion dans le CsCl mode Transversal [1]

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude théorique de la dispersion des phonons suivant la direction [111] dans un cristal ionique de type MX en l'occurrence le chlorure de sodium NaCl. Le modèle utilisé a permis de réduire le problème à une chaîne linéaire d'atomes équidistants de « $d/2$ » et ayant alternativement la masse m_{Cl} (atome chlore) et m_{Na} (atome sodium). Il a permis aussi d'établir la valeur de la constante élastique et de montrer d'une part qu'au premier ordre, la résultante des forces coulombiennes exercées par les six premiers proches voisins, et projetées sur la direction [111], est nulle, et les forces répulsives entre un cation et ces six anions premiers proches voisins constituent l'essentiel de la force de rappel d'autre part. Ces résultats obtenus ont été comparés à ceux du chlorure de césium

Les courbes de dispersions laissent apparaître une branche acoustique et une branche optique et qu'au bord de la première zone de Brillouin ces courbes montrent l'existence d'une bande interdite interprétée par la différence des masses du cation et de l'anion. Ce résultat qui a été comparé à celui du chlorure de césium indique que cette largeur dépend de la différence relative des deux masses. Plus la différence est grande et plus la bande est large.

L'application dans les cas limites (grande longueurs d'onde, et le bord de la première zone de Brillouin) a permis de montrer comment vibrent l'un par rapport à l'autre, d'une part les ions de même espèce, et d'autre part les ions d'espèce différente. Des figures d'illustration ont été données

La vitesse du son pour un mode donné (longitudinal ou transversal) a été déterminée à l'aide de la pente extraite de la relation de dispersion obtenue dans le cas des petits vecteurs d'onde (branche acoustique).

Le modèle utilisé dans le chlorure de sodium est limité et ne permet pas d'examiner le cas des vibrations dans les autres directions principales [100] [110].

Ces résultats nous offrent pour la suite l'opportunité d'entreprendre des initiatives dans ce domaine en utilisant d'autres types de cristaux ioniques MX et aussi par exemple de type MX_2 , les comparer à nos résultats et enfin, faire une synthèse de leurs caractéristiques correspondantes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- C. Cazaux, Initiation à la physique du solide, Tome, 2^{ème} édition , Masson (1992)
- [2]- C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ème} édition, Dunod (1996)
- [3]- E. Mooser, Introduction à la physique des solides, Presses polytechniques et universitaires normandes (1993)
- [4]- http://www.fsr.ac.ma/cours/physique/Belayachi/5-CHA5-ENERGIE_DE_COHESION_DES_SOLIDES-C.pdf
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Lyddane%E2%80%93Sachs%E2%80%93Teller_relation
- [6]- <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/jouhari/ChapitreIII-SMC3.pdf>
- [7]- <http://www.chimix.com/cristal/chlorure1.htm>
- [8].https://www.ac-clermont.fr/disciplines/fileadmin/user_upload/SciencesPhysiquesEtChimiques/prepa/mortier/chimie/materiaux/SmortierBlaisePascalPC_cristallographie.pdf