

I	COORDONNEES NORMALES DU CRISTAL:	2
I.1	PREMIERS DEVELOPPEMENTS	2
I.2	ENERGIE CINETIQUE ; COORDONNEES GENERALISEES:	3
I.3	ENERGIE POTENTIELLE ; MATRICE DYNAMIQUE:	3
I.4	PROPRIETES DE LA MATRICE DYNAMIQUE ; COORDONNEES NORMALES:	4
I.4.1	ENERGIE CINETIQUE:	4
I.4.2	ENERGIE POTENTIELLE:	4
I.5	EQUATIONS DU MOUVEMENT	5
II	RELATIONS DE DISPERSION ; BRANCHES ACOUSTIQUES ET BRANCHES OPTIQUES	5
II.1	CHAINE LINEAIRE A UN ATOME PAR MAILLE ; INTERACTION ENTRE PLUS PROCHES VOISINS:	5
II.2	CHAINE LINEAIRE A UN ATOME PAR MAILLE ; INTERACTION AVEC TOUS LES VOISINS	6
	CHAINE LINEAIRE A DEUX ATOMES PAR MAILLE ; INTERACTIONS ENTRE PLUS PROCHES VOISINS:	6
II.4	DENOMBREMENT DES BRANCHES ACOUSTIQUES ; CAS GENERAL:	8
II.5	POLARISATION DES DIFFERENTS MODES	9
III	EXEMPLES DE RELATIONS DE DISPERSIONS	10
III.1	PHONONS ACOUSTIQUES AUX GRANDES LONGUEURS D'ONDE DANS LES METAUX	10
III.2	PHONONS OPTIQUES DANS LES CRISTAUX IONIQUES	11
III.2.1	EQUATIONS DU MOUVEMENT:	11
III.2.2	POLARISABILITE $\alpha(\omega)$	12
III.2.3	CONSTANTE DIELECTRIQUE	12
III.2.4	RELATIONS DE DISPERSION	13
IV	DETERMINATION EXPERIMENTALE DES RELATIONS DE DISPERSION DE PHONONS	14
IV.1	REMARQUES PRELIMINAIRES	14
IV.2	CAS DES NEUTRONS	15
IV.3	CAS DES PHOTONS	15
V	QUANTIFICATION DES MODES DE PHONONS	16
V.1	EXPRESSION DES COORDONNEES NORMALES EN FONCTION DES COORDONNEES "NATURELLES"	16
V.2	TRANSPOSITION EN MECANIQUE QUANTIQUE ; COMMUTATEURS	17
V.3	HAMILTONIEN ET SOLUTION DU PROBLEME	17

Phonons

On considère dans tous ce chapitre le cas général d'un cristal de dimension contenant l_0 atomes par maille élémentaire. Cette maille élémentaire sera repérée par sa position \vec{R} dans le cristal, et on notera $\vec{u}_{\vec{R},l}(t)$ de coordonnées $(u_{\vec{R},l,\alpha})$ le déplacement du $l^{\text{ième}}$ atome de la maille élémentaire située en \vec{R} .

I Coordonnées normales du cristal:

I.1 Premiers développements

Notons le potentiel d'interaction entre les atomes par Φ . On effectue ici l'approximation harmonique, c'est-à-dire que l'on va faire un développement limité de ce potentiel au second ordre en $u_{\vec{R},l,\alpha}$.

Par ailleurs, la position $\vec{u}_{\vec{R},l} = \vec{0} \forall (\vec{R}, l) \in R.B. \times [1, l_0]$ est une position stable, c'est-à-dire que Φ s'écrit dans cette approximation:

$$(1) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R}, l, \alpha \\ \vec{R}', l', \alpha'}} \Gamma_{l', \alpha', l, \alpha}(\vec{R}' - \vec{R}) u_{\vec{R}, l, \alpha} u_{\vec{R}', l', \alpha'}$$

Afin d'alléger les notations, on va introduire un nouvel indice ν correspondant aux couple d'indices (l, α) . On aura donc $\nu \in [1, l_0 d]$.

On a par ailleurs les propriétés suivantes:

- $\Gamma_{\nu, \nu'}(\vec{R}' - \vec{R}) = \Gamma_{\nu', \nu}(\vec{R} - \vec{R}')$
- si on considère qu'il y a N_α mailles dans une direction, avec donc $\prod_\alpha N_\alpha = N$, alors les conditions aux limites périodiques imposent $\vec{u}_{\vec{R} + N_\alpha \vec{e}_\alpha, l} = \vec{u}_{\vec{R}, l}$.

On décompose alors $\vec{u}_{\vec{R}, \nu}$ en série de Fourier:

$$(2) \quad u_{\vec{R}, \nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in PZB} \bar{u}_{\vec{k}, \nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Comme $u_{\vec{R}, \nu}$ est réel, on a immédiatement

$$(3) \quad \bar{u}_{-\vec{k}, \nu} = (\bar{u}_{\vec{k}, \nu})^* \text{ et enfin, d'après les propriétés des séries de Fourier:}$$

$$(4) \quad \bar{u}_{\vec{k}, \nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in R.B.} u_{\vec{R}, \nu} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

I.2 Energie cinétique ; coordonnées généralisées:

L'énergie cinétique totale s'écrit alors, avec ces notations:

$$(5) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \nu} M_l \dot{u}_{\vec{R}, \nu}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_l \sum_{\vec{R}} \dot{u}_{\vec{R}, \nu}^2$$

Or d'après le théorème de Parseval:

$$(6) \quad \sum_{\vec{R}} \dot{u}_{\vec{R}, \nu}^2 = \sum_{\vec{k}} \dot{\bar{u}}_{\vec{k}, \nu}^2 = \sum_{\vec{k}} \dot{\bar{u}}_{\vec{k}, \nu} \dot{\bar{u}}_{-\vec{k}, \nu}$$

On obtient donc:

$$(7) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \nu} M_l \dot{\bar{u}}_{\vec{k}, \nu} \dot{\bar{u}}_{-\vec{k}, \nu}$$

On peut alors introduire une coordonnée généralisée $Q_{\vec{k}, \nu} = \sqrt{M_l} \dot{\bar{u}}_{\vec{k}, \nu}$, et on a:

$$(8) \quad \boxed{T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \nu} \dot{Q}_{\vec{k}, \nu} \dot{Q}_{-\vec{k}, \nu}}$$

I.3 Energie potentielle ; matrice dynamique:

Si on exprime l'énergie potentielle (1) en fonction de la transformée de Fourier du déplacement, on obtient:

$$(9) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \nu, \vec{R}', \nu'} \Gamma_{\nu, \nu'}(\vec{R}' - \vec{R}) \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{N} \bar{u}_{\vec{k}, \nu} \bar{u}_{\vec{k}', \nu'} e^{i[\vec{k} \cdot \vec{R} + \vec{k}' \cdot \vec{R}']}, \text{ ce qui se réécrit:}$$

$$(10) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \nu, \vec{k}', \nu'} \bar{u}_{\vec{k}, \nu} \bar{u}_{\vec{k}', \nu'} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \Gamma_{\nu, \nu'}(\vec{R}' - \vec{R}) e^{i[\vec{k} \cdot \vec{R} + \vec{k}' \cdot \vec{R}']}$$

La somme sur les \vec{R}, \vec{R}' se réécrit, en posant $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$:

$$(11) \quad \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}', \vec{R}''} \Gamma_{\nu, \nu'}(\vec{R}'') e^{i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{R}''} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}''} = \sum_{\vec{R}''} \Gamma_{\nu, \nu'}(\vec{R}'') e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'} e^{i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{R}'}$$

La première somme correspond exactement à la transformée de Fourier de la fonction $\Gamma_{\nu, \nu'}(\vec{R})$, et la seconde vaut $\delta_{\vec{k}, -\vec{k}'}$, ce qui implique finalement:

$$(12) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \nu, \nu'} \bar{u}_{\vec{k}, \nu} \bar{u}_{-\vec{k}, \nu'} \bar{\Gamma}_{\nu \nu'}(\vec{k})$$

On introduit alors les coordonnées généralisées ainsi que la grandeur $D_{\nu \nu'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \bar{\Gamma}_{\nu \nu'}(\vec{k})$, et on obtient:

$$(13) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \nu, \nu'} Q_{\vec{k}, \nu} Q_{-\vec{k}, \nu'} D_{\nu \nu'}(\vec{k})$$

La matrice $l_0 \cdot d \times l_0 \cdot d$ $D = (D_{\nu \nu'})_{\nu, \nu'}$, est appelée *matrice dynamique*. L'énergie potentielle s'écrit alors sous forme condensée:

$$(14) \quad \boxed{\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \vec{Q}_{\vec{k}} D \vec{Q}_{-\vec{k}}}$$

I.4 Propriétés de la matrice dynamique ; coordonnées normales:

D est hermitique. En effet, on a:

$$(15) \quad \Gamma_{\nu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \Gamma_{\nu\nu}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{R}} \Gamma_{\nu\nu}(-\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{R}} \Gamma_{\nu\nu}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \Gamma_{\nu\nu}(-\vec{k}) = (\Gamma_{\nu\nu})^*,$$

ce qui implique que $\boxed{D_{\nu\nu}(\vec{k}) = [D_{\nu\nu}(\vec{k})]^*}$

Ceci implique que l'on va pouvoir diagonaliser D , et que ces valeurs propres vont être réelles.

Soit $\xi_{\vec{k}}^{(s)}$ les valeurs propres de D , avec $s \in [1, l_0 d]$, et $\vec{e}_{\vec{k}}^{(s)}$ les vecteurs propres associés, tels que $\vec{e}_{\vec{k}}^{(s)} \cdot [\vec{e}_{-\vec{k}}^{(s')}]^* = \vec{e}_{\vec{k}}^{(s)} \cdot \vec{e}_{-\vec{k}}^{(s')} = \delta_{s,s'}$.

Les valeurs propres étant réelles, on a immédiatement $\boxed{\xi_{\vec{k}}^{(s)} = \xi_{-\vec{k}}^{(s)}}$.

On peut alors décomposer les coordonnées généralisées sur la base des vecteurs propres de D , ce qui s'écrit:

$$(16) \quad \vec{Q}_{\vec{k}}(t) = [\vec{Q}_{\vec{k},\nu}] = \sum_s q_{\vec{k},s}(t) \vec{e}_{\vec{k}}^{(s)}$$

Les $q_{\vec{k},s}$ sont appelées *coordonnées normales*.

On peut alors réécrire l'énergie cinétique et l'énergie potentielle à l'aide de ces coordonnées:

I.4.1 Energie cinétique:

$$(17) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\nu} \overset{o}{Q}_{\vec{k},\nu} \overset{o}{Q}_{-\vec{k},\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\nu,s,s'} \overset{o}{q}_{\vec{k},s} \overset{o}{q}_{-\vec{k},s'} e_{\vec{k},\nu}^{(s)} \cdot e_{-\vec{k},\nu}^{(s')} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s,s'} \overset{o}{q}_{\vec{k},s} \overset{o}{q}_{-\vec{k},s'} \sum_{\nu} e_{\vec{k},\nu}^{(s)} \cdot e_{-\vec{k},\nu}^{(s')}.$$

Or on a $\sum_{\nu} e_{\vec{k},\nu}^{(s)} \cdot e_{-\vec{k},\nu}^{(s')} = \vec{e}_{\vec{k}}^{(s)} \cdot \vec{e}_{-\vec{k}}^{(s')} = \delta_{s,s'}$, ce qui donne:

$$(18) \quad \boxed{T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \overset{o}{q}_{\vec{k},s} \overset{o}{q}_{-\vec{k},s}}$$

I.4.2 Energie potentielle:

On a:

$$(19) \quad \Phi = \Phi_0 + \sum_{\vec{k}} \vec{Q}_{\vec{k}} D \vec{Q}_{-\vec{k}} = \Phi_0 + \sum_{\vec{k}} \vec{Q}_{\vec{k}} \cdot \left(\sum_s q_{-\vec{k},s} \vec{e}_{-\vec{k}}^{(s)} \xi_{-\vec{k}}^{(s)} \right), \text{ ce qui donne:}$$

$$(20) \quad \boxed{\Phi = \Phi_0 + \sum_{\vec{k},s} \xi_{\vec{k}}^{(s)} q_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s}}$$

Remarques:

—¹→ l'équation (20) peut se réécrire $\Phi = \Phi_0 + \sum_{\vec{k},s} |q_{\vec{k},s}|^2 \xi_{\vec{k}}^{(s)}$. Or puisque l'état $q_{s,\vec{k}} = 0$ est une position d'équilibre stable, on a forcément $\xi_{\vec{k}}^{(s)} \geq 0 \quad \forall (\vec{k}, s)$.

$\xrightarrow{2}$ la dimensionalité de ξ est donnée par:

$$[\xi] = \frac{1}{M} [\bar{\Gamma}] = \frac{1}{M} \cdot \frac{ML^2 T^{-2}}{L^2} = T^{-2}.$$

On va donc poser dans toute la suite $\xi_{\vec{k}}^{(s)} = \omega_{\vec{k},s}^2$

1.5 Equations du mouvement

Le lagrangien du système s'écrit:

$$(21) \quad L = T - \Phi = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\vec{k},s} \overset{o}{q}_{\vec{k},s} \overset{o}{q}_{-\vec{k},s} - \omega_{\vec{k},s}^2 q_{\vec{k},s} q_{\vec{k},s} \right\} - \Phi_0$$

On en déduit les équations du mouvement par $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \overset{o}{q}_{\vec{k},s}} = \frac{\partial L}{\partial q_{\vec{k},s}}$, ce qui donne:

$$(22) \quad \overset{oo}{q}_{\vec{k},s} + \omega_{\vec{k},s}^2 q_{\vec{k},s} = 0$$

On obtient donc, grâce aux coordonnées normales, $Nl_0 d$ équations d'oscillateurs harmoniques indépendants.

La solution de ces équations est donnée par:

$$(23) \quad q_{\vec{k},s} = A_{\vec{k},s} e^{i\omega_{\vec{k},s} t} + B_{\vec{k},s} e^{-i\omega_{\vec{k},s} t}$$

Or on a $q_{-\vec{k},s} = (q_{\vec{k},s})^*$, ce qui implique que $B_{-\vec{k},s} = (A_{\vec{k},s})^*$.

Les déplacements "réels" seront obtenus à partir des q par:

$$(24) \quad u_{\vec{R},v}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_l}} \sum_{\vec{k} \in PZB} \sum_s q_{\vec{k},s}(t) e_{\vec{k},v}^{(s)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Pour une valeur de \vec{k} , on a donc $l_0 d$ relations de dispersions, ce qui signifie que pour les phonons, qui sont les modes de vibration du cristal, on aura $l_0 d$ branches de dispersion, éventuellement dégénérées.

II Relations de dispersion ; branches acoustiques et branches optiques

II.1 Chaîne linéaire à un atome par maille ; interaction entre plus proches voisins:

Ceci correspond à une énergie potentielle:

$$(25) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_n C(u_{n+1} - u_n)^2$$

Pour reprendre les notations du paragraphe précédent, on écrit:

$$(26) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_n 2Cu_n^2 - Cu_{n+1}u_n, \text{ ce qui implique que } \Gamma \text{ n'est non nulle que pour}$$

trois valeurs de k :

$$(27) \quad \Gamma(0) = 2C \text{ et } \Gamma(a) = \Gamma(-a) = -C$$

La matrice D est de dimension $l_0 d = 1$. Il s'agit donc d'un scalaire et:

$$(28) \quad D(k) = \frac{1}{M} \bar{\Gamma} = \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}} \Gamma(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \frac{1}{M} \{2C - C[e^{ika} + e^{-ika}]\},$$

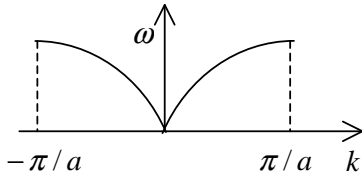
et donc:

$$(29) \quad D(k) = \frac{2C}{M} \{1 - \cos ka\} = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right).$$

La matrice D n'admet alors qu'une seule valeur propre:

$$(30) \quad \boxed{\omega^2(k) = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}$$

Graphiquement, on a donc:



Ceci représente un mode *acoustique*, puisque
 $\omega \xrightarrow{k \rightarrow 0} 0$

II.2 Chaîne linéaire à un atome par maille ; interaction avec tous les voisins

On a alors le potentiel:

$$(31) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{n,p} C_p (u_{n+p} - u_n)^2$$

En effectuant le même traitement que précédemment, on a:

$$(32) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \left\{ \left(\sum_p C_p \right) \left(\sum_n u_n^2 \right) - \sum_{n,p} C_p u_n u_{n+p} \right\}$$

On en déduit donc les valeurs discrètes pour lesquelles Γ est non nulle:

$$(33) \quad \Gamma(0) = 2 \sum_p C_p \text{ et } \Gamma(pa) = \Gamma(-pa) = -C_p,$$

ce qui donne la valeur de la matrice D , toujours de dimension 1:

$$(34) \quad D = \frac{4}{M} \sum_p C_p \sin^2 \frac{pka}{2}$$

II.3 Chaîne linéaire à deux atomes par maille ; interactions entre plus proches voisins:



On a alors:

$$(35) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_n C_1 (u_{n,2} - u_{n,1})^2 + \frac{1}{2} \sum_n C_2 (u_{n+1,1} - u_{n,2})^2$$

Ce qui se réécrit en:

$$(36) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_n (C_1 + C_2) u_{n,1}^2 + \frac{1}{2} \sum_n (C_1 + C_2) u_{n,2}^2 \\ \left[-\frac{1}{2} \sum_n C_1 u_{n,1} u_{n,2} - \frac{1}{2} \sum_n C_1 u_{n,2} u_{n,1} - \frac{1}{2} \sum_n C_2 u_{n+1,1} u_{n,2} - \frac{1}{2} \sum_n C_2 u_{n,2} u_{n+1,1} \right]$$

La matrice D est cette fois de dimension $dl_0 = 2$, et on a:

$$(37) \quad \Gamma_{11}(0) = (C_1 + C_2) = \Gamma_{22}(0) \text{ et } \Gamma_{11}(a) = \Gamma_{22}(a) = 0$$

$$(38) \quad \Gamma_{12}(0) = -C_1 = \Gamma_{21}(0) \text{ et } \Gamma_{12}(a) = -C_2 = \Gamma_{21}(-a)$$

On en déduit les coefficients de la matrice D :

$$(39) \quad D_{11} = \frac{(C_1 + C_2)}{M_1} ; D_{22} = \frac{(C_1 + C_2)}{M_2} ;$$

$$(40) \quad D_{12} = \frac{-C_1 - C_2 e^{-ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} ; D_{21} = \frac{-C_1 - C_2 e^{ika}}{\sqrt{M_1 M_2}}$$

On vérifie bien que la matrice D est hermitique, et elle s'écrit au final:

$$(41) \quad D = \begin{pmatrix} \frac{C_1 + C_2}{M_1} & -\frac{C_1 + C_2 e^{-ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} \\ -\frac{C_1 + C_2 e^{ika}}{\sqrt{M_1 M_2}} & \frac{C_1 + C_2}{M_2} \end{pmatrix}$$

Pour simplifier les calculs, on va alors prendre $C_1 = C_2 = C$ et $M_1 = M_2 = M$, les résultats restant tout de même assez généraux.

La matrice se réécrit alors:

$$(42) \quad D' = \frac{C}{M} \begin{pmatrix} 2 & -(1 + e^{-ika}) \\ -(1 + e^{ika}) & 2 \end{pmatrix}$$

Pour déterminer les valeurs propres de la matrice D' , résolvons $\det \left[\frac{M}{C} D' - x.I(2) \right] = 0$, ce

qui donne:

$$(43) \quad 4 + x^2 - 4x - (2 + 2 \cos ka) = 0, \text{ soit}$$

$$(44) \quad x^2 - 4x + 4 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) = 0$$

Ceci donne directement les valeurs propres de D' :

$$(45) \quad \xi_{ac} = \frac{C}{M} \left\{ 2 - 2 \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right\} \text{ et } \xi_{opt} = \frac{C}{M} \left\{ 2 + 2 \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right\}$$

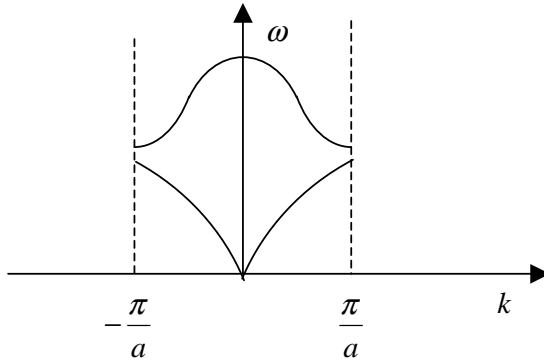
On retrouve bien un mode acoustique avec une relation de dispersion identique à celle obtenue pour une maille à un atome et avec des interactions entre plus proches voisins:

$$(46) \quad \omega_{ac}^2 = \frac{4C}{M} \sin^2 \left(\frac{ka}{4} \right)$$

Mais on trouve également un mode *optique*, c'est-à-dire dont la pulsation ne s'annule pas pour $k=0$, et dont la relation de dispersion est:

$$(47) \quad \omega_{opt}^2 = \frac{2C}{M} \left\{ 1 + \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right\}$$

Graphiquement, on a donc:



On observe donc bien le mode acoustique, ainsi que le mode optique. De manière générale, c'est-à-dire lorsque les C et les masses sont différents, on trouve la même allure. Cependant, le graphique est trompeur en certains points. En effet, en général la relation de dispersion du mode optique est plus plate. On peut maintenant avoir une idée plus précise de ce que sont les modes optiques et les modes acoustiques.

Les modes acoustiques correspondent au couplage entre mailles, c'est-à-dire indépendamment de leur composition, puisque l'on retrouve la même branche que l'on ait un ou deux atomes par maille. Par contre l'introduction d'un second atome dans la maille a fait apparaître une branche optique, ce qui implique que celle-ci traduit la structure interne de la maille, et les couplages entre les différents atomes.

II.4 Dénombrement des branches acoustiques ; cas général:

Avec les mains, on peut sentir que puisque les modes acoustiques sont tels que $\omega \xrightarrow{k \rightarrow 0} 0$, ils vont correspondre au nombre de manières indépendantes de translater le cristal dans son ensemble, soit la dimension de l'espace.

C'est ce que nous nous proposons de montrer maintenant.

La matrice D s'écrit, pour $k = 0$:

$$(48) \quad D_{vv'}(0) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \bar{\Gamma}(\vec{0}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\vec{R}} \Gamma_{vv'}(\vec{R})$$

La force $\vec{F}_{\vec{R},v}$ associée au potentiel s'écrit par ailleurs:

$$(49) \quad F_{\vec{R},v} = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\vec{R},v}} = -\sum_{\vec{R}',v'} \Gamma_{v',v} u_{\vec{R}',v'}$$

On veut alors que le déplacement soit le même pour tous les atomes, c'est-à-dire que $u_{\vec{R},v} = u_{\alpha'}$, et que la force $\vec{F}_{\vec{R},l}$ soit nulle.

L'équation (49) nous montre alors que:

$$(50) \quad \sum_{\alpha'} u_{\alpha'} \sum_{\vec{R}',l'} \Gamma_{l',\alpha',l,\alpha} (\vec{R}' - \vec{R}) = 0 \quad \forall l, \alpha, \text{ ce qui implique que:}$$

$$(51) \quad \sum_{\vec{R}',l'} \Gamma_{l',\alpha',l,\alpha} = 0 \quad \forall l, \alpha, \alpha'$$

Si on reprend à présent l'expression du déplacement en fonction des coordonnées normales (eq. (24)) pour un mode donné à $\vec{k} = \vec{0}$, on a:

$$(52) \quad u_{\vec{R},v} = \frac{1}{\sqrt{NM_l}} q_{\vec{0},s} e_{\vec{0},v}^{(s)}$$

Comme il faut que le déplacement soit le même pour tous les atomes, il faut que \vec{u} ne dépende que de α .

Ceci implique qu'il faut que, en introduisant une fonction uniquement de α , $\eta(\alpha)$:

$$(53) \quad \frac{1}{\sqrt{M_l}} \vec{e}_0^{(s)} = \vec{\eta}(\alpha), \text{ soit } \vec{e}_0^{(s)} = \sqrt{M_l} \vec{\eta}(\alpha)$$

Remarque : bien que l'on considère des grandeurs vectorielles, on conserve α pour montrer que $\vec{\eta}$ ne dépend que de α , c'est-à-dire qu'il peut avoir des composantes différentes, mais que celles-ci ne dépendent ni de \vec{R} , ni de l .

Or $\vec{e}_0^{(s)}$ est vecteur propre de la matrice $D(\vec{0})$, ce qui implique que:

$$(54) \quad \sum_{v'} D_{vv'} e_{0,v'}^{(s)} = \omega_{0,s}^2 e_{0,v}^{(s)} \quad \forall v$$

On peut réécrire l'équation (54) en utilisant la fonction η :

$$(55) \quad \sum_{v'} D_{vv'} \sqrt{M_l} \eta_{\alpha'}^{(s)} = \omega_{0,s}^2 \sqrt{M_l} \eta_{\alpha}^{(s)}, \text{ ce qui se réécrit:}$$

$$(56) \quad \sum_{\alpha'} \eta_{\alpha'}^{(s)} \sum_{l'} D_{vv'} \frac{\sqrt{M_{l'}}}{\sqrt{M_l}} = \omega_{0,s}^2 \eta_{\alpha}^{(s)}$$

On peut alors utiliser la relation (48) pour écrire:

$$(57) \quad \sum_{\alpha'} \eta_{\alpha'}^{(s)} \sum_{l', \vec{R}'} \frac{1}{M_l} \Gamma_{l', \alpha', l, \alpha}(\vec{R}') = \omega_{0,s}^2 \eta_{\alpha}^{(s)}$$

Or l'équation (51) nous montre que cette équation est une équation triviale si on impose, conformément aux modes acoustiques, $\omega_{0,s}^2 = 0$.

On peut donc trouver d vecteurs $\vec{\eta}_{\alpha}$ indépendants, vérifiant l'équation (57).

On a donc d vecteurs \vec{e} indépendants vecteurs propres de la matrice dynamique avec la valeur propre 0. Il y a donc bien d modes acoustiques.

II.5 Polarisation des différents modes

En général on ne peut rien dire, sauf si la direction de propagation est selon un axe de haute symétrie. Par exemple dans un cubique, on a forcément, si la direction de propagation est selon une des arêtes, un mode longitudinal et deux modes transverses.

De manière générale, les phonons acoustiques longitudinaux ont une fréquence plus élevée que les phonons transverses. Ceci vient du fait que les ondes transverses correspondent à un mouvement de cisaillement alors que les longitudinales à un mouvement de compression.

Or comme le cisaillement est plus aisé que la compression, ce qui fait que lorsqu'un mouvement de compression est commencé, il va répondre de manière plus rapide qu'un mouvement de cisaillement.

III Exemples de relations de dispersions

III.1 Phonons acoustiques aux grandes longueurs d'onde dans les métaux

On considère un métal constitué par:

- des ions de charges Ze
- d'électrons de charges $-e$

On pourrait utiliser les résultats précédents pour faire cette étude, mais deux difficultés majeures se posent:

- d'une part la longue portée des interactions fait que le nombre de termes Γ à prendre en compte va être très élevé, et qu'à trois dimensions le calcul peut s'avérer inextricable.
- D'autre part il y a les électrons de conduction, mobiles, et dont le traitement s'avère délicat.

On va donc utiliser un modèle simplifié pour déterminer ces relations de dispersion.

En première approximation, on ne va considérer que les ions de charge Ze , c'est-à-dire plus précisément que l'on va négliger la réponse des électrons à un champ électrique. On se place par ailleurs à des longueurs d'ondes grandes devant la maille atomique, c'est-à-dire que l'on peut considérer le milieu comme un milieu continu, à savoir comme un plasma de charges Ze .

Si on considère l'existence d'un champ électrique dans le milieu, on a:

$$(58) \quad M \frac{d\vec{v}}{dt} = Ze\vec{E}$$

Par ailleurs on peut utiliser la relation de Maxwell – Gauss:

$$(59) \quad \text{div}\vec{E} = \frac{\delta\rho}{\epsilon_0},$$

où $\delta\rho$ est un éventuel excédent local de charges dû aux déplacements des ions.

On peut enfin écrire la conservation de la charge:

$$(60) \quad \text{div}\rho\vec{v} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$$

Si on écrit alors que $\rho = \rho_0 + \delta\rho = \frac{N}{V}Ze + \delta\rho$, un développement au premier ordre de l'équation (60) va donner:

$$(61) \quad \frac{\partial\delta\rho}{\partial t} + \frac{N}{V}Ze\text{div}\vec{v} = 0, \text{ c'est-à-dire } \frac{\partial^2\delta\rho}{\partial t^2} + \frac{N}{V}Ze\text{div}\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} = 0 \text{ par dérivation.}$$

Cette équation, combinée aux équations (58) et (59), aboutit à l'équation:

$$(62) \quad \frac{\partial^2\delta\rho}{\partial t^2} + \Omega_p^2\delta\rho = 0, \text{ avec } \Omega_p^2 = \frac{NZ^2e^2}{VM\epsilon_0}.$$

On a donc des oscillations spontanées des ions.

Le seul problème (et de taille), est qu'il s'agit d'un mode optique, puisque la pulsation ne dépend pas du vecteur d'onde.

En fait ce problème est résolu si on tient compte des électrons de conduction dans leur rôle d'écrantage.

On se place toujours à k petit, c'est-à-dire à des longueurs d'ondes grandes devant la maille élémentaire.

On utilise alors le modèle de Tomas – Fermi, qui nous donne:

$$(63) \quad \varepsilon(\vec{k}) = 1 + \frac{k_0^2}{k^2}$$

En refaisant le même traitement que précédemment, mais en remplaçant partout ε_0 par $\varepsilon_0 \varepsilon(\vec{k})$, on obtient:

$$(64) \quad \Omega^2 = \frac{N}{V} \frac{Z^2 e^2}{M \varepsilon_0} \frac{1}{\varepsilon(k)}$$

Si on se place maintenant dans le cas limite où $k \ll k_0$, on obtient:

$$(65) \quad \Omega = \Omega_p \frac{k}{k_0}$$

Ce mode a donc un comportement linéaire à l'origine : c'est bien un mode acoustique.

Par ailleurs l'expression de k_0 est donnée par:

$$(66) \quad k_0^2 = \frac{e^2 m}{\varepsilon_0 \pi^2 \hbar^2} k_F, \text{ ce qui donne pour la vitesse de propagation:}$$

$$(67) \quad c^2 = \frac{\Omega^2}{k^2} = \frac{Zm}{3M} v_F^2$$

Malgré la simplicité du modèle, ce résultat donne le bon ordre de grandeur pour la vitesse du son dans les métaux.

III.2 Phonons optiques dans les cristaux ioniques

Ce cas présente les mêmes problèmes au niveau de la matrice dynamique que précédemment. Il va falloir donc ici aussi adopter un modèle simplifié, différent du modèle général développé au I.

On effectue ici un traitement électromagnétique du problème.

On considère alors un cas simple, c'est-à-dire une maille élémentaire comprenant un cation et un anion (ex: un Na^+ et un Cl^-), dont les déplacements et les masses respectifs seront notés u_+, M_+ et u_-, M_- .

III.2.1 Equations du mouvement:

On a les deux équations du mouvement suivantes:

$$(68) \quad M_+ \ddot{u}_+ = -k(\vec{u}_+ - \vec{u}_-) + e\vec{E}_{loc}$$

$$(69) \quad M_- \ddot{u}_- = -k(\vec{u}_- - \vec{u}_+) - e\vec{E}_{loc}$$

Le champ électrique \vec{E}_{loc} est le champ résultant du champ appliqué et du champ créé par la polarisation du milieu, réponse du diélectrique au champ appliqué. Le modèle de Lorentz donne, dans le cas simple d'un cristal cubique:

$$(70) \quad \vec{E}_{loc} = \vec{E}_{app} + \frac{\vec{p}}{3\varepsilon_0}, \text{ où } \vec{p} \text{ est la polarisation d'une maille élémentaire.}$$

Le terme en $k(\vec{u}_+ - \vec{u}_-)$ peut surprendre. En effet, il semble assez simple et limité au plus proche voisins, alors que les interactions électromagnétiques sont à longue portée. Cependant, si on suppose que le champ appliqué est uniforme dans le cristal, les déplacements des anions par rapport au cations seront les mêmes dans tous le cristal. La "force de rappel" élastique sera donc bien proportionnelle à $\vec{u}_+ - \vec{u}_-$.

Par ailleurs, on peut tirer directement la polarisation volumique du milieu:

$$(71) \quad \vec{p} = e(\vec{u}_+ - \vec{u}_-)$$

Des deux équations du mouvement (68) et (69), on peut tirer l'équation:

$$(72) \quad \frac{\partial(\vec{u}_+ - \vec{u}_-)}{\partial t} = -\frac{k}{M}(\vec{u}_+ - \vec{u}_-) + \frac{e}{M}\vec{E}_{loc}, \text{ où } M \text{ est telle que } \frac{1}{M} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}$$

III.2.2 Polarisabilité $\alpha(\omega)$

Si on cherche des solutions sous la forme d'ondes planes, l'injection dans l'équation (72) donne:

$$(73) \quad \left(\frac{k}{M} - \omega^2 \right) \vec{u} = \frac{e}{M} \vec{E}_{loc}, \text{ ce qui donne l'expression de la polarisabilité atomique du milieu } \alpha^d \text{ définie par } \vec{p} = \alpha^d \vec{E}_{loc} :$$

$$(74) \quad \alpha^d = \frac{e^2}{M} \frac{1}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}, \text{ avec } \bar{\omega}^2 = \frac{k}{M}$$

L'ordre de grandeur de $\bar{\omega}$ correspond aux infrarouge.

De manière plus générique, on peut ajouter, pour obtenir l'expression de la polarisabilité totale du matériau, les polarisabilité électronique des ions + et -:

$$(75) \quad \alpha = \alpha^+ + \alpha^- + \alpha^d$$

III.2.3 Constante diélectrique

On a, par définition:

$$(76) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \cdot \vec{E}_{ap} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \text{ ce qui implique que}$$

$$(77) \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}$$

Or, d'après l'expression (70) du champ électrique local, on a:

$$(78) \quad \vec{P} = \frac{\vec{p}}{v} = \frac{\alpha}{v} \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right), \text{ où } v \text{ est le volume d'une maille élémentaire.}$$

En réinjectant l'expression (77) de la polarisation volumique dans l'équation (78), on tire:

$$(79) \quad \vec{P} = \frac{\alpha}{v} \left(1 + \frac{\epsilon - 1}{3} \right) \vec{E} = \frac{\alpha}{v} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right) \vec{E}$$

En égalant alors les expressions (79) et (77), on obtient alors la formule de Clausius - Mosotti:

$$(80) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\alpha}{3v\epsilon_0} = \frac{1}{2v\epsilon_0} (\alpha^+ + \alpha^- + \alpha^d)$$

Afin de simplifier cette expression, considérons deux régimes:

—¹→ le régime "infini": $\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_{el}$, où ω_{el} représente l'ordre de grandeur des pulsations de coupure des polarisabilités électroniques.

On a alors:

$$(81) \quad \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{1}{3v\epsilon_0}(\alpha_+ + \alpha_-)$$

—²→ le régime statique (basse fréquence) $\omega \ll \bar{\omega}$, qui donne:

$$(82) \quad \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{1}{2v\epsilon_0} \left(\alpha_+ + \alpha_- + \frac{e^2}{M\bar{\omega}^2} \right)$$

Ceci nous permet de tirer l'expression de la constante diélectrique:

$$(83) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_s}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2} - 1}, \text{ avec } \omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \left(\frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon_s + 2} \right)$$

Remarque : cette forme est également valable pour un cristal covalent.

III.2.4 Relations de dispersion

L'équation de Maxwell – Gauss nous donne $\text{div} \vec{D} = 0$, puisqu'il n'y a pas de charges libres, donc d'après (76), si $\vec{E} = E e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$:

$$(84) \quad \epsilon \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$$

Deux cas se présentent alors:

$$\text{—}^1 \rightarrow \epsilon = 0, \text{ ce qui implique que } \omega = \omega_L = \omega_T \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}}}.$$

On peut alors avoir un mode de phonons longitudinal, c'est-à-dire $\vec{k} // \vec{E}$, ce qui signifie que ces phonons, *optiques* puisque la relation de dispersion ne dépend pas de k , ne peuvent pas être couplés avec de la lumière.

$$\text{—}^2 \rightarrow \vec{k} \perp \vec{E}.$$

L'équation de propagation classique des ondes lumineuses donne alors:

$$(85) \quad \epsilon \omega^2 = c^2 k^2, \text{ ce qui s'écrit:}$$

$$(86) \quad \left(\epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_s}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2} - 1} \right) \omega^2 = k^2 c^2$$

Au niveau des comportements asymptotiques, on a:

$\xrightarrow{1} k \rightarrow \infty$ pour:

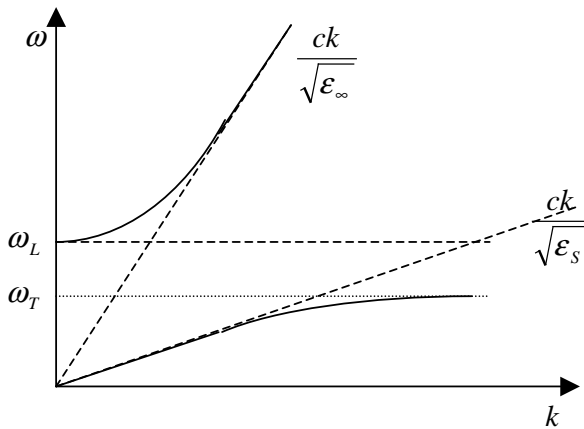
- $\omega \rightarrow \infty$, c'est-à-dire $\omega = \frac{kc}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$
- $\omega \xrightarrow{\omega < \omega_T} \omega_T$, puisque, de manière générale, $\epsilon_s > \epsilon_\infty$.

$\xrightarrow{2} k \rightarrow 0$ pour:

- $\omega \rightarrow 0$, c'est-à-dire $\omega = \frac{kc}{\sqrt{\epsilon_s}}$
- $\omega \rightarrow \omega_L$ ($\epsilon(\omega_L) = 0$).

Les courbes de dispersions ont donc l'allure suivantes:

On peut distinguer trois cas:



$\xrightarrow{1} k$ grand : le mode $\frac{ck}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$ ne fait

intervenir que les déplacements électroniques, et il s'agit de la propagation lumineuse, et le mode ω_T les déplacements atomiques, qui sont donc des phonons.

$\xrightarrow{2} k$ petit : on a un mode lumineux

$\frac{ck}{\sqrt{\epsilon_s}}$, et un mode phonon optique en ω_L .

$\xrightarrow{3} k$ intermédiaire, typiquement de

l'ordre d'un centième de la PZB : on a un couplage entre les phonons et la lumière, appelé couplage phonon – polariton.

Pour mieux caractériser ces considérations, on peut dire que:

- en mode lumière, il n'y a pas de déplacement d'atomes, puisque le champ électrique correspond exactement à celui donné par les équations de Maxwell
- en mode phonon, les équations de Maxwell donnent un champ magnétique nul, c'est-à-dire que le champ électrique est uniquement dû aux déplacements des atomes, et il n'y a pas de propagation lumineuse.

IV Détermination expérimentale des relations de dispersion de phonons

IV.1 Remarques préliminaires

De manière générale, pour toute mesure, il faut une sonde qui interagissent avec le milieu. On peut donc ici utiliser:

- des neutrons d'énergie $E = \frac{p^2}{2M}$, avec $M = 1836m_e$.
- Le rayonnement électromagnétique (photons) d'énergie $E = pc = h\nu$.

On veut ici déterminer la variation en énergie des photons sur toute la première zone de Brillouin, et les valeurs typiques sont:

- phonons $E \approx 10^{-3} - 10^{-1} \text{ eV } (\sim k_B T)$.
- Première zone de Brillouin : $k \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$

Les neutrons sont donc la "sonde" la mieux adaptée puisque lorsque leur énergie est de l'ordre de celle des phonons, leur vecteur d'onde est de l'ordre de la première zone de Brillouin.

Par contre, dans le cas des photons, cette coïncidence d'ordre de grandeur ne se produit pas. Si les k sont comparables, on a de bonnes informations sur la structure (ce qui est le cas de la diffraction par RX).

A la base de ces mesures sont la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, qui s'expriment dans ce cas par:

$$(87) \quad E' - E = (\Delta E)_{sonde} = - \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_{\vec{k}, s} \Delta n_{\vec{k}, s}$$

$$(88) \quad \vec{p}' - \vec{p} = (\Delta \vec{p})_{sonde} = - \sum_{\vec{k}, s} \hbar \vec{k} \Delta n_{\vec{k}, s} + \vec{K}, \text{ où } \vec{K} \text{ est un vecteur du réseau réciproque.}$$

Au niveau du vocabulaire:

- la diffusion par les phonons acoustiques s'appelle la *diffusion Brillouin*
- la diffusion par les phonons optiques s'appelle la *diffusion Raman*

IV.2 Cas des neutrons

On peut dans ce cas, compte tenu des ordres de grandeurs mentionnés précédemment, mesurer les deux grandeurs, ce qui signifie en fait que $\Delta E \sim E$ et que $|\Delta \vec{p}| \sim \vec{p}$.

Remarques:

—¹→ si l'état du cristal est inchangé, on trouve que $\Delta \vec{p} = \vec{K} \in R.R.$: on retrouve une relation identique à celle des RX , ce qui explique pourquoi on peut sonder la structure cristalline avec des neutrons.

—²→ si on n'a qu'un seul mode excité, on peut tracer directement la relation de dispersion.

IV.3 Cas des photons

En RX , on n'a que des informations moyennes sur les relations de dispersion, car $\Delta E \ll E$.

En optique, on résout en énergie mais $|\vec{k}| \ll PZB$. On n'observe donc que les processus à $\vec{k} = \vec{0}$. Les photons optiques constituent donc une très bonne sonde pour le voisinage immédiat du centre de la PZB . Cependant, ces manipulations sont très difficiles et très technique en raison du faible signal détecté.

V Quantification des modes de phonons

Nous avons vu au début de ce chapitre les résultats classiques sur les phonons : on a Nl_0d modes de phonons, où rappelons-le, N est le nombre de mailles du cristal, l_0 le nombre d'atomes par maille et d la dimension d'espace du cristal, c'est-à-dire que l'on a Nl_0d oscillateurs harmoniques indépendants.

Par ailleurs, la seule approximation qui a été faite est la forme du potentiel limité au second ordre en le déplacement.

L'étude classique nous avait permis de montrer que le déplacement du $l^{\text{ème}}$ atome de la maille située en \vec{R} dans la direction α s'écrivait $u_{\vec{R},\nu}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_l}} \sum_{\vec{k} \in \text{PZB}} \sum_s q_{\vec{k},s}(t) e_{\vec{k},\nu}^{(s)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ (eq.

24), où les q étaient les coordonnées normales satisfaisant aux équations (21) et (22).

Nous allons maintenant transposer ces résultats en utilisant les relations de commutation entre les diverses variables.

V.1 Expression des coordonnées normales en fonction des coordonnées "naturelles"

Réécrivons la définition des coordonnées généralisées:

$$(89) \quad Q_{\vec{k},\nu} = \sqrt{M_l} \bar{u}_{\vec{k},\nu} = \frac{\sqrt{M_l}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} u_{\vec{R},l,\alpha} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \text{ ce qui implique que:}$$

$$(90) \quad \sum_{\nu} e_{-\vec{k},\nu}^{(s)} Q_{\vec{k},\nu} = \sum_{\vec{R},\nu} \frac{\sqrt{M_l}}{\sqrt{N}} u_{\vec{R},\nu} e_{-\vec{k},\nu}^{(s)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Or, d'après l'équation (16), on a:

$$(91) \quad Q_{\vec{k},\nu} = \sum_{s'} q_{\vec{k},s'} e_{\vec{k},\nu}^{(s')}, \text{ ce qui implique par ailleurs que:}$$

$$(92) \quad \sum_{\nu} e_{-\vec{k},\nu}^{(s)} Q_{\vec{k},\nu} = \sum_{s'} q_{\vec{k},s'} \sum_{\nu} e_{\vec{k},\nu}^{(s')} e_{-\vec{k},\nu}^{(s)} = \sum_{s'} q_{\vec{k},s'} \delta_{s,s'} = q_{\vec{k},s},$$

d'après la condition d'orthonormalisation des $\vec{e}_{\vec{k},s}$.

En égalant alors les équations (92) et (90), on obtient:

$$(93) \quad \boxed{q_{\vec{k},s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},\nu} \sqrt{M_l} u_{\vec{R},\nu} e_{-\vec{k},l,\nu}^{(s)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}}$$

On peut par ailleurs exprimer le moment conjugué des coordonnées normales par:

$$(94) \quad \mathbf{p}_{\vec{k},s} = \frac{\partial L}{\partial q_{\vec{k},s}} = \overset{o}{q}_{-\vec{k},s}, \text{ ce qui implique que:}$$

$$(95) \quad \mathbf{p}_{\vec{k},s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},\nu} \sqrt{M_l} \overset{o}{u}_{\vec{R},\nu} e_{-\vec{k},l,\nu}^{(s)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Or on a bien évidemment $\overset{o}{u}_{\vec{R},\nu} = \frac{p_{\vec{R},\nu}}{M_l}$, ce qui implique que

$$(96) \quad \boxed{\mathbf{p}_{\vec{k},s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},\nu} \frac{1}{\sqrt{M_l}} p_{\vec{R},\nu} e_{\vec{k},\nu}^{(s)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}$$

V.2 Transposition en mécanique quantique ; commutateurs

On a bien évidemment, en transposant les grandeurs classiques en opérateurs quantiques:

$$(97) \quad [u_{\vec{R},\nu}, u_{\vec{R}',\nu'}] = 0$$

$$(98) \quad [p_{\vec{R},\nu}, p_{\vec{R}',\nu'}] = 0$$

$$(99) \quad [u_{\vec{R},\nu}, p_{\vec{R}',\nu'}] = i\hbar \delta_{\vec{R},\vec{R}'} \delta_{\nu,\nu'}$$

Ces relations nous permettent de déduire directement que:

$$(100) \quad [q_{\vec{k},s}, q_{\vec{k}',s'}] = 0$$

$$(101) \quad [\mathbf{p}_{\vec{k},s}, \mathbf{p}_{\vec{k}',s'}] = 0$$

Puisque ces commutateurs, en reprenant leur expression en fonction des opérateurs "naturels", ne font intervenir que des relations de commutation du type (97) ou (98).

On a par ailleurs:

$$(102) \quad [q_{\vec{k},s}, \mathbf{p}_{\vec{k}',s'}] = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R},\nu,\vec{R}',\nu'} \frac{\sqrt{M_I}}{\sqrt{M_{I'}}} [u_{\vec{R},\nu}, p_{\vec{R}',\nu'}] e_{-\vec{k},\nu}^{(s)} e_{\vec{k}',\nu'}^{(s')} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}},$$

ce qui se réécrit, d'après l'équation (99):

$$(103) \quad [q_{\vec{k},s}, \mathbf{p}_{\vec{k}',s'}] = \frac{1}{N} i\hbar \sum_{\nu} e_{-\vec{k},\nu}^{(s)} e_{\vec{k}',\nu}^{(s')} \sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}}$$

Ceci donne, puisque $\sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} = N \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$, et en utilisant la relation d'orthonormalisation des $\vec{e}_{\vec{k}}^{(s)}$:

$$(104) \quad [q_{\vec{k},s}, \mathbf{p}_{\vec{k}',s'}] = i\hbar \delta_{s,s'} \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$$

Les coordonnées normales se comportent donc exactement comme les coordonnées "naturelles", du point de vue des relations de commutation.

V.3 Hamiltonien et solution du problème

L'hamiltonien du problème va s'écrire alors simplement:

$$(105) \quad H = T + \Phi = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} q_{\vec{k},s}^o q_{-\vec{k},s}^o + \omega_{\vec{k},s}^2 q_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s}.$$

Or d'après la relation (94), on a $\mathbf{p}_{\vec{k},s} = q_{-\vec{k},s}$, ce qui implique, en utilisant la relation de commutation (101), que:

$$(106) \quad H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \mathbf{p}_{\vec{k},s} \mathbf{p}_{-\vec{k},s} + \omega_{\vec{k},s}^2 q_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s}$$

Cet hamiltonien est alors bien la somme de $Nl_0 d$ hamiltoniens indépendants, qui seraient des hamiltoniens d'oscillateur harmonique si $q_{\vec{k},s} = q_{-\vec{k},s}$ (ce qui est le cas ici, mais nous continuerons le calcul dans toute sa généralité).

On peut cependant effectuer le même traitement que dans le cas de l'oscillateur harmonique en introduisant les opérateurs:

$$(107) \quad a_{\vec{k},s}^+ = \frac{-i\vec{p}_{\vec{k},s} + \omega_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k},s}}} \text{ et } a_{\vec{k},s}^- = \frac{i\vec{p}_{-\vec{k},s} + \omega_{\vec{k},s} q_{\vec{k},s}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k},s}}}$$

On a alors les relations de commutations suivantes:

$$(108) \quad [a_{\vec{k},s}^-, a_{\vec{k}',s'}^+] = \frac{\{-[\vec{p}_{\vec{k},s}, \vec{p}_{\vec{k}',s'}] + \omega_{\vec{k},s}^2 [q_{\vec{k},s}, q_{\vec{k}',s'}] + i\omega_{\vec{k},s} [\vec{p}_{\vec{k},s}, q_{-\vec{k},s}] + i\omega_{\vec{k},s} [q_{-\vec{k},s}, \vec{p}_{\vec{k},s}]\}}{2\hbar\omega_{\vec{k},s}} = 0$$

De même on tire que:

$$(109) \quad [a_{\vec{k},s}^+, a_{\vec{k}',s'}^+] = 0$$

Enfin on a:

$$(110) \quad [a_{\vec{k},s}^-, a_{\vec{k}',s'}^+] = \frac{i\omega_{\vec{k},s} [\vec{p}_{-\vec{k},s}, q_{\vec{k}',s'}] - i\omega_{\vec{k},s} [q_{\vec{k},s}, \vec{p}_{\vec{k}',s'}]}{2\hbar\omega_{\vec{k},s}} = \frac{-2i}{2\hbar} [q_{\vec{k},s}, \vec{p}_{\vec{k}',s'}] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{s,s'}$$

Si on calcule alors $\hbar\omega_{\vec{k},s} a_{\vec{k},s}^+ a_{\vec{k},s}$, on a:

$$(111) \quad \hbar\omega_{\vec{k},s} a_{\vec{k},s}^+ a_{\vec{k},s} = \frac{1}{2}(\vec{p}_{\vec{k},s} \vec{p}_{-\vec{k},s} + \omega_{\vec{k},s}^2 q_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s}) + \frac{1}{2}(-i\omega_{\vec{k},s} \vec{p}_{\vec{k},s} q_{\vec{k},s} + i\omega_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s} \vec{p}_{-\vec{k},s}),$$

puisque $q_{\vec{k},s}$ et $q_{-\vec{k},s}$ commutent.

Ceci se réécrit en:

$$(112) \quad \hbar\omega_{\vec{k},s} a_{\vec{k},s}^+ a_{\vec{k},s} = h_{\vec{k},s} - \frac{i\omega_{\vec{k},s}}{2}(\vec{p}_{\vec{k},s} q_{\vec{k},s} - q_{\vec{k},s} \vec{p}_{\vec{k},s}) = h_{\vec{k},s} + \frac{i\hbar}{2} \omega_{\vec{k},s},$$

avec $h_{\vec{k},s} = \frac{1}{2}(\vec{p}_{\vec{k},s} \vec{p}_{-\vec{k},s} + \omega_{\vec{k},s}^2 q_{\vec{k},s} q_{-\vec{k},s})$ et $\sum_{\vec{k},s} h_{\vec{k},s} = H$, et ceci parce que $\omega_{\vec{k},s} = \omega_{-\vec{k},s}$ et que

$$\vec{p}_{\vec{k},s} q_{\vec{k},s} - q_{\vec{k},s} \vec{p}_{\vec{k},s} = -[q_{\vec{k},s}, \vec{p}_{\vec{k},s}] = -i\hbar.$$

On en déduit l'expression de H en fonction des opérateurs a et a^+ :

$$(113) \quad H = \sum_{\vec{k},s} \hbar\omega_{\vec{k},s} \left(a_{\vec{k},s}^+ a_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right)$$

On retrouve ici l'expression classique d'un hamiltonien d'oscillateurs harmoniques indépendants, dont on connaît les valeurs propres et les fonctions propres:

$$(114) \quad E_{\{n_{\vec{k},s}\}} = \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\vec{k},s}$$

$$(115) \quad |\{n_{\vec{k},s}\}\rangle = \prod_{\vec{k},s} |n_{\vec{k},s}\rangle$$

Par ailleurs, la théorie de l'oscillateur harmonique montre que:

$$(116) \quad a_{\vec{k},s}^+ |n_{\vec{k},s}\rangle = \sqrt{n_{\vec{k},s} + 1} |n_{\vec{k},s} + 1\rangle \text{ et que } a_{\vec{k},s} |n_{\vec{k},s}\rangle = \sqrt{n_{\vec{k},s}} |n_{\vec{k},s} - 1\rangle,$$

ce qui implique directement que:

$$(117) \quad a_{\vec{k},s}^+ a_{\vec{k},s} |n_{\vec{k},s}\rangle = n_{\vec{k},s} |n_{\vec{k},s}\rangle$$

Ceci montre alors le contenu physique de ces opérateurs: ils représentent respectivement les opérateurs création et annihilation d'une particule dans l'état \vec{k}, s . $n_{\vec{k},s}$ est donc le nombre de phonons présents dans l'état \vec{k}, s (les phonons sont des bosons, comme le montre les relations (116)).

On peut enfin tirer l'expression des coordonnées normales en fonction de ces opérateurs:

$$(118) \quad q_{\vec{k},s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{k},s}}} (a_{-\vec{k},s}^+ + a_{\vec{k},s})$$

$$(119) \quad \mathbf{p}_{\vec{k},s} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k},s}}{2}} (a_{\vec{k},s}^+ - a_{-\vec{k},s})$$