

Annexe A

Décomposition en modes propres.

Le but de cet appendice est de montrer d'un point de vue **classique** comment l'on peut décomposer les vibrations d'un solide en modes propres de vibration. Nous nous restreindrons au cas particulier d'une chaîne linéaire formée d'atomes équidistants, identiques, de masse m . Nous adopterons d'autre part les conditions de bord périodique de Born et von Karman, soit

$$u_n = u_{n+N} \quad n = 1, \dots, N \quad (\text{A.1})$$

où u_n représente le déplacement de l'atome n par rapport à sa position d'équilibre, celle-ci étant donnée par $R_n = na$.

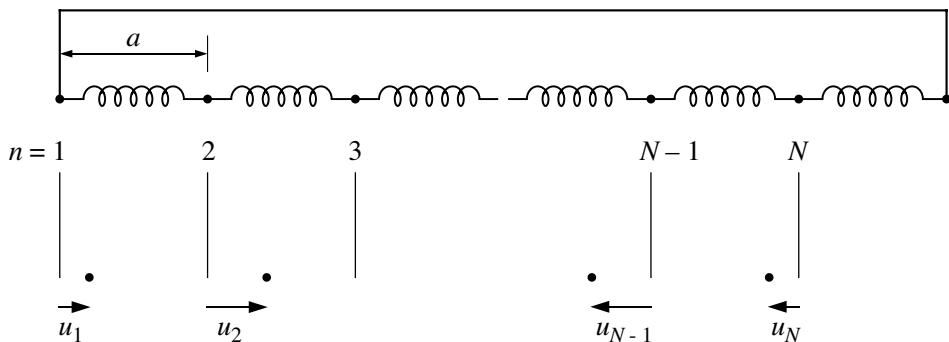


FIGURE A.1 – Chaîne linéaire formée d'atomes équidistants identiques, les atomes 1 et N sont reliés par un ressort de constante C via une barre rigide de masse nulle, telle que $u_{N+1} = u_1$.

La dynamique du système est déterminée par l'hamiltonien

$$\mathcal{H}(p, u) = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + U(u) \quad (\text{A.2})$$

où p_n est la quantité de mouvement de l'atome n et $U(u)$ le **potentiel harmonique d'interaction**, donné par

$$U(u) = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} u_n D_{n,n'} u_{n'} \quad n, n' = 1, \dots, N \quad (\text{A.3})$$

Dans le cas où l'énergie potentielle d'interaction entre les ions est décrite comme une somme d'interactions de paires d'atomes plus proches voisins, $U(u)$ s'écrit (voir Chap. 2)

$$U(u) = \frac{C}{2} \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (\text{A.4})$$

Pour simplifier les notations, nous introduirons dans la suite de cet appendice la notation matricielle, soit

$$u = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_N \end{bmatrix} \quad p = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_N \end{bmatrix} \quad p, u \in \mathbb{R}^N \quad (\text{A.5})$$

L'énergie potentielle d'interaction de la chaîne s'écrit dans cette notation,

$$U(u) = \frac{1}{2} u^t D u \quad (\text{A.6})$$

où D est la matrice dynamique.

Dans le cas de l'énergie $U(u)$ donnée en (A.4), la matrice dynamique s'écrit,

$$D = C \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Les calculs seront conduits de façon à montrer le rôle déterminant joué par la symétrie de translation. D'autre part le formalisme choisi peut se généraliser sans difficulté au cas quantique (voir appendice B).

A.1 Introduction de la matrice de translation

Nous définissons la **matrice de translation** $T(R_j)$ telle que

$$T(R_j)u = u' \quad \text{avec} \quad u'_n = u_{n+j} \quad (\text{A.8})$$

Ainsi

$$T(R_j)T(R_\ell) = T(R_\ell)T(R_j) = T(R_\ell + R_j)$$

ce qui implique avec la notation $T(R_1) = T$,

$$T(R_j) = T^j \quad (\text{A.9})$$

où la matrice T correspond à,

$$T = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & & & \vdots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Elle est telle que (cond. de B.v.K),

$$T^N = \mathbb{I} \quad T^t = T^{-1} \quad (\text{A.11})$$

Les conditions de B.v.K. et la symétrie de translation impliquent que

$$U(Tu) = U(u) ; \quad \forall u \quad (\text{A.12})$$

et dans le cas particulier de l'approximation harmonique,

$$U(Tu) = \frac{1}{2}u^t T^t D T u = \frac{1}{2}u^t D u ; \quad \forall u$$

↑ ↑
 (A.6) (A.12)

soit en tenant compte de (A.11)

$$T^t D T = T^{-1} D T = D$$

On arrive à la conclusion que la matrice dynamique D et la matrice de translation T commutent

$$[D, T] = 0 \quad (\text{A.13})$$

A.2 Recherche des modes propres

L'équation de mouvement des atomes s'obtient à partir des équations de Hamilton, soit

$$\dot{u}_n = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} \quad \dot{p}_n = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_n} \quad (\text{A.14})$$

où \mathcal{H} est donné par (A.2). En notation matricielle on obtient, pour le potentiel harmonique (A.6),

$$\dot{u} = \frac{p}{m} \quad \dot{p} = -Du$$

soit

$$m\ddot{u} = -Du \quad (\text{A.15})$$

Pour trouver les modes propres il faut étendre l'action de D et T de \mathbb{R}^N à \mathbb{C}^N . D'autre part la relation de commutation (A.13) permet de choisir une base orthonormée de \mathbb{C}^N (munie du produit scalaire usuel) formée des valeurs propres de D et T . Nous noterons Q^ν les N vecteurs propres de cette base,

$$Q^\nu = \begin{bmatrix} Q_1^\nu \\ Q_2^\nu \\ \vdots \\ \vdots \\ Q_N^\nu \end{bmatrix} \quad \nu = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{A.16})$$

ainsi que

$$DQ^\nu = d_\nu Q^\nu \quad (\text{A.17})$$

$$TQ^\nu = z_\nu Q^\nu \quad (\text{A.18})$$

où d_ν et z_ν sont les valeurs propres.

Les relations (A.11) impliquent que T est unitaire et que $z_\nu^N = 1$. Ainsi

$$z_\nu = \exp\left(\frac{2i\pi\nu}{N}\right) \quad \nu = 0, \dots, N-1 \quad (\text{A.19})$$

D'autre part, la définition (A.8) de la matrice T et (A.18) impliquent que,

$$z_\nu Q_n^\nu = Q_{n+1}^\nu \quad \rightarrow \quad Q_n^\nu = (z_\nu)^n Q_N^\nu \quad (\text{A.20})$$

On a donc,

$$Q^\nu = \begin{bmatrix} z_\nu \\ z_\nu^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ z_\nu^N \end{bmatrix} Q_N^\nu \quad (\text{A.21})$$

Les relations d'orthonormalisation

$$(Q^\nu)^+ Q^{\nu'} = \delta_{\nu\nu'} \quad (\text{A.21bis})$$

impliquent que

$$Q_N^\nu = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.21bis})$$

de même que la relation de fermeture,

$$\sum_\nu Q^\nu (Q^\nu)^+ = \mathbb{I}. \quad (\text{A.22})$$

Les valeurs propres d_ν de la matrice D sont données par (voir A.17 et A.21),

$$(Q^\nu)^+ D Q^\nu = d_\nu \quad (\text{A.23})$$

D'autre part en tenant compte de A.22 et A.17, on montre (théorème spectral) que,

$$D = \sum_\nu d_\nu Q^\nu (Q^\nu)^+ \quad (\text{A.24})$$

Le déplacement $u_n(t)$ de l'atome n peut être exprimé en fonction des vecteurs de base Q_n^ν ,

$$u_n(t) = \sum_\nu a_\nu(t) Q_n^\nu + \text{c.c.}$$

ou sous forme matricielle

$$u(t) = \sum_\nu a_\nu(t) Q^\nu + \text{c.c.} \quad (\text{A.25})$$

En introduisant A.25 dans l'équation de mouvement A.14, nous pouvons écrire pour chaque indice ν ($\nu = 0, \dots, N - 1$),

$$m\ddot{a}_\nu(t) = -d_\nu a_\nu(t) \quad (\text{A.26})$$

soit

$$a_\nu(t) = a_\nu \exp(-i\omega_\nu t) \quad (\text{A.27})$$

où

$$\omega_\nu = \sqrt{d_\nu/m}$$

Finalement en remplaçant Q_n^ν par son expression A.21 et en introduisant le vecteur d'onde k_ν ,

$$k_\nu = \frac{2\pi\nu}{a \cdot N} \quad \nu = 0, \dots, N-1 \quad (\text{A.28})$$

$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\nu a_\nu \exp[i(k_\nu n a - \omega_\nu t)] + \text{c.c} \quad (\text{A.29})$$

Pour l'indice $\nu = 0$ les déplacements $u_n(t)$ de chaque atome sont identiques, le mode $\nu = 0$ correspond donc à un déplacement en bloc de toute la chaîne, ce n'est pas un mode vibratoire du cristal.

La relation (A.29) indique que le déplacement $u_n(t)$ d'un atome n autour de sa position d'équilibre peut être décomposé en la somme de ($N-1$) **modes propres collectifs** s'étendant à l'ensemble du cristal. En d'autres termes les N équations couplées A.15 peuvent être transformées en N équations à variable séparée du type oscillateur harmonique.

Il est intéressant de noter que pour chaque mode propre $\nu \neq 0$,

$$\sum_{n=1}^N u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} a_\nu \exp(-i\omega_\nu t) \sum_{n=1}^N \exp(ik_\nu n a) = 0$$

De même

$$\sum_{n=1}^N p_n(t) = m \sum_{n=1}^N \dot{u}_n(t) = 0$$

ce qui permet de conclure que **la quantité de mouvement associée à chaque mode propre $\nu \neq 0$ est nulle**. Ce résultat reste vérifié à 3 dimensions.

A.3 Application au cas de la chaîne linéaire avec couplage aux plus proches voisins

La décomposition en modes propres est donnée par (A.29) pour autant que l'on connaisse la fréquence ω_ν , soit selon A.27 les valeurs propres d_ν de

la matrice D donnée en A.7. On peut simplifier le calcul de d_ν en remarquant que

$$D = C (2 \mathbb{I} - T - T^{-1}) \quad (\text{A.30})$$

soit

$$\begin{aligned} d_\nu &= C (Q_\nu)^+ (2 \mathbb{I} - T - T^{-1}) Q_\nu \\ &\stackrel{\uparrow}{=} \\ (\text{A.23}) \end{aligned}$$

et avec l'aide de A.21 et A.18

$$d_\nu = C \left(2 - z_\nu - \frac{1}{z_\nu} \right)$$

soit avec $z_\nu = \exp(i k_\nu a)$

$$d_\nu = 2C (1 - \cos k_\nu a) = 4C \sin^2 \left(\frac{k_\nu a}{2} \right)$$

On en tire

$$\omega_\nu = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \left(\frac{k_\nu a}{2} \right) \right| \quad \nu = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{A.31})$$

On retrouve donc de façon plus élégante le résultat donné en (2.28).

A.4 Formalisme hamiltonien

Le but de ce § est de montrer que l'hamiltonien \mathcal{H} donné en (A.2) peut être décomposé en une somme d'hamiltoniens de type oscillateur harmonique. On introduit d'autre part un formalisme qui peut être aisément adapté au cas quantique. Pour cela introduisons

$$p_n(t) = \sum_\nu -im\omega_\nu a_\nu(t) Q_n^\nu + \text{c.c}$$

ou en notation matricielle

$$p(t) = \sum_\nu -im\omega_\nu a_\nu(t) Q^\nu + \text{c.c} \quad (\text{A.32})$$

et définissons p_ν et $u_\nu \in \mathbb{R}$ tels que

$$p_\nu - im\omega_\nu u_\nu = (Q^\nu)^+ (p - im\omega_\nu u). \quad (\text{A.33})$$

Montrons alors que l'expression ci-dessous correspond à $\mathcal{H}(p, u)$

$$\begin{aligned} \sum_\nu \frac{p_\nu^2 + m^2\omega_\nu^2 u_\nu^2}{2m} &= \frac{1}{2m} \sum_\nu (p^+ + im\omega_\nu u^+) Q^\nu (Q^\nu)^+ (p - im\omega_\nu u) \\ &\quad \uparrow \\ &= \frac{1}{2m} p^+ p \sum_\nu Q^\nu (Q^\nu)^+ + \frac{m}{2} u^+ \sum_\nu \omega_\nu^2 Q^\nu (Q^\nu)^+ u \\ &\quad + \frac{i}{2} \left[\sum_\nu \omega_\nu u^+ Q^\nu (Q^\nu)^+ p - \sum_\nu \omega_\nu p^+ Q^\nu (Q^\nu)^+ u \right] \\ &= \frac{p^+ p}{2m} + \frac{m}{2} u^+ \sum_\nu \omega_\nu^2 Q^\nu (Q^\nu)^+ u = \frac{p^+ p}{2m} + \frac{1}{2} u^+ Du = \mathcal{H}(p, u) \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ &\quad (\text{A.22}) \qquad \qquad \qquad (\text{A.24}) \qquad \qquad \qquad (\text{A.6}) \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Pour montrer que les termes mixtes disparaissent on les écrit en utilisant la notation "bra-ket" qui permet de remarquer qu'il s'agit d'une couple de conjugués :

$$\frac{i}{2} \left[\langle u | \tilde{D} | p \rangle - \langle p | \tilde{D} | u \rangle \right]$$

où $\tilde{D} = \sum_\nu \omega_\nu Q^\nu (Q^\nu)^+$.

$|u\rangle$ et $|p\rangle$ sont les vecteurs de l'hamiltonien du système $\mathcal{H}(p, u)$ et donc ils sont réels. Si on montre que la matrice \tilde{D} est aussi réelle, les deux termes mixtes s'annulent.

En écrivant $\tilde{D} = \sum_\nu \omega_\nu |Q^\nu\rangle\langle Q^\nu|$ on peut voir que tous les éléments sont réels :

$$\begin{aligned} \langle Q^\alpha | \tilde{D} | Q^\mu \rangle &= \langle Q^\alpha | \sum_\nu \omega_\nu |Q^\nu\rangle\langle Q^\nu| Q^\mu \rangle = \\ &= \langle Q^\alpha | \sum_\nu \omega_\nu |Q^\nu\rangle\delta^{\nu\mu} = \langle Q^\alpha | \omega_\mu |Q^\mu\rangle = \omega_\mu \delta^{\alpha\mu} \end{aligned}$$

D'autre part

$$\begin{aligned} \dot{p}_\nu - im\omega_\nu \dot{u}_\nu &= (Q^\nu)^+ (\dot{p} - im\omega_\nu \dot{u}) = \\ &= (Q^\nu)^+ (-Du - i\omega_\nu p) = (Q^\nu)^+ (-d_\nu u - i\omega_\nu p) = \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \uparrow \\ (A.15) \qquad \qquad \qquad (A.17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Q^\nu)^+ (-Du) &= (Q^\nu)^+ (-d_\nu u) = -(Q^\nu)^+ \sum_\mu d_\mu (Q^\mu) (Q^\mu)^+ u = \\ &\quad \uparrow \\ &= - \sum_\mu d_\mu \delta^{\mu\nu} (Q^\mu)^+ u = -d_\nu (Q^\nu)^+ u = -(Q^\nu)^+ d_\nu u \\ (A.24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= (Q^\nu)^+ (-m\omega_\nu^2 u - i\omega_\nu p) = -i\omega_\nu (Q^\nu)^+ (p - im\omega_\nu u) \\ &\quad \uparrow \\ (A.27) \qquad \qquad \qquad &= -i\omega_\nu (p_\nu - im\omega_\nu u_\nu) \\ &\quad \uparrow \\ (A.33) \end{aligned}$$

En identifiant les parties réelles et imaginaires,

$$\dot{p}_\nu = -m\omega_\nu^2 u_\nu \quad \text{et} \quad \dot{u}_\nu = \frac{p_\nu}{m} \quad (A.35)$$

Le passage des variables p, u aux variables p_ν, u_ν est une **transformation canonique**. En terme de ces nouvelles variables l'évolution est guidée par un hamiltonien de la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(p, u) &= \sum_\nu H_\nu(p_\nu, u_\nu) \\ &\quad \uparrow \\ (A.34) \qquad \qquad \qquad (A.36) \end{aligned}$$

où

$$H_\nu(p_\nu, u_\nu) = \frac{p_\nu^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega_\nu^2 u_\nu^2 \quad (A.37)$$

Ainsi, du point de vue dynamique, le système se comporte comme $N - 1$ oscillateurs harmoniques découpés (le mode de translation $\nu = 0$ est exclu).

Chaque oscillateur constitue un mode vibratoire collectif du système (voir A.29).

Pour terminer cet appendice, estimons les $a_\nu(t)$ introduits en A.25 et A.32 en fonction de p_ν et u_ν .

$$\begin{aligned} \text{A.25 + A.21 + A.21bis} &\longrightarrow (Q^\nu)^+ u = a_\nu + a_{N-\nu}^* \\ \text{A.32 + A.21 + A.21bis} &\longrightarrow (Q^\nu)^+ p = im\omega_\nu (a_\nu - a_{N-\nu}^*) \end{aligned}$$

Donc

$$a_\nu = \frac{(Q^\nu)^+ (p - im\omega_\nu u)}{-2im\omega_\nu} = \frac{p_\nu - im\omega_\nu u_\nu}{-2im\omega_\nu} \quad (\text{A.38})$$

↑
(A.33)