

Annexe B

Traitement quantique des vibrations du réseau

Le but de cet appendice est de montrer comment l'on peut décrire quantiquement les vibrations du réseau dans le cas où le potentiel est harmonique. Comme à l'appendice A nous traitons le cas d'une chaîne linéaire, formée d'atomes identiques équidistants (base monoatomique). La généralisation à un cristal à 3 dimensions est immédiate et suit les mêmes lignes que dans le cas classique.

Pour faire le passage du cas classique au cas quantique, nous nous appuyons sur le formalisme introduit à l'appendice A, où nous avons montré que l'hamiltonien classique s'écrit (voir A.36 où nous avons remplacé u_ν par q_ν).

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu} \mathcal{H}_{\nu}(p_{\nu}, q_{\nu})$$

où

$$\mathcal{H}_{\nu}(p_{\nu}, q_{\nu}) = \frac{p_{\nu}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_{\nu}^2 q_{\nu}^2 \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\dot{p}_{\nu} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\nu}} \quad \dot{q}_{\nu} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\nu}} \quad (\text{B.2})$$

Par analogie avec le traitement de l'oscillateur quantique à une dimension, nous introduisons l'opérateur q_{ν} (multiplication par q_{ν}) et l'opérateur p_{ν} tel que

$$p_{\nu} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{\nu}} \quad (\text{B.3})$$

L'état du système est caractérisé par la fonction d'onde $\psi(q_1, \dots, q_{N-1})$ à laquelle on associe l'état $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert. Notons ici que l'on a exclu le mode $\nu = 0$ qui correspond à une translation globale du système (voir appendice A).

On a d'autre part les relations de commutation usuelles

$$[q_\nu, p_{\nu'}] = +i\hbar\delta_{\nu\nu'}\mathbb{I} \quad (\text{B.4})$$

B.1 Opérateurs a_n et a_n^+

Dans ce qui suit nous déterminons les états propres et l'énergie des modes vibratoires du cristal en introduisant les opérateurs de création a_ν^+ et d'annihilation a_ν associés à un mode propre ν . Par définition

$$\begin{aligned} a_\nu &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\nu}} (\omega_\nu Q_\nu + iP_\nu) \\ a_\nu^+ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\nu}} (\omega_\nu Q_\nu - iP_\nu) , \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

où nous avons introduit pour simplifier l'écriture

$$Q_\nu = \sqrt{m}q_\nu , \quad P_\nu = \frac{p_\nu}{\sqrt{m}} \quad (\text{B.6})$$

soit

$$\mathcal{H} = \sum_\nu \frac{1}{2} (P_\nu^2 + \omega_\nu^2 Q_\nu^2) . \quad (\text{B.7})$$

On en déduit immédiatement

$$Q_\nu = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\nu}} (a_\nu + a_\nu^+) , \quad P_\nu = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\nu}{2}} (a_\nu^+ - a_\nu) , \quad (\text{B.8})$$

et en remplaçant dans \mathcal{H}_ν

$$\mathcal{H}_\nu = \frac{1}{2}\hbar\omega_\nu (a_\nu^+ a_\nu + a_\nu a_\nu^+) .$$

En partant de la définition B.5 des a_ν et a_ν^+ et de B.4, on montre que

$$[a_\nu, a_{\nu'}] = 0 , \quad [a_\nu^+, a_{\nu'}^+] = 0 , \quad [a_\nu, a_{\nu'}^+] = \delta_{\nu\nu'}\mathbb{I} , \quad (\text{B.9})$$

ce qui permet d'écrire

$$\mathcal{H}_\nu = \hbar\omega_\nu \left(a_\nu^\dagger a_\nu + \frac{1}{2}\mathbb{I} \right) . \quad (\text{B.10})$$

On définit les **opérateurs nombre** N_ν et N , par

$$N_\nu = a_\nu^\dagger a_\nu , \quad N = \sum_\nu N_\nu \quad (\text{B.11})$$

soit

$$\mathcal{H}_\nu = \hbar\omega_\nu \left(N_\nu + \frac{1}{2}\mathbb{I} \right) . \quad (\text{B.12})$$

On vérifie d'autre part que

$$N_\nu a_\nu = a_\nu (N_\nu - 1) , \quad N_\nu a_\nu^\dagger = a_\nu^\dagger (N_\nu + 1) , \quad [N_\nu, N_{\nu'}] = 0 \quad (\text{B.13})$$

B.2 Recherche des états propres et valeurs propres de N_ν

La relation de commutation entre N_ν et $N_{\nu'}$ implique qu'il existe une base orthonormée de vecteurs propres simultanés des N_ν

$$N_\nu |\Omega\rangle = n_\nu |\Omega\rangle \quad (\text{B.14})$$

où

$$|\Omega\rangle = |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle$$

et

$$N|\Omega\rangle = \sum_\nu n_\nu |\Omega\rangle \quad (\text{B.15})$$

Comme N_ν est un opérateur hermitien les valeurs propres n_ν sont réelles, de plus

$$\langle n_1, \dots, n_{\nu'}, \dots | n_1, \dots, n_\nu, \dots \rangle = \delta_{\nu\nu'} \quad (\text{B.16})$$

Notons d'autre part que

$$\begin{aligned} N_\nu a_\nu |\Omega\rangle &= a_\nu (N_\nu - \mathbb{I}) |\Omega\rangle = (n_\nu - 1) a_\nu |\Omega\rangle \\ &\quad \uparrow \\ &\quad (\text{B.13}) \\ N_\nu a_\nu^\dagger |\Omega\rangle &= a_\nu^\dagger (N_\nu + \mathbb{I}) |\Omega\rangle = (n_\nu + 1) a_\nu^\dagger |\Omega\rangle \\ &\quad \uparrow \\ &\quad (\text{B.13}) \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

On en déduit que si $|\Omega\rangle$ est un état propre de N_ν avec la valeur propre n_ν , $a_\nu^+|\Omega\rangle$ est un état propre de N_ν avec la valeur propre $(n_\nu + 1)$.

| valeur propre de N_ν | | état propre de N_ν |
|-----------------------------|-------|---------------------------|
| $n_\nu + 1$ | ————— | $a_\nu^+ \Omega\rangle$ |
| n_ν | ————— | $ \Omega\rangle$ |
| $n_\nu - 1$ | ————— | $a_\nu \Omega\rangle$ |
| $n_\nu - 2$ | ————— | $(a_\nu)^2 \Omega\rangle$ |

D'autre part l'échelle des valeurs propres a une borne inférieure, car

$$\langle\Omega|N_\nu|\Omega\rangle = \langle\Omega|a_\nu^+a_\nu|\Omega\rangle = n_\nu \geq 0$$

Pour conclure, il faut encore justifier la notion d'opérateur de création et d'annihilation, en notant que

$$\begin{aligned} N_\nu |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle &= n_\nu |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle \\ N_\nu a_\nu |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle &= (n_\nu - 1) |n_1, \dots, n_\nu - 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

\uparrow
 (B.17)

On en déduit que

$$a_\nu |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle = c_{n\nu} |n_1, \dots, n_\nu - 1, \dots\rangle \quad (\text{B.19})$$

soit

$$\langle a_\nu \Omega | a_\nu \Omega \rangle = c_{n\nu}^2$$

D'autre part

$$\langle a_\nu \Omega | a_\nu \Omega \rangle = \langle \Omega | a_\nu^+ a_\nu | \Omega \rangle = n_\nu$$

d'où l'on en déduit

$$c_{n\nu} = \sqrt{n_\nu} \quad (\text{B.20})$$

soit

$$a_\nu | \dots, n_\nu, \dots \rangle = \sqrt{n_\nu} | \dots, n_\nu - 1, \dots \rangle \quad (\text{B.21})$$

\uparrow
 (B.19)

de même

$$a_\nu^+ |\dots, n_\nu, \dots\rangle = \sqrt{n_\nu + 1} |\dots, n_\nu + 1, \dots\rangle \quad (\text{B.22})$$

La relation (B.21) implique que n_ν est un entier. En effet si n_ν était non entier, l'on obtiendrait par l'action répétée de a_ν des valeurs n_ν négatives, ce qui est contraire à l'existence d'une borne inférieure ≥ 0 . Par contre, si n_ν est un entier positif, on obtient par l'action de n_ν , un état tel que

$$a_\nu |\dots, n_\nu = 0, \dots\rangle = 0$$

L'état fondamental pour l'ensemble des modes propres ν , noté $|\Omega_0\rangle$ est ainsi tel que

$$|\Omega_0\rangle = |n_1 = 0, \dots, n_\nu = 0, \dots, n_{N-1} = 0\rangle \quad (\text{B.23})$$

soit à l'aide de (B.22)

$$|\Omega\rangle = \prod_\nu \frac{1}{\sqrt{n_\nu!}} (a_\nu^+)^{n_\nu} |\Omega_0\rangle \quad (\text{B.24})$$

B.3 Retour à l'hamiltonien \mathcal{H}

Nous concluons de ce qui précède que $|\Omega\rangle$ est un état propre de

$$\mathcal{H} = \sum_\nu \hbar\omega_\nu \left(N_\nu + \frac{1}{2} \mathbb{I} \right)$$

tel que

$$\mathcal{H}|\Omega\rangle = \sum_\nu \hbar\omega_\nu \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right) |\Omega\rangle$$

Les valeurs propres E de l'hamiltonien \mathcal{H} sont données par

$$\boxed{E = \sum_\nu \hbar\omega_\nu \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right)} \quad \nu = 1, 2, \dots, N-1 \quad (\text{B.25})$$

n_ν est le **nombre d'occupation** du mode propre ν de nombre d'onde k_ν .

Une autre façon d'exprimer la même réalité est de dire que $|\Omega\rangle$ est un état stationnaire ayant n_ν **phonons** de mode ν . Dans cette terminologie, les

relations (B.22) et (B.21) signifient que l'opérateur a_ν^+ crée un phonon dans le mode ν et a_ν annihile un phonon de mode ν .

Dans le cas à 3 dimensions, la relation (B.25) se généralise immédiatement. A l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu,s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}_\nu) \left[a_{\nu,s}^+ a_{\nu,s} + \frac{1}{2} \mathbb{I} \right] \quad (\text{B.26})$$

où $s = 1, 2, 3$ note les directions de polarisation, on associe l'énergie E

$$E = \sum_{\nu,s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}_\nu) \left[n_{\mathbf{k}_\nu,s} + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{B.27})$$

où $n_{\mathbf{k}_\nu,s}$ est le nombre d'occupation du mode \mathbf{k}_ν, s .

B.4 Règles de sélection pour l'interaction particule-phonon

B.4.1 Invariance de l'Hamiltonien d'interaction

Nous avons affirmé au § 6, Chap. 2, que lors de l'interaction entre une particule incidente sur un cristal et les vibrations du cristal (ou phonons), tout se passe comme si une pseudo quantité de mouvement, $\hbar\mathbf{k}$, était conservée modulo un vecteur $\hbar\mathbf{G}$ du réseau réciproque. Le but de ce § est de démontrer ce résultat dans le cas à une dimension, la généralisation à 3 dimensions étant immédiate.

Cette règle de sélection résulte de l'invariance par les translations du réseau de Bravais de l'Hamiltonien d'interaction \mathcal{H}_{int} entre la particule (dont la position est notée x) et les modes vibratoires caractérisés par le déplacement q_n de l'atome n . Dans le cas où l'interaction est décrite par un potentiel,

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_n V(x - a \cdot n - q_n) \quad (\text{B.28})$$

Lorsque $x \rightarrow x - a$ et $q_n \rightarrow q_{n-1}$, il est évident que \mathcal{H}_{int} n'est pas modifié.

L'Hamiltonien associé au système particule – phonons en interaction est donné par

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \mathcal{H}_{ph.} + \mathcal{H}_{int.} \quad (\text{B.29})$$

où le 1^{er} terme est l'énergie cinétique de la particule de quantité de mouvement P , le second terme est l'Hamiltonien associé aux phonons (voir B.1) et le dernier terme décrit l'interaction entre la particule et les phonons. Il agit dans un espace, qui est le produit tensoriel de l'espace associé aux phonons et de l'espace associé à la particule. Les vecteurs de cet espace sont notés

$$|P\rangle \otimes |\Omega\rangle \quad (\text{B.30})$$

où $|\Omega\rangle$ est donné par (B.24).

Du point de vue quantique, le passage de q_n à q_{n-1} est associé à l'opérateur unitaire U_T tel que

$$U_T |\Omega\rangle = |\Omega_T\rangle \quad (\text{B.31})$$

où $|\Omega_T\rangle$ correspond à un état vibratoire tel que,

$$\left. \begin{aligned} \langle \Omega_T | q_n | \Omega_T \rangle &= \langle \Omega | q_{n-1} | \Omega \rangle \\ \langle \Omega_T | p_n | \Omega_T \rangle &= \langle \Omega | p_{n-1} | \Omega \rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.32})$$

De même la translation de la particule de x en $x - a$ est associée à l'opérateur unitaire $\exp(ia\hat{P}/\hbar)$, tel que

$$\exp(-ia\hat{P}/\hbar) \hat{x} \exp(ia\hat{P}/\hbar) = \hat{x} - a \quad (\text{B.33})$$

Une façon de démontrer la relation (B.33) est de remarquer

$$\frac{d}{d\lambda} \left\{ \exp(i\lambda\hat{P}) \hat{x} \exp(-i\lambda\hat{P}) \right\} = \exp(i\lambda\hat{P}) i[\hat{p}, \hat{x}] \exp(-i\lambda\hat{P}) = \hbar \mathbb{I}$$

Par intégration

$$\int_0^\lambda \frac{d}{d\lambda} \left\{ \quad \right\} d\lambda = \left[\left\{ \quad \right\} \right]_0^\lambda = \int_0^\lambda \hbar \mathbb{I} d\lambda = \hbar \lambda$$

soit $\exp(i\lambda\hat{P}) \hat{x} \exp(-i\lambda\hat{P}) = \hat{x} + \hbar \lambda$.

Ce qui démontre (B.33) dans le cas où $\lambda = -a/\hbar$.

L'opérateur conservant l'invariance de \mathcal{H}_{int} est ainsi donné par

$$\mathcal{U}_T = \exp(ia\hat{P}/\hbar) \otimes U_T$$

Il commute avec \mathcal{H}_{int}

$$[\mathcal{U}_T, \mathcal{H}_{int}] = 0 \quad (\text{B.34})$$

B.4.2 Recherche de U_T

Les relations (B.32) impliquent, en tenant compte de (B.31),

$$\begin{aligned} U_T^{-1} q_n U_T &= q_{n-1} \\ U_T^{-1} p_n U_T &= p_{n-1} \end{aligned} \quad \forall_n$$

En tenant compte de la relation (A.38, appendice A), on obtient

$$\begin{aligned} U_T^{-1} a_\nu U_T &= \frac{(Q^\nu)^+ (U_T^{-1} p U_T - im\omega_\nu U_T^{-1} q U_T)}{-2im\omega_\nu} = \\ &= \sum_n \frac{(Q_n^\nu)^+ (p_{n+1} - im\omega_\nu q_{n+1})}{-2im\omega_\nu} = \\ &= \sum_n \frac{(Q_{n-1}^\nu)^+ (p_n - im\omega_\nu q_n)}{-2im\omega_\nu} \end{aligned}$$

En tenant compte de (A.20) et de la définition (A.19) de z_ν , il vient

$$Q_n^\nu = z_\nu Q_{n-1}^\nu \quad \longrightarrow \quad (Q_{n-1}^\nu)^+ = z_\nu (Q_n)^\nu$$

soit

$$U_T^{-1} a_\nu U_T = z_\nu \sum_n \frac{Q_n^\nu (p_n - im\omega_\nu q_n)}{-2im\omega_\nu}$$

et en tenant compte de (A.38)

$$U_T^{-1} a_\nu U_T = z_\nu a_\nu \tag{B.35}$$

La solution de (B.35) est unique, à une phase près, elle est donnée par

$$U_T = \exp \left(ia \sum_\nu k_\nu N_\nu \right) \tag{B.36}$$

où N_ν est l'opérateur nombre donné en (B.11) et k_ν est le vecteur d'onde défini en (A.28)

$$k_\nu = \frac{2\pi\nu}{Na}$$

Pour le prouver, montrons qu'en remplaçant (B.36) par son expression, la relation (B.35) est vérifiée.

Soit

$$A = -ia \sum_{\nu} k_{\nu} N_{\nu} \quad \text{où} \quad N_{\nu} = a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu}$$

$$[A, a_{\mu}] = -iak_{\mu} [a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu}, a_{\mu}] = -iak_{\mu} \underbrace{[a_{\mu}^{\dagger}, a_{\mu}]}_{-1} a_{\mu}$$

On en déduit

$$Aa_{\mu} = a_{\mu} (A + iak_{\mu})$$

De même

$$A^n a_{\mu} = a_{\mu} (A + iak_{\mu})^n$$

et en utilisant le développement en série de l'exponentielle

$$e^A a_{\mu} = a_{\mu} \exp(A + iak_{\mu}) = \exp(+iak_{\mu}) a_{\mu} \underbrace{\exp(A)}_{U_T^{-1}}$$

où en introduisant U_T

$$U_T^{-1} a_{\mu} = \exp(+iak_{\mu}) a_{\mu} U_T^{-1}$$

En multipliant à droite par U_T , on a

$$U_T^{-1} a_{\mu} U_T = \underbrace{\exp(iak_{\mu})}_{z_{\mu}} a_{\mu}$$

soit la relation (B.35).

B.4.3 Règles de sélection

La relation de commutation (B.34) implique que l'opérateur \mathcal{U}_T est une constante du mouvement et par conséquent que les valeurs propres de \mathcal{U}_T pour l'état initial du système (avant l'interaction) et l'état final (après interaction) sont conservées. On a,

$$\mathcal{U}_T |\text{initial}\rangle = \exp\left(i \frac{a\hat{P}}{\hbar} + ia \sum_{\nu} k_{\nu} N_{\nu}\right) |\text{initial}\rangle$$

où

$$|\text{initial}\rangle = |P\rangle \otimes |\Omega_{init.}\rangle$$

avec

$$|\Omega_{init.}\rangle = |\{n\}\rangle$$

La valeur propre associée est donc

$$\exp\left(ia\frac{P}{\hbar} + ia\sum_{\nu}k_{\nu}n_{\nu}\right) \quad (\text{B.37})$$

De même pour l'état final, caractérisé par la quantité de mouvement P' et les nombres d'occupation n'_{ν} , la valeur propre est donnée par

$$\exp\left(ia\frac{P'}{\hbar} + ia\sum_{\nu}k_{\nu}n'_{\nu}\right) \quad (\text{B.38})$$

En égalant les valeurs propres, on en déduit

$$\frac{aP}{\hbar} + \sum_{\nu}ak_{\nu}n_{\nu} = \frac{aP'}{\hbar} + \sum_{\nu}ak_{\nu}n'_{\nu} \bmod 2\pi$$

soit

$$\boxed{P + \sum_{\nu}\hbar k_{\nu}n_{\nu} = P' + \sum_{\nu}\hbar k_{\nu}n'_{\nu} \bmod \frac{2\pi\hbar}{a}} \quad (\text{B.39})$$

C'est la règle de sélection pour l'interaction particule – phonon. On remarque que l'introduction du vecteur $G = 2\pi/a$ est reliée au fait que les valeurs propres sont en fait les exponentielles données en (B.37) et (B.38).

Cette relation se généralise à 3 dimensions,

$$\mathbf{P} + \sum_{\nu,s}\hbar\mathbf{k}_{\nu}n_{\nu,s} = \mathbf{P}' + \sum_{\nu,s}\hbar\mathbf{k}_{\nu}n'_{\nu,s} + \hbar\mathbf{G} \quad (\text{B.40})$$

qui est la relation (3.65) introduite au Chapitre 2.

A la règle de sélection (B.40) il faut encore ajouter la règle de sélection qui exprime la conservation de l'énergie, soit

$$\begin{aligned} \frac{P^2}{2m} + \sum_{\nu,s}\hbar\omega_s(\mathbf{k}_{\nu})\left[n_{\nu} + \frac{1}{2}\right] = \\ \frac{P'^2}{2m} + \sum_{\nu,s}\hbar\omega_s(\mathbf{k}_{\nu})\left[n'_{\nu} + \frac{1}{2}\right] \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$