

*Master Sciences de la Matière
École Normale Supérieure de Lyon
Université Claude Bernard Lyon I*

Stage 2011–2012
Dany BEN ALI
M2 Physique

Étude théorique du comportement critique quantique dans les transitions d'ordre de charges

Mots clés : Modèle de Hubbard étendu, champ moyen, approximation de Hartree, ordre de charges, diagramme de phases

Stage effectué sous la direction de :

Arnaud RALKO

Mail : arnaud.ralko@grenoble.cnrs.fr
Tél. : 04.76.88.79.16

Simone FRATINI

Mail : Simone.Fratini@grenoble.cnrs.fr
Tél. : 04.76.88.79.88

Laboratoire d'accueil :

Institut Néel CNRS/UJF UPR2940
25 rue des Martyrs BP 166
38042 Grenoble Cedex 9
Mail : neel.contact@grenoble.cnrs.fr

Table des matières

Résumé/Abstract	4
Remerciements	5
Introduction	6
1 Présentation du système étudié	7
1.1 Structure cristallographique	7
1.1.1 Réseau réel/direct	7
1.1.2 Réseau réciproque et première zone de Brillouin	7
1.2 Présentation du modèle décrivant le composé 1T-TaS ₂	8
1.2.1 Hamiltonien du système	8
1.2.2 Calcul des paramètres de saut	9
1.2.3 Modèle de liaisons fortes	11
2 Diagramme de phases dans le cadre de l'approximation de Hartree	13
2.1 Approximation de champ moyen Hartree	13
2.2 Définition des paramètres d'ordre	14
2.3 Diagramme de phases	15
2.3.1 Tracé du diagramme de phases	15
2.3.2 Limite de faible interaction	16
2.3.3 Limite de forte répulsion coulombienne entre sites plus proches voisins	16
2.3.4 Limite de forte répulsion sur site	17
2.3.5 Quid de la zone intermédiaire et effets de taille	17
3 État fondamental dans la limite de forte répulsion sur site	18
3.1 Dérivation d'un modèle effectif dans la limite $\tilde{U} \rightarrow \infty$	18
3.1.1 Limites de l'approche classique	18
3.1.2 Corrections perturbatives quantiques	19
3.1.3 Hamiltonien effectif	20
3.1.4 État fondamental	22
3.2 Diagonalisation exacte	23
3.3 Rotation de la base des orbitales	24
3.4 Comparaison des résultats obtenus	25
Conclusion	26
Annexes	27
Annexe A — Structure de bandes du composé 1T-TaS ₂	27
Annexe B — Phase 3CO ABC	28
Annexe C — Phase 3CO orbitale C + Stripes AB	29
Annexe D — Phase Zigzag vectical ABC	30
Annexe E — Phase Zigzag vectical AB	31

Annexe F — Phase Zigzag vectical AC	32
Annexe G — Phase Zigzag vectical BC	33

Bibliographie	34
----------------------	-----------

Résumé

La théorie des transitions de phase développée conjointement par Ginzburg et Landau a permis de décrire le comportement de systèmes proches de la température critique T_c séparant deux phases différentes. Cependant, d'autres transitions de phase peuvent être étudiées théoriquement à température nulle en jouant sur des paramètres autres que la température. L'étude de ces transitions de phase, appelés points critiques quantiques, sera au coeur des présents travaux. Le composé étudié, le 1T-TaS₂, présente une phase isolante de Mott induite par un ordre de charges. L'objet de notre étude est de déterminer les mécanismes microscopiques à l'origine de cet ordre de charges, et de définir un modèle permettant de décrire le système. Par ailleurs, une phase exotique appelée *Pinball Liquid* a été prédite dans certains composés organiques bidimensionnels, et nous voulions déterminer si une telle phase pouvait être stabilisée dans ce composé. Nous sommes parvenus à obtenir un diagramme de phases dans le cadre du modèle que nous avons défini. Nous avons en particulier mis en évidence l'existence de trois phases distinctes, avec éventuellement une quatrième phase. Une phase présentant un ordre orbitaire a été stabilisée, et une étude théorique poussée de cette phase a confirmé son existence et son caractère fondamental.

Abstract

Ginzburg-Landau theory of phase transitions permitted to describe successfully the behaviour of systems close to the critical temperature T_c separating two accessible phases of the system. However, non-thermal phase transitions, usually named *quantum critical points*, can be investigated by tuning control parameters that differ from temperature, such as pressure or chemical doping. Studying such phase transitions will be one of the main aims of the present work. We focused our attention on a specific compound, named 1T-TaS₂, which has the particularity to present a Mott insulating phase induced by a charge ordering. We wanted to understand the microscopic processes involved in this charge ordering, and thus define suitable model Hamiltonians that might successfully describe the system. Furthermore, a new exotic phase, denoted as a *Pinball Liquid*, has been predicted in organic salts. We wanted to know whether such phase could be stabilized in the compound we were studying, or not. We were able to plot the phase diagram of the model that has been developed. Three different phases are accessible to the system, maybe even a fourth one that will require further investigations in order to be identified. A phase manifesting an orbital ordering has been stabilized in a specific limit of the phase diagram. Analytical and numerical studies of this phase have confirmed its existence, and the fact that it was also the ground state of this particular limit.

Remerciements

Avant même de commencer à décrire les travaux de recherche que j'ai menés durant ces quelques mois passés à l'Institut Néel, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont rendu ce séjour enrichissant, tant sur le point de vue professionnel que personnel.

Je tiens à remercier Arnaud RALKO et Simone FRATINI, les deux chercheurs qui m'ont encadré durant les quatre mois où j'ai travaillé à l'Institut Néel. J'ai eu l'immense plaisir de travailler aux côtés de ces deux personnes qui sont sympathiques, accueillantes, chaleureuses et qui m'ont permis de profiter de journées de travail très agréables. Ils ont sû faire preuve de beaucoup de patience et de pédagogie dans le but de me présenter le plus clairement possible le projet de recherche dont j'étais en charge, ainsi que les méthodes analytiques et numériques nécessaires pour progresser dans cette étude. Ils sont parvenus à me faire comprendre des concepts clés de la matière condensée que je n'avais jamais totalement maîtrisés. Leur grande expérience professionnelle, ainsi que la complémentarité des approches qu'ils m'ont proposées durant mon stage ont été autant d'atouts me permettant de mener à bien le projet de recherche qui m'avait été confié. Les côtoyer durant ces quelques semaines aura été un plaisir intellectuel et professionnel, mais bien au-delà de ça, une très belle rencontre humaine.

Je souhaiterais ensuite remercier mes camarades stagiaires, en particulier Karim Ferhat, et Bamba Gueye. Nous partagions un *open space*, ce qui nous a permis de faire connaissance au fur et à mesure des semaines passées ensemble. Il régnait une atmosphère très amicale dans notre bureau, et nos journées de travail étaient ponctuées par de régulières pauses café qui nous permettaient de passer de bons moments. Ce fût un plaisir de les côtoyer dans le cadre du travail, mais aussi en dehors lors de nos diverses sorties ensemble.

Je souhaiterais enfin remercier toutes les autres personnes que j'ai eu l'occasion de rencontrer à l'Institut Néel pour la bonne humeur régnant au sein du polygone scientifique de Grenoble.

Introduction

Les systèmes électroniques de faible dimensionnalité (1D et 2D) font actuellement l'objet d'intenses recherches dans le domaine de la matière condensée, car les corrélations électroniques qui existent dans ces systèmes peuvent fortement en modifier les propriétés. L'apparition d'un état supraconducteur, d'un état présentant un ordre magnétique et/ou un ordre de charges sont autant de manifestations possibles des effets coopératifs engendrés par ces corrélations électroniques. Il est par ailleurs possible de sonder expérimentalement ces différentes phases en jouant sur certains paramètres. On peut ainsi mettre en évidence des transitions de phase classiques en jouant sur la température. Il est aussi possible de modifier d'autres paramètres de contrôle, tels que la pression mécanique, la pression chimique, l'application d'un champ magnétique, ou encore le dopage chimique, afin de mettre en évidence d'autres transitions de phase, communément dénommées points critiques quantiques (température nulle).

Les points critiques quantiques dans les matériaux magnétiques ont été très fortement investigués au cours des dernières années, mais relativement peu de recherches ont été menées sur les matériaux présentant des ordres de charges. Nous nous sommes donc intéressés à des systèmes présentant un ordre de charges, mais sans nous préoccuper des aspects magnétiques. Les dichalcogénures de métaux de transition sont des composés de la forme MX_2 où M est un métal de transition (Ta, Ti, Nb, ...) et X est un chalcogène (Se, S, ...). Cette famille a retenu notre attention car ses composés présentent de multiples ordres de charges, et nous focaliserons notre attention sur le composé 1T-TaS₂. Par ailleurs, les composés de cette famille possèdent un réseau de géométrie triangulaire, qui a longtemps été étudié pour ses propriétés de frustration géométrique. La compétition entre la frustration géométrique et les fortes corrélations électroniques seront donc au coeur de l'étude des transitions de phase quantiques apparaissant dans ces systèmes à ordre de charges.

Ce stage avait pour but d'étudier théoriquement les propriétés électroniques du dichalcogénure 1T-TaS₂, dont la particularité est que la mise en ordre des charges induit une phase isolante de Mott, ce qui indique la présence d'interactions coulombiennes fortes. Il s'agissait, dans un premier temps, de déterminer les mécanismes microscopiques à l'origine d'ordres de charges, en définissant un Hamiltonien contenant les différents mécanismes entrant en compétition (modèle de Hubbard étendu). Nous avons, dans un second temps, pour objectif de déterminer le diagramme de phases de ce modèle, ainsi que des paramètres d'ordre permettant de repérer les transitions de phase quantiques. Nous souhaitions en particulier mettre en évidence l'apparition éventuelle d'une phase présentant un ordre de charges spécifique, la phase "*Pinball Liquid*", déjà prédite dans certains composés organiques bidimensionnels. Cette phase est caractérisée par la présence d'électrons localisés, les *pins*, qui forment un cristal de Wigner, et d'électrons qui "coulent" dans ce cristal de Wigner, les *balls*. Nous voulions aussi explorer la possibilité d'observer un ordre orbitalaire qui apparaîtrait dans les différentes régions du diagramme de phases.

Pour mener ces différentes études, nous avons développé de nombreuses méthodes analytiques et numériques. Concernant ces dernières, nous avons en particulier développé des méthodes décrivant le système dans une approximation de champ moyen (approximation de Hartree), mais aussi des méthodes de diagonalisation exacte pour un petit cluster (4x4 sites), ainsi que des méthodes effectives.

Chapitre 1

Présentation du système étudié

1.1 Structure cristallographique

1.1.1 Réseau réel/direct

Le composé 1T-TaS₂, qui fait partie de la famille des dichalcogénures de métaux de transition, est un composé bidimensionnel. Ses atomes s'ordonnent suivant un réseau régulier, de géométrie triangulaire, dont la distance inter-atomique sera notée "a". Tout couple de noeuds (O, M) du réseau peut être repéré de la façon suivante :

$$\overrightarrow{OM} = j \vec{u}_1 + k \vec{u}_2 \quad (1.1)$$

où $\{j, k\}$ sont des nombres entiers relatifs, et $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2\}$ deux vecteurs de base, définis dans un repère cartésien $\{\vec{u}_x, \vec{u}_y\}$, permettant de paver l'ensemble de l'espace réel.

Le système étant bidimensionnel, deux vecteurs linéairement indépendants forment une base. Cependant, la définition de trois vecteurs au lieu de deux sera bien plus commode comme nous le verrons ultérieurement. Nous adopterons la convention de notation suivante pour ces trois vecteurs.

$$\vec{u}_1 = a \{1, 0\} \quad \vec{u}_2 = a \left\{ \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right\} \quad \vec{u}_3 = \vec{u}_2 - \vec{u}_1 = a \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right\}$$

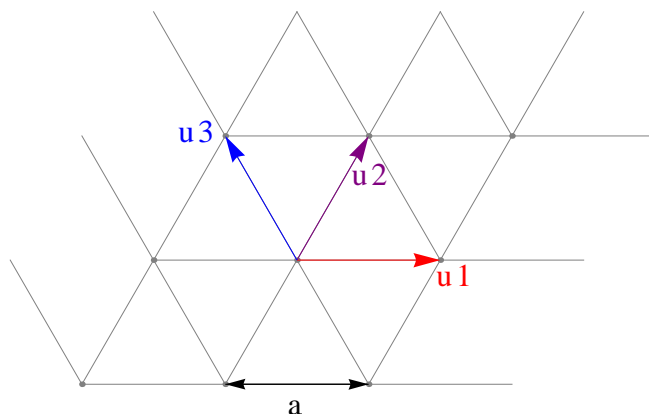


FIG. 1.1 – Schéma représentant les vecteurs de base $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$ sur le réseau triangulaire.

1.1.2 Réseau réciproque et première zone de Brillouin

Formellement, il est possible de définir un ensemble de vecteurs $\{\vec{k}_1, \vec{k}_2\}$, qui définiront une base de l'espace réciproque. Ces deux vecteurs de base s'expriment mathématiquement de la façon suivante :

$$\vec{u}_i \cdot \vec{k}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.2)$$

Ce qui peut se réécrire sous la forme :

$$\vec{k}_1 = 2\pi \frac{\vec{u}_2 \wedge \vec{u}_3}{\vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \wedge \vec{u}_3)} \quad \vec{k}_2 = 2\pi \frac{\vec{u}_3 \wedge \vec{u}_1}{\vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \wedge \vec{u}_3)} \quad (1.3)$$

On repère alors la position d'un point du réseau réciproque de la même façon que pour l'espace réel, c'est-à-dire :

$$\vec{OM} = h \vec{k}_1 + k \vec{k}_2 \quad (1.4)$$

où $\{h, k\}$ sont des nombres entiers relatifs, appelés communément "*indices de Miller*".

Dans le cas du réseau triangulaire, avec la base de vecteurs $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2\}$ de l'espace réel définie comme précédemment, nous obtenons les deux vecteurs de base du réseau réciproque, qui s'écrivent sous la forme :

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a} \left\{ 1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right\} \quad \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a} \left\{ 0, \frac{2}{\sqrt{3}} \right\} \quad (1.5)$$

Dans toute la suite de ce rapport, nous poserons par commodité $a = 1$. Tout comme il existe une maille primitive du réseau réel, il existe une maille primitive dans l'espace réciproque, qui est appelée "*Première Zone de Brillouin*", et qui n'est autre que la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Le détail de la construction de la zone de Brillouin est présenté en référence [5]. Ci-joint un schéma présentant la zone de Brillouin, ainsi que la disposition de nombreux points dits de "*haute symétrie*".

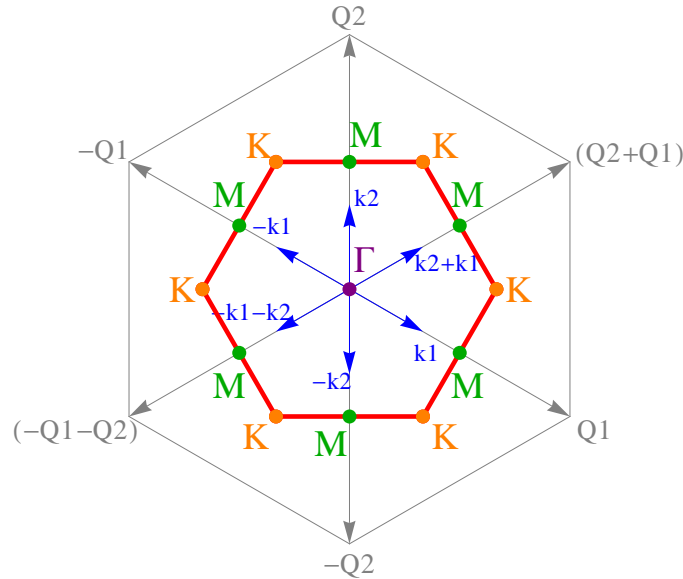


FIG. 1.2 – Schéma représentant la Première Zone de Brillouin (en rouge), ainsi que les points de haute symétrie (Γ , M , K), les vecteurs de base (\vec{k}_1, \vec{k}_2) , et le réseau réciproque délimité par les vecteurs (\vec{Q}_1, \vec{Q}_2) .

1.2 Présentation du modèle décrivant le composé 1T-TaS₂

1.2.1 Hamiltonien du système

Afin de comprendre les propriétés des électrons dans le composé, nous allons décrire le système par un modèle de liaisons fortes prenant en compte les interactions coulombiennes, à savoir le modèle de Hubbard, que nous allons étendre en considérant un certain nombre de paramètres dans le but de décrire au mieux le système. Le Tantale est un métal de transition, dont les électrons de valence occupent la sous-couche 5d, c'est-à-dire correspondant à une projection du moment cinétique $l = 2$.

Il y a donc 5 valeurs du moment magnétique de spin $m = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$ accessibles aux électrons, ce qui correspond à 5 orbitales de type "d", communément dénommées " d_{xy} ", " $d_{x^2-y^2}$ ", " d_{z^2} ", " d_{yz} " et " d_{xz} ". En nous référant aux travaux menés par Rossnagel et Smith [1], nous ne garderons dans notre modèle que 3 orbitales sur les 5 possibles, à savoir les orbitales " d_{xy} ", " $d_{x^2-y^2}$ ", " d_{z^2} ", car ce sont celles qui ont la plus basse énergie. Par commodité, nous appellerons dans la suite orbitale "A" l'orbitale " d_{xy} ", orbitale "B" l'orbitale " $d_{x^2-y^2}$ " et orbitale "C" l'orbitale " d_{z^2} ".

Le modèle de Hubbard fait intervenir la partie cinétique des électrons, écrite en termes de sauts entre sites plus proches voisins. Les différents sauts sont caractérisés par une intégrale de saut, usuellement notée "t", qui traduit physiquement le recouvrement des orbitales entre le site à partir duquel saute l'électron, et le site vers lequel il saute (aussi interprété comme la probabilité de sauter d'un site vers un site voisin). En considérant un système où chaque site peut être occupé sur 3 orbitales différentes, nous n'aurons non plus un seul coefficient de saut "t", mais 27 différents. En effet, le recouvrement entre les orbitales va clairement dépendre à la fois de l'orbitale occupée sur le site de départ (3 possibilités) et de l'orbitale sur laquelle va sauter l'électron (3 possibilités). Cela fait donc 9 termes de saut différents. Par ailleurs, la géométrie triangulaire du réseau va modifier le recouvrement des différentes orbitales, selon que l'électron saute dans la direction donnée par \vec{u}_1 , \vec{u}_2 ou \vec{u}_3 . Cela fait donc $3 \times 9 = 27$ façons différentes pour les orbitales de se recouvrir, ce qui nous fait autant de paramètres de saut à considérer. Nous noterons ces paramètres de saut " $t_{ij}^{\alpha\beta}$ ", les indices latins repérant les sites impliqués dans le processus de saut (et précisant donc dans quelle direction définie par les vecteurs \vec{u}_1 , \vec{u}_2 ou \vec{u}_3 se font les sauts), et les exposants grecs repérant les orbitales impliquées dans les processus de saut. La partie cinétique du Hamiltonien sera ainsi complètement définie. Ne nous intéressant pas au spin des électrons, nous nous placerons dans la limite "*spinless*" du modèle de Hubbard, c'est-à-dire pour $U \rightarrow \infty$. Nous n'ajouterons pas, dans la suite de ce rapport, ce terme traitant du spin dans l'expression du Hamiltonien. Nous incluons un terme de répulsion "intra-site, extra-orbitales", c'est-à-dire une répulsion entre électrons qui occupent deux orbitales différentes d'un même site, caractérisé par une énergie \tilde{U} . Nous ajouterons dans notre modèle les répulsions coulombiennes entre sites plus proches voisins, caractérisées par une énergie V. Les énergies des orbitales ne seront pas considérées, car leur absence permet de conserver la richesse du problème, tout en simplifiant ce dernier.

Le Hamiltonien du système s'écrit alors dans le formalisme de la seconde quantification :

$$\hat{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} \left(c_i^{\alpha\dagger} c_j^\beta + c_j^{\beta\dagger} c_i^\alpha \right) + V \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} n_i^\alpha n_j^\beta + \tilde{U} \sum_i \sum_{\alpha < \beta} n_i^\alpha n_i^\beta \quad (1.6)$$

où l'on a défini :

- c_i^α l'opérateur de destruction d'un électron sur le site i et sur l'orbitale α
- $c_i^{\alpha\dagger}$ l'opérateur de création d'un électron sur le site i et sur l'orbitale α
- $n_i^\alpha = c_i^{\alpha\dagger} c_i^\alpha$ est l'occupation (nombre d'électron) sur l'orbitale α du site i
- $t_{ij}^{\alpha\beta}$ sont les paramètres de saut entre les sites i et j et entre les orbitales α et β , déterminés de telle sorte que la structure de bandes obtenue par des méthodes de calculs ab initio puisse être reproduite
- V désigne la force de la répulsion coulombienne entre électrons de sites voisins
- \tilde{U} désigne la force de répulsion entre électrons occupant un même site
- \langle, \rangle désigne une sommation sur les sites plus proches voisins

1.2.2 Calcul des paramètres de saut

Afin de décrire au mieux le système, nous avons pris en compte 3 orbitales de type d, et il en résulte qu'un seul paramètre de saut ne permet plus de décrire la partie cinétique du système. Il convient donc de définir précisément la façon de déterminer les 27 intégrales de saut $t_{ij}^{\alpha\beta}$. En nous référant à la table déterminée par Slater et Koster [2], nous sommes en mesure de déterminer les valeurs numériques des intégrales de saut, qui s'expriment analytiquement sous la forme :

$$\begin{aligned}
t^{xy,xy} &\equiv t^{a,a} = 3l^2m^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - 4l^2m^2] (dd\pi) + (n^2 + l^2m^2)(dd\delta) \\
t^{xy,x^2-y^2} &\equiv t^{a,b} = \frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2 - l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\delta) \\
t^{xy,z^2} &\equiv t^{a,c} = \sqrt{3}lm \left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right] (dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{\sqrt{3}}{2}lm(1 + n^2)(dd\delta) \\
t^{x^2-y^2,x^2-y^2} &\equiv t^{b,b} = \frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2] (dd\pi) + \left[n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2 \right] (dd\delta) \\
t^{x^2-y^2,z^2} &\equiv t^{b,c} = \frac{\sqrt{3}}{2}(l^2 - m^2) \left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right] (dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2 - l^2)(dd\pi) + \frac{\sqrt{3}}{4}(1 + n^2)(l^2 - m^2)(dd\delta) \\
t^{z^2,z^2} &\equiv t^{c,c} = \left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right]^2 (dd\sigma) + 3n^2(l^2 + m^2)(dd\pi) + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2(dd\delta)
\end{aligned} \tag{1.7}$$

où les paramètres $\{1, m, n\}$ désignent les distances suivant les trois directions de l'espace $\{x, y, z\}$ séparant les 2 sites voisins entre lesquels se produit le saut, et $\{dd\sigma, dd\pi, dd\delta\}$ sont les valeurs numériques des intégrales de recouvrement des orbitales de Löwdin, et valent respectivement d'après [6] :

$$dd\sigma = +0.05483 Ry \quad dd\pi = -0.01769 Ry \quad dd\delta = -0.00802 Ry \quad Ry = -13,6 eV \tag{1.8}$$

Dans le cas étudié ici, le composé est bidimensionnel, donc aucun processus de saut suivant la direction z ne sera considéré. En conséquence, dans toutes les expressions ci-dessus, la variable "n" est nulle. Par ailleurs, pour des raisons "géométriques", le recouvrement entre une orbitale α et une orbitale β (avec $\alpha, \beta \in \{A, B, C\}$) est le même que le recouvrement entre une orbitale β et une orbitale α , il s'en suit que l'on aura toujours des égalités du type $t_{ij}^{\alpha\beta} = t_{ji}^{\beta\alpha}$. Les paramètres de saut prennent alors la forme :

$$\begin{aligned}
t^{xy,xy} &\equiv t^{a,a} = 3l^2m^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - 4l^2m^2] (dd\pi) + l^2m^2(dd\delta) \\
t^{xy,x^2-y^2} &\equiv t^{a,b} = \frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2 - l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\delta) \\
t^{xy,z^2} &\equiv t^{a,c} = -\frac{\sqrt{3}}{2}lm(l^2 + m^2)(dd\sigma) + \frac{\sqrt{3}}{2}lm(dd\delta) \\
t^{x^2-y^2,x^2-y^2} &\equiv t^{b,b} = \frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2] (dd\pi) + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2(dd\delta) \\
t^{x^2-y^2,z^2} &\equiv t^{b,c} = -\frac{\sqrt{3}}{4}(l^4 - m^4)(dd\sigma) + \frac{\sqrt{3}}{4}(l^2 - m^2)(dd\delta) \\
t^{z^2,z^2} &\equiv t^{c,c} = \frac{1}{4}(l^2 + m^2)^2(dd\sigma) + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2(dd\delta)
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Afin de fixer les idées, appliquons ces formules dans le cas du calcul du paramètre de saut $t_{(3)}^{ab}$ entre une orbitale A et une orbitale B, en supposant que l'on saute entre deux sites voisins joints par le vecteur \vec{u}_3 . Dans cette configuration, l et m correspondent respectivement aux composantes suivant x et y du vecteur \vec{u}_3 , c'est-à-dire :

$$l = -\frac{1}{2} \quad et \quad m = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad et \quad n = 0 \tag{1.10}$$

En injectant ces valeurs dans l'équation correspondante, nous obtenons alors :

$$t_{(3)}^{ab} = \frac{3\sqrt{3}}{16}(dd\sigma) - \frac{\sqrt{3}}{4}(dd\pi) + \frac{\sqrt{3}}{16}(dd\delta) \approx -0.334538 eV \tag{1.11}$$

En procédant de façon analogue, on calcule l'ensemble des 27 intégrales de saut qui interviennent dans le modèle que nous avons développé.

1.2.3 Modèle de liaisons fortes

Une première approche des systèmes électroniques consiste généralement à ne considérer que la partie cinétique du Hamiltonien (processus de saut), et à regarder quelles sont alors les énergies accessibles aux électrons. Si l'on restreint le Hamiltonien à sa partie cinétique (limite $V \rightarrow 0$ et $\tilde{U} \rightarrow 0$), celui-ci se réécrit :

$$\hat{H} = - \sum_{\langle \vec{r}_i, \vec{r}_j \rangle} \sum_{\alpha, \beta} t_{\vec{r}_i \vec{r}_j}^{\alpha\beta} \left(c_{\vec{r}_i}^{\alpha\dagger} c_{\vec{r}_j}^{\beta} + c_{\vec{r}_j}^{\beta\dagger} c_{\vec{r}_i}^{\alpha} \right) \quad (1.12)$$

Nous pouvons immédiatement faire deux remarques sur ce Hamiltonien. Premièrement, il conserve le nombre total d'électrons, car les couples d'opérateurs " $c_i^{\alpha\dagger} c_i^{\beta}$ " changent les positions des électrons, mais en aucun cas leur nombre. Deuxièmement, si l'on écrit la matrice représentant le Hamiltonien dans la base des états $\{c^{\alpha\dagger} | 0 \rangle\}$, celle-ci sera non diagonale avec des éléments diagonaux nuls, car l'opérateur Hamiltonien \hat{H} relie des états $c^{\beta\dagger} | 0 \rangle$ à des états $c^{\alpha\dagger} | 0 \rangle$.

Nous allons donc dans un premier temps effectuer une approche de type "*liaisons fortes*" pour déterminer les propriétés cinétiques du système. Nous supposons que l'extension spatiale des orbitales atomiques est plus petite que la distance inter-atomique typique "a", mais de sorte que les processus de sauts puissent se produire avec une probabilité conséquente. Les électrons baignent dans le potentiel cristallin périodique engendré par la matrice d'ions. L'approximation des liaisons fortes consiste à décrire les électrons comme étant non plus parfaitement localisés sur un site atomique fixé (situation dans laquelle les processus de sauts seraient inexistantes), mais comme étant délocalisés sur l'ensemble des sites du réseau. Cet état totalement délocalisé est décrit, en appliquant le théorème de Bloch, par une fonction d'onde de la forme :

$$| \vec{k}, \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{r}_i} e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} c_{\vec{r}_i}^{\alpha\dagger} | 0 \rangle \quad (1.13)$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, N_s représente le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} contenus dans la zone de Brillouin, et les \vec{r}_i sont les positions des électrons sur le réseau.

En inversant l'expression ci-dessus, nous introduisons la transformée de Fourier des opérateurs de création et de destruction d'un électron, ce qui permet de passer de l'espace réel à l'espace réciproque. La transformation de Fourier traduit mathématiquement la délocalisation de la fonction d'onde des électrons. On pose alors :

$$c_{\vec{r}_i}^{\alpha\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} c_{\vec{k}}^{\alpha\dagger} \quad \text{et} \quad c_{\vec{r}_i}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{k}'} e^{+i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} c_{\vec{k}'}^{\alpha} \quad (1.14)$$

Dans toute la suite, nous désignerons par $\vec{\delta}_l, l \in \{1, 2, \dots, 6\}$ les 6 plus proches voisins d'un site i donné. Le Hamiltonien présenté au début de cette partie (équation (1.12)) peut s'interpréter de deux façons différentes. Il est soit possible de l'écrire ainsi, auquel cas la sommation sur les plus proches voisins $\langle i, j \rangle$ se fait sur un site i pour lequel on comptera 3 liens (i, j), selon les directions $\vec{\delta}_1 = \vec{u}_1$, $\vec{\delta}_2 = \vec{u}_2$ et $\vec{\delta}_3 = \vec{u}_3$ (3 plus proches voisins), en faisant le processus de saut "aller" $c_i^{\alpha\dagger} c_j^{\beta}$ et le processus de saut "retour" $c_j^{\beta\dagger} c_i^{\alpha}$. On peut aussi réécrire le Hamiltonien sous une seconde forme parfaitement équivalente, en ne considérant que la moitié des processus de sauts, les sauts "aller" par exemple (on pourrait choisir de façon équivalente les processus "retour"), mais en les comptant sur les 6 liens aux plus proches voisins, $\vec{\delta}_1 = \vec{u}_1$, $\vec{\delta}_2 = \vec{u}_2$, $\vec{\delta}_3 = \vec{u}_3$, $\vec{\delta}_4 = -\vec{u}_1$, $\vec{\delta}_5 = -\vec{u}_2$, $\vec{\delta}_6 = -\vec{u}_3$. Nous pouvons donc poser $\vec{r}_j = \vec{r}_i + \vec{\delta}_l$.

On écrira alors le Hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H} = - \sum_{\vec{r}_i} \sum_{\vec{\delta}_l = \vec{\delta}_1}^{\vec{\delta}_6} \sum_{\alpha, \beta} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{\vec{r}_i}^{\alpha\dagger} c_{\vec{r}_i + \vec{\delta}_l}^{\beta} \quad (1.15)$$

En remplaçant les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques par leurs transformées de Fourier respectives, on aboutit à l'expression :

$$\hat{H} = - \sum_{\vec{r}_i} \sum_{\vec{\delta}_l = \vec{\delta}_1}^{\vec{\delta}_6} \sum_{\alpha, \beta} t_{ij}^{\alpha\beta} \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \left[e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{+i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i} e^{+i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_l} c_{\vec{k}}^{\alpha\dagger} c_{\vec{k}'}^{\beta} \right] \quad (1.16)$$

On définit le delta cristallographique :

$$\delta^{(2)}(\vec{k} - \vec{k}') = \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{r}_i} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i} \quad (1.17)$$

Avant de poursuivre le calcul, rappelons que les paramètres de saut dépendent des orbitales du site de départ et du site d'arrivée (indices grecs α et β), mais aussi de la direction des liens (indices i et j). Comme expliqué précédemment, pour les voisins joints par $\vec{\delta}_1$ et $\vec{\delta}_4$, ce seront les paramètres de saut $t_{(d=1)}^{\alpha\beta}$ qui interviendront (direction "1"), pour les voisins joints par $\vec{\delta}_2$ et $\vec{\delta}_5$, ce seront les paramètres de saut $t_{(d=2)}^{\alpha\beta}$ qui interviendront (direction "2"), et pour les voisins joints par $\vec{\delta}_3$ et $\vec{\delta}_6$, ce seront les paramètres de saut $t_{(d=3)}^{\alpha\beta}$ qui interviendront (direction "3").

En injectant ces résultats dans l'expression du Hamiltonien, nous aboutissons à la forme :

$$\hat{H} = - \sum_{\vec{\delta}_l = \vec{\delta}_1}^{\vec{\delta}_6} \sum_{\alpha, \beta} t_{(d_l)}^{\alpha\beta} \sum_{\vec{k}} \left[e^{+i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_l} c_{\vec{k}}^{\alpha\dagger} c_{\vec{k}}^{\beta} \right] \quad (1.18)$$

Nous avons alors :

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\vec{k}} \left\{ t_{(1)}^{\alpha\beta} \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_4} \right] + t_{(2)}^{\alpha\beta} \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_5} \right] + t_{(3)}^{\alpha\beta} \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_6} \right] \right\} c_{\vec{k}}^{\alpha\dagger} c_{\vec{k}}^{\beta} \quad (1.19)$$

En remplaçant les $\vec{\delta}_l$ par leurs expressions en fonction des vecteurs de base définis précédemment, nous obtenons :

$$\hat{H} = - \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha, \beta} \left\{ 2t_{(1)}^{\alpha\beta} \cos(\vec{k} \cdot \vec{u}_1) + 2t_{(2)}^{\alpha\beta} \cos(\vec{k} \cdot \vec{u}_2) + 2t_{(3)}^{\alpha\beta} \cos(\vec{k} \cdot \vec{u}_3) \right\} c_{\vec{k}}^{\alpha\dagger} c_{\vec{k}}^{\beta} \quad (1.20)$$

Le Hamiltonien est donc une matrice de taille 3x3 dans la base des états $\{c_{\vec{k}}^{\gamma\dagger} | 0\rangle, \gamma \in \{\text{orbitale A, orbitale B, orbitale C}\}\}$. Cela implique donc qu'une diagonalisation de la matrice fournira 3 valeurs propres, qui correspondent à l'ensemble des énergies accessibles aux électrons. Ces 3 valeurs propres, obtenues par une diagonalisation numérique, dépendent du vecteur d'onde \vec{k} , et mènent à l'obtention de trois bandes d'énergie $\varepsilon(\vec{k})$. Ces bandes d'énergie sont représentées en annexe A.

Chapitre 2

Diagramme de phases dans le cadre de l'approximation de Hartree

2.1 Approximation de champ moyen Hartree

Le Hamiltonien servant de base au modèle que l'on étudie présente la difficulté de traiter un problème à N corps en interaction. Afin de pouvoir résoudre ce problème, c'est-à-dire déterminer l'énergie ainsi que la configuration de l'état fondamental du système pour des valeurs de \tilde{U} et V fixées, nous avons besoin de simplifier le modèle. La première simplification que l'on puisse faire, et qui permet de conserver la richesse du problème est une approximation de type *champ moyen Hartree*. L'idée sous-jacente de cette approximation est de découpler les N corps, afin de passer d'un problème à N corps en interaction à N problèmes à 1 corps, plongé dans un champ moyen. En nous inspirant des travaux de Kaneko et Ogata [3], l'approximation de Hartree consiste à réécrire le produit $n_i^\alpha n_j^\beta$ sous la forme :

$$n_i^\alpha n_j^\beta \approx n_i^\alpha \langle n_j^\beta \rangle + \langle n_i^\alpha \rangle n_j^\beta - \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_j^\beta \rangle \quad (2.1)$$

Le découplage apparaît clairement lorsque l'on prends la valeur moyenne de $n_i^\alpha n_j^\beta$:

$$\langle n_i^\alpha n_j^\beta \rangle \approx \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_j^\beta \rangle + \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_j^\beta \rangle - \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_j^\beta \rangle = \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_j^\beta \rangle \quad (2.2)$$

La moyenne du produit des n_k^γ est égale au produit des moyennes des n_k^γ . Dans cette approximation, le Hamiltonien se réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\langle \alpha,\beta \rangle} t_{ij}^{\alpha\beta} \left(c_i^{\alpha\dagger} c_j^\beta + c_j^{\beta\dagger} c_i^\alpha \right) + V \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} \left(n_i^\alpha \langle n_j^\beta \rangle + \langle n_i^\alpha \rangle n_j^\beta - \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_j^\beta \rangle \right) \\ & + \tilde{U} \sum_i \sum_{\alpha < \beta} \left(n_i^\alpha \langle n_i^\beta \rangle + \langle n_i^\alpha \rangle n_i^\beta - \langle n_i^\alpha \rangle \langle n_i^\beta \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Le diagramme de phases que nous souhaitons réaliser sera déterminé à l'aide d'un programme en langage C, dont l'algorithme est basé sur l'utilisation de cette approximation de champ moyen Hartree. La procédure suivie par l'algorithme est une auto-cohérence. Nous implémentons les valeurs initiales des $\langle n_k^\gamma \rangle$, et nous pouvons ainsi écrire la matrice représentant le Hamiltonien. Une fois la matrice créée (à des valeurs de V et \tilde{U} fixées), celle-ci est diagonalisée par une routine de diagonalisation, et nous récupérons les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres. La donnée des valeurs propres nous permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental. La configuration électronique est quant à elle déterminée à l'aide des vecteurs propres. L'occupation moyenne $\langle n_k^\gamma \rangle$ sur une orbitale γ du site k est donnée par :

$$\langle n_k^\gamma \rangle = \sum_{p=1}^{N_p} \langle \Psi_p | \hat{n}_k^\gamma | \Psi_p \rangle \quad (2.4)$$

où N_p est le nombre d'électrons dans le système, tel que $N_p = N_s$ avec N_s le nombre de sites du réseau, et les Ψ_p sont les vecteurs propres, qui sont des combinaisons linéaires des vecteurs de base :

$$|\Psi_p\rangle = \sum_{l=1}^{N_s} \sum_{\delta \in \{a,b,c\}} a_{p,l} c_l^{\delta\dagger} |0\rangle \quad \text{où les coefficients } a_{p,l} \text{ sont a priori complexes.} \quad (2.5)$$

Une fois les nouvelles valeurs des occupations moyennes $\langle n_k^\gamma \rangle$ calculées, celles-ci sont réinjectées au début du programme pour recréer le Hamiltonien, qui sera de nouveau diagonalisé, etc... Ce processus de calcul, dit processus auto-cohérent, permet donc d'étudier l'état fondamental du système et d'obtenir en particulier l'énergie fondamentale, ainsi que la configuration électronique de plus basse énergie. La solution obtenue par la méthode de calcul auto-cohérent est très sensible au choix des conditions initiales injectées en entrée du code (c'est-à-dire les $\langle n_k^\gamma \rangle$ fournies au 1^{er} tour de la boucle d'auto-cohérence). Un choix averti des conditions de départ permet donc, outre la détermination des propriétés de l'état fondamental, l'étude de certaines phases métastables.

2.2 Définition des paramètres d'ordre

Nous souhaitons repérer les différentes phases qui apparaîtront dans les différentes limites accessibles au système. Nous pouvons prédire, simplement à partir de l'expression du Hamiltonien (équation (2.3)), 3 phases distinctes possibles. Notons dès à présent que l'étude menée ici a été faite pour un remplissage de *1 électron par site* en moyenne, comme l'impose la stoechiométrie du composé.

Dans la limite de faible interaction, c'est-à-dire pour $t_{ij}^{\alpha\beta} \gg \tilde{U}, V$, toute la physique est gouvernée par les processus de sauts, et nous nous attendons donc à observer une phase métallique, où les électrons sont uniformément répartis sur les sites, et uniformément répartis sur les orbitales. En augmentant progressivement les valeurs de \tilde{U} et V , nous nous attendons à observer des transitions de phase, l'arrangement de type métallique n'étant plus la configuration fondamentale du système.

Dans la limite de très forte interaction sur site, c'est-à-dire pour $\tilde{U} \gg V, t_{ij}^{\alpha\beta}$, la présence de plusieurs électrons sur un même site coûte une énergie $\sim \tilde{U}$ au système, qui aura donc tendance à simplement occuper les sites. Nous ne pouvons cependant rien dire à ce stade sur un hypothétique arrangement spécifique des électrons sur les orbitales (ordre orbitalaire).

Dans la limite de forte répulsion coulombienne entre sites plus proches voisins, c'est-à-dire pour $V \gg \tilde{U}, t_{ij}^{\alpha\beta}$, l'occupation de sites voisins coûte une énergie $\sim V$ au système, qui aura tendance à ne jamais placer d'électrons sur un site voisin d'un site occupé. Cette situation est réalisable grâce à la géométrie du réseau triangulaire. Il est possible de placer 3 électrons, un site sur trois (on dira alors que l'un des sous-réseaux est occupé), ce qui permet de n'avoir aucun plus proche voisin occupé.

Nous souhaitons tracer le diagramme de phases du modèle dans le plan (\tilde{U}, V) , et il est nécessaire pour cela de définir des quantités permettant de repérer les transitions de phase prévues par cette première approche qualitative. Ces quantités, *les paramètres d'ordre*, doivent être définis de sorte que leurs valeurs dans les différentes phases soient bien distinctes, afin de pouvoir clairement identifier les points ou lignes de transition. Nous avons donc défini deux paramètres d'ordre, notés M_a et M_b , qui s'expriment de la façon suivant :

$$M_a = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} n_i^a n_i^b n_i^c \quad M_b = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \left| n_i^a + n_i^b \exp^{+i\frac{\pi}{3}} + n_i^c \exp^{+i\frac{2\pi}{3}} \right| \quad (2.6)$$

où n_i^a, n_i^b, n_i^c sont les occupations moyennes respectivement sur les orbitales A, B et C du site i .

Dans la limite $t_{ij}^{\alpha\beta} \gg \tilde{U}, V$, on prévoit $n_i^a \approx n_i^b \approx n_i^c \approx \frac{1}{3}$, et on a alors :

$$M_a \approx \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \left\{ \frac{1}{3} \right\}^3 = \left\{ \frac{1}{3} \right\}^3 = \frac{1}{27} \quad (2.7)$$

$$M_b \approx \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{3} \left| 1 + \exp^{+i\frac{\pi}{3}} + \exp^{+i\frac{2\pi}{3}} \right| = \frac{1}{3} \left| 1 + \exp^{+i\frac{\pi}{3}} + \exp^{+i\frac{2\pi}{3}} \right| = 0 \quad (2.8)$$

Dans la limite $V \gg \tilde{U}$, $t_{ij}^{\alpha\beta}$, on prévoit $n_i^a \approx n_i^b \approx n_i^c \approx 1$ un site sur trois et on a alors :

$$M_a \approx \frac{1}{N_s} \frac{N_s}{3} = \frac{1}{3} \quad (2.9)$$

$$M_b \approx \frac{1}{N_s} \frac{N_s}{3} \left| 1 + \exp^{+i\frac{\pi}{3}} + \exp^{+i\frac{2\pi}{3}} \right| = \frac{1}{3} \left| 1 + \exp^{+i\frac{\pi}{3}} + \exp^{+i\frac{2\pi}{3}} \right| = 0 \quad (2.10)$$

Dans la limite $\tilde{U} \gg V$, $t_{ij}^{\alpha\beta}$, on prévoit $n_i^\alpha \approx 1, n_i^\beta \approx n_i^\gamma \approx 0$ (l'un des n_i^δ vaut 1 et les autres sont nuls) et on a alors :

$$M_a \approx 0 \quad (2.11)$$

$$M_b \approx \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} |1| = 1 \quad \text{ou} \quad M_b \approx \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \left| \exp^{+i\frac{\pi}{3}} \right| = 1 \quad \text{ou} \quad M_b \approx \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \left| \exp^{+i\frac{2\pi}{3}} \right| = 1 \quad (2.12)$$

En suivant l'évolution des valeurs de ces deux paramètres d'ordre, nous sommes en mesure de déterminer précisément dans quelle phase se trouve le système, et à quels endroits dans le diagramme de phases se produisent les transitions de phase, caractérisées par un brusque changement dans les valeurs des paramètres d'ordre.

2.3 Diagramme de phases

2.3.1 Tracé du diagramme de phases

A l'aide d'un programme écrit en langage C, nous sommes parvenus à tracer un premier diagramme de phases du modèle en fonction des valeurs des paramètres \tilde{U} et V . Pour cela, nous fixions des valeurs de \tilde{U} (resp. V), puis nous balayions les valeurs de V (resp. \tilde{U}) par pas de 0,05. Nous déterminions alors l'énergie et la configuration électronique de plus basse énergie de chaque couple (\tilde{U}, V) grâce à la procédure auto-cohérente décrite précédemment. Les positions des points de transition ont été déterminées en suivant l'évolution des paramètres d'ordre définis dans la section précédente. Après avoir déterminé quelques points de transition, nous avons effectué un fit des données afin d'obtenir les frontières des différents domaines. Ci-dessous est présenté le diagramme de phases obtenu.

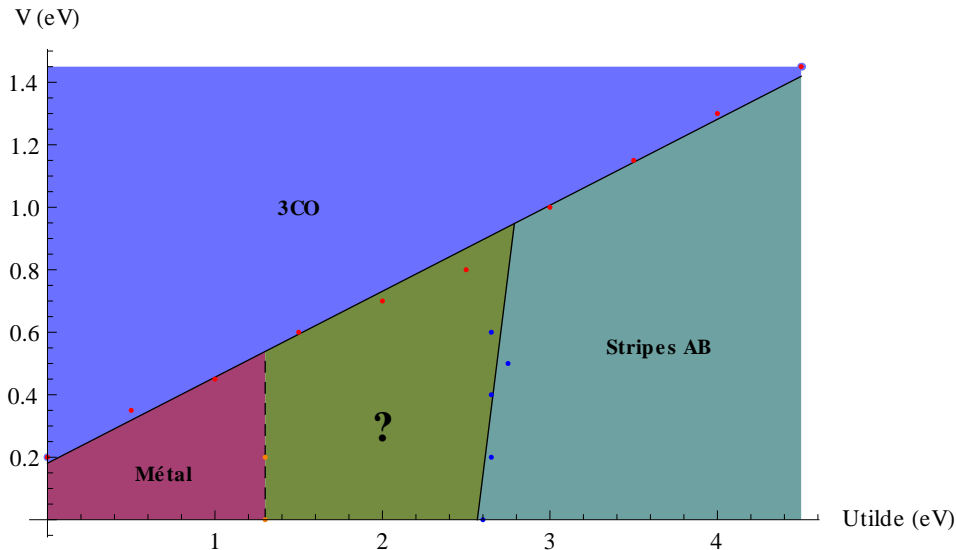


FIG. 2.1 – Diagramme de phases du modèle étudié, déterminé dans le plan (\tilde{U}, V) .

2.3.2 Limite de faible interaction

Dans la limite de faible interaction ($t_{ij}^{\alpha\beta} \gg \tilde{U}, V$), nous retrouvons une situation où les processus de saut sont prépondérants, et nous pouvons donc nous attendre à obtenir une phase de type métallique, comme nous l'avons expliqué précédemment. La phase obtenue à l'aide des simulations numériques est effectivement une phase métallique, dont la configuration électronique est représentée sur le schéma ci-dessous.

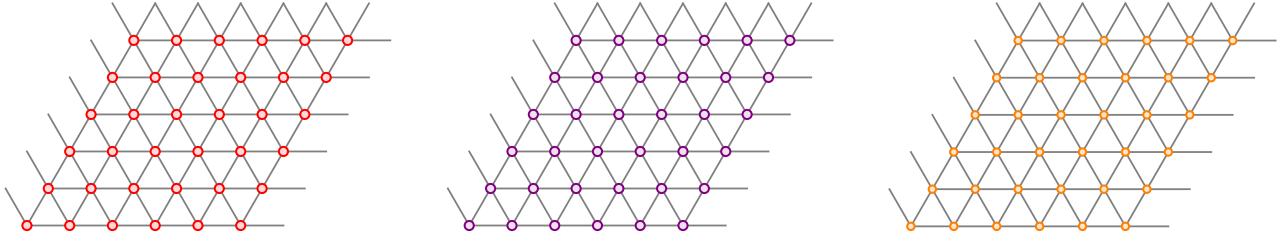


FIG. 2.2 – Schéma représentant la configuration électronique de plus basse énergie dans le domaine "Métal" du diagramme de phases pour un cluster de $6 \times 6 = 36$ sites avec $\tilde{U} = 0$ et $V = 0$. Les disques rouges, violets et oranges représentent respectivement les occupations des orbitales A, B et C, qui valent $n_A = n_B \approx 0,356383$ pour les orbitales A et B et $n_C \approx 0,287235$ pour l'orbitale C.

Les occupations moyennes des orbitales A et B sont parfaitement égales et légèrement supérieures à l'occupation moyenne de l'orbitale C. Si les paramètres de saut $t_{ij}^{\alpha\beta}$ étaient tous parfaitement égaux, et que les orbitales A, B et C étaient parfaitement équivalentes, les occupations moyennes seraient $n_A = n_B = n_C = \frac{1}{3}$. Ici, notre modèle comprend non pas 1, mais 27 paramètres de saut qui ne sont pas identiques. De plus, les résultats obtenus par Rossnagel et Smith [1] montrent que les orbitales A et B sont strictement équivalentes, tandis que l'orbitale C est légèrement plus haute en énergie que les orbitales A et B. Cela nous permet donc de comprendre pourquoi les orbitales A et B sont identiquement occupées dans la limite de faible interaction ($t_{ij}^{\alpha\beta} \gg \tilde{U}, V$) avec une occupation moyenne plus importante que celle de l'orbitale C.

2.3.3 Limite de forte répulsion coulombienne entre sites plus proches voisins

Dans la limite de forte répulsion entre électrons occupant des sites plus proches voisins, c'est-à-dire pour $V \gg \tilde{U}, t_{ij}^{\alpha\beta}$, la phase fondamentale obtenue par simulation numérique est représentée sur le schéma ci-dessous.

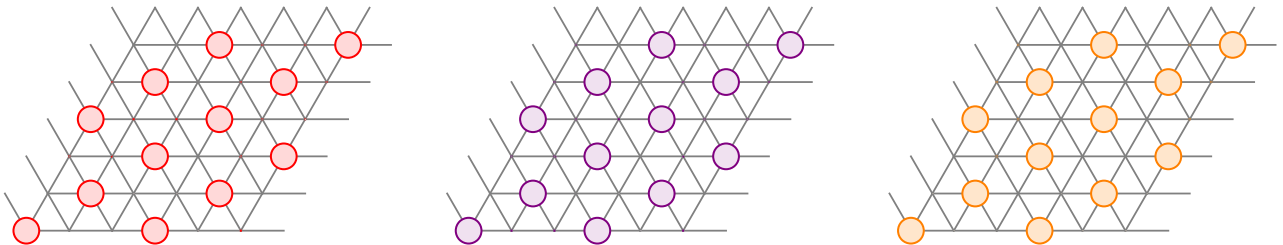


FIG. 2.3 – Schéma représentant la configuration électronique de plus basse énergie dans le domaine "3CO" du diagramme de phases pour un cluster de $6 \times 6 = 36$ sites, avec $\tilde{U} = 0$ et $V = 10,0$. Les disques rouges, violets et oranges représentent respectivement les occupations moyennes des orbitales A, B et C, qui valent $n_A \approx n_B \approx n_C \approx 1,0$ un site sur trois, et $n_A \approx n_B \approx n_C \approx 0,0$ ailleurs.

Avoir des sites plus proches voisins occupés coûte beaucoup d'énergie ($\sim V$) au système. Avec un remplissage moyen de 1 électron par site, et 3 orbitales disponibles, il est possible de peupler triplement un site sur trois (il y a 3 sous-réseaux équivalents possibles), ce qui permet de ne jamais payer le coût $\sim V$ en énergie de l'occupation de sites voisins. Cela permet de comprendre pourquoi cette phase "3CO" est la phase de plus basse énergie du système. La phase obtenue numériquement est donc en parfait accord avec la phase que nous nous attendions à obtenir dans cette limite. A l'inverse de la phase *métallique*, la phase 3CO présente un ordre de charges, car les électrons ne sont pas uniformément répartis sur tous les sites du réseau, mais sont concentrés sur certains sites spécifiques.

2.3.4 Limite de forte répulsion sur site

Dans la limite de forte répulsion sur site, le coût en énergie d'une multiple occupation (double ou triple) d'un site est $\sim \tilde{U}$. Ce coût étant bien trop élevé, les électrons vont donc se répartir sur tous les sites disponibles, avec une occupation moyenne ~ 1.0 sur tous les sites afin de ne jamais payer ce coût en énergie $\sim \tilde{U}$. Il n'est cependant pas possible de prédire à l'aide de notre modèle si un ordre orbitalaire est favorisé ou non dans cette limite. Ci-dessous est présentée la phase de plus basse énergie observée à l'aide des simulations numériques.

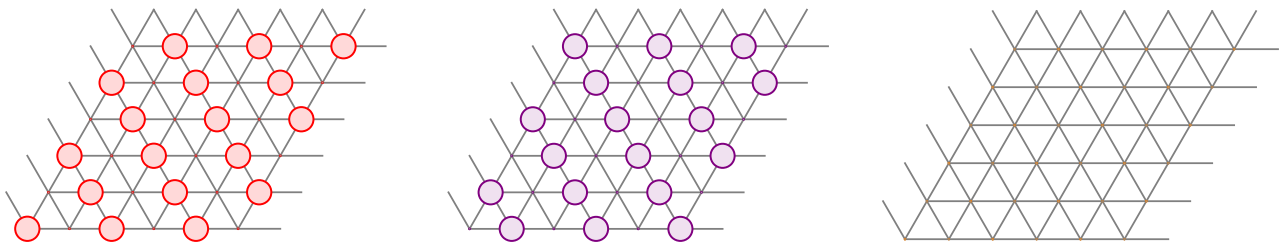


FIG. 2.4 – Schéma représentant la configuration électronique de plus basse énergie dans le domaine "Stripes" du diagramme de phases pour un cluster de $6 \times 6 = 36$ sites, avec $\tilde{U} = 5,0$ et $V = 0,0$. Les disques rouges, violets et oranges représentent respectivement les occupations moyennes des orbitales A, B et C, qui valent $n_A \approx 1,0$ ou $n_B \approx 1,0$ et $n_C \approx 0,0$.

Comme le montre ce schéma, la phase de plus basse énergie observée respecte la condition de simple occupation des sites. Par ailleurs, les électrons sont disposés exclusivement le long de lignes d'orbitales A et B. Cette phase, présentant un ordre orbitalaire de type "stripes AB" permet de minimiser l'énergie du système. De plus, les trois phases de type *stripes AB* orientées suivant les directions \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 ont exactement les mêmes énergies, ce qui est attendu car le système est symétrique par rotation d'un angle multiple de $\pi/3$. Une étude théorique poussée de cette phase sera menée dans le chapitre suivant.

2.3.5 Quid de la zone intermédiaire et effets de taille

Le comportement du système dans les trois limites présentées précédemment est très bien compris, et la modification de la taille du système ($L = 6, 12, 18, \dots$) n'apporte aucune modification aux résultats obtenus. En revanche, dans la zone intermédiaire (repérée sur le diagramme de phases par un symbole "?") où toutes les interactions ont des valeurs proches, typiquement pour $\tilde{U} = 2,0$ et $V = 0,6$, nous n'avons pas été en mesure de déterminer avec précision la phase de plus basse énergie. Nous sommes parvenus, pour les tailles $L = 6$ ($6 \times 6 = 36$ sites) et $L = 12$ ($12 \times 12 = 144$ sites) à déterminer la phase fondamentale, mais cette phase différerait pour ces deux tailles. Étant intéressés par la limite thermodynamique du système, c'est-à-dire pour $L \rightarrow \infty$, nous avons essayé de déterminer la phase de plus basse énergie qui résisterait à l'augmentation de la taille du système. Nous avons cherché cette phase en imposant des contraintes, à savoir paver le réseau à partir d'un bloc de 3 ou 4 sites, mais même sous ces contraintes, la phase fondamentale reste toujours à déterminer.

Chapitre 3

État fondamental dans la limite de forte répulsion sur site

3.1 Dérivation d'un modèle effectif dans la limite $\tilde{U} \rightarrow \infty$

3.1.1 Limites de l'approche classique

Le diagramme de phases présenté dans la partie précédente montre la présence de 3 phases distinctes, avec éventuellement une 4^{ème} phase qui reste à explorer. Dans la limite de forte interaction entre électrons occupant un même site, l'état de plus basse énergie est un état où chaque site est peuplé par 1 électron unique, occupant l'une des trois orbitales. La phase fondamentale prédite classiquement est donc massivement dégénérée, avec exactement 3^{N_s} états de même énergie, où N_s est le nombre de sites du réseau considéré. Nous voulions observer si un ordre orbitalaire pouvait se mettre en place dans les différentes régions du diagramme de phases, et cette limite particulière semble une bonne candidate pour cela. Nous avons postulé l'existence de nombreuses phases présentant un ordre orbitalaire différent, représentées schématiquement en annexes B à G, et qui toutes respectent la condition de simple occupation des sites. Nous avons alors déterminé numériquement, dans le cadre de l'approximation de champ moyen Hartree, l'énergie de ces différentes phases, en fonction de la valeur du paramètre d'interaction \tilde{U} , pour $V = 0,0$. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous.

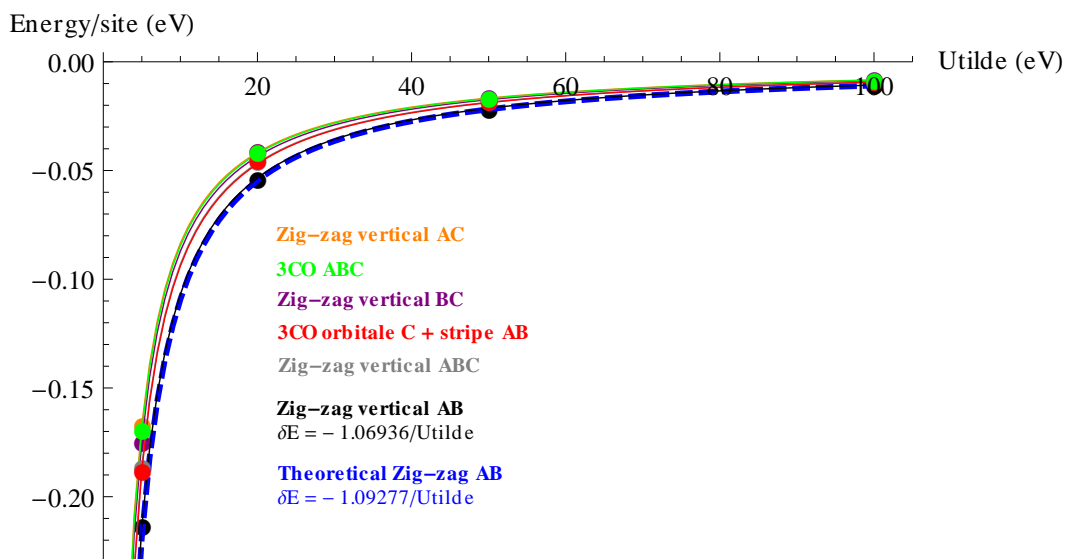


FIG. 3.1 – Énergie de configurations électroniques à 1 électron par site et présentant des ordres orbitaires différents en fonction du paramètre \tilde{U} avec $V = 0,0$ pour un système comportant $24 \times 24 = 576$ sites.

Les différentes phases à 1 électron par site sont strictement équivalentes d'un point de vue *classique*. En particulier, leurs énergies doivent être identiques et indépendantes du paramètre \tilde{U} . En effet, tous les sites étant simplement occupés, le système ne paye jamais le coût en énergie $\sim \tilde{U}$ d'une multiple occupation, et l'énergie du système ne dépend donc pas du paramètre \tilde{U} . Cependant, comme le montrent les courbes présentées figure 3.1, les énergies des différentes phases à 1 électron par site testées ne sont pas égales, et dépendent clairement de la valeur du paramètre \tilde{U} . La dépendance en \tilde{U} , ainsi que les légères différences entre les énergies des différentes phases testées, ne peuvent trouver d'explication que par une approche perturbative quantique, que nous détaillerons dans la sous-partie suivante.

3.1.2 Corrections perturbatives quantiques

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les différences d'énergie entre les différentes phases à 1 électron par site sont d'origine quantique. Plus précisément, les éléments de matrice $t_{ij}^{\alpha\beta}$ de la partie cinétique du Hamiltonien sont tels que $t_{ij}^{\alpha\beta} \ll \tilde{U}$ dans la limite de forte interaction sur site. Les processus de saut apparaissent donc comme une perturbation vis-à-vis de la partie d'interaction sur site. Nous allons donc appliquer la théorie des perturbations à l'ordre 2 (nous montrerons que l'ordre 1 apporte une contribution nulle) afin de déterminer l'état fondamental du système dans la limite de forte interaction sur site.

Avant de débiter les calculs, définissons les notations que nous utiliserons dans la suite de cette partie. Nous définirons la perturbation, c'est-à-dire la partie cinétique du Hamiltonien, de la façon suivante :

$$\hat{H}_{hop} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} \left(c_i^{\alpha\dagger} c_j^{\beta} + c_j^{\beta\dagger} c_i^{\alpha} \right) \quad (3.1)$$

Nous noterons $|\nu\rangle$ et $|\nu'\rangle$ deux états particuliers parmi les 3^{N_s} états fondamentaux dégénérés, et $|\mu\rangle$ l'un des états excités du système. Un état excité est un état où l'on a un électron qui a sauté vers un site déjà occupé. Un exemple d'états $|\nu\rangle$, $|\nu'\rangle$ et $|\mu\rangle$ est donné sur la figure 3.2 de la page suivante. La théorie des perturbations nous donne les expressions des corrections à l'énergie au premier et au second ordre.

Correction à l'ordre 1 dans le cas non dégénéré : $E^{(1)} = \langle \nu | \hat{H}_{hop} | \nu \rangle$

Correction à l'ordre 2 dans le cas non-dégénéré : $E^{(2)} = \sum_{\mu \neq \nu} \frac{\langle \nu | \hat{H}_{hop} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{H}_{hop} | \nu \rangle}{E_\nu - E_\mu}$

Expliquons tout d'abord pourquoi le terme correctif du premier ordre est nul. La perturbation, c'est-à-dire la partie de saut du Hamiltonien, est une matrice qui est non diagonale dans la base des états $\{c^{\alpha\dagger}|0\rangle\}$, avec des éléments diagonaux nuls, comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre de ce rapport. Il s'en suit que le terme correctif du premier ordre, qui correspond à l'un des éléments diagonaux de la matrice, est nul. Il est donc nécessaire de calculer la correction à l'ordre 2 afin d'avoir une contribution non nulle. Nous avons dans un premier temps appliqué la correction à l'ordre 2 dans le cas non-dégénéré. Cependant, nous avons observé que la valeur de l'énergie que nous obtenions était typiquement dix fois plus petite que la valeur obtenue par diagonalisation exacte ou par rotation des orbitales (voir sous-parties suivantes). Nous avons donc appliqué la théorie des perturbations à l'ordre 2 dans le cas dégénéré, comme l'ont fait Castellani, Natoli et Ranninger dans leur article portant sur la phase isolante du composé V_2O_3 [4]. Nous allons ici considérer des processus pour lesquels l'état de départ est un état de type $|\nu\rangle$, et l'état intermédiaire (état excité) est un état de type $|\mu\rangle$. La théorie de perturbation d'ordre 2 dans le cas non-dégénéré définie précédemment fait sauter un électron d'une configuration $|\nu\rangle$ vers un état excité $|\mu\rangle$ puis le processus de saut retour redonne l'état initial $|\nu\rangle$. Afin de considérer une théorie de perturbation à l'ordre 2 prenant en compte la dégénérescence massive de l'état fondamental, nous supposons ici que l'état final n'est plus nécessairement identique à l'état initial $|\nu\rangle$, mais peut être n'importe lequel des états fondamentaux dégénérés $|\nu'\rangle$. Un exemple de tels processus est donné sur la figure 3.2 ci-dessous.

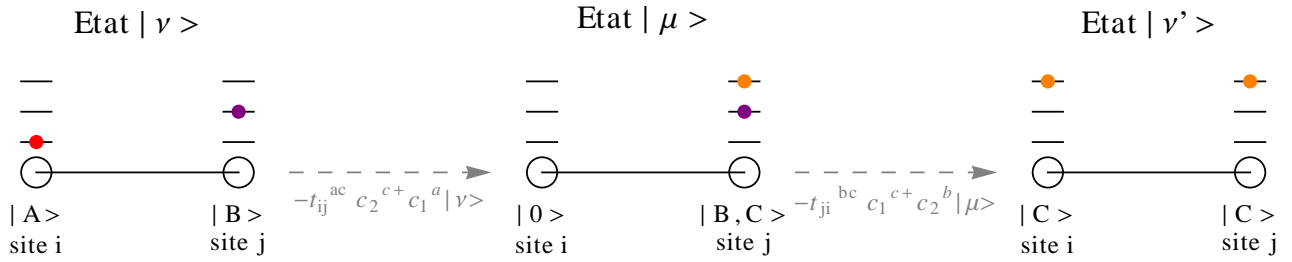


FIG. 3.2 – Exemple de processus $|\nu\rangle \rightarrow |\mu\rangle \rightarrow |\nu'\rangle$. L'état $|\nu\rangle$ est un état avec un électron sur l'orbitale A du site i et un électron sur l'orbitale B du site j. L'état intermédiaire $|\mu\rangle$ après le premier saut est un état avec aucun électron sur le site i et deux électrons occupant les orbitales B et C du site j. L'état final $|\nu'\rangle$ après le saut est un état avec un électron occupant l'orbitale C du site i et un électron occupant l'orbitale C du site j.

Nous définissons alors la correction à l'énergie à l'ordre 2 dans le cas dégénéré :

$$H_{eff}^{\nu,\nu'} = \sum_{\mu \neq \nu, \nu'} \frac{\langle \nu | \hat{H}_{hop} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{H}_{hop} | \nu' \rangle}{E_\nu - E_\mu} \quad (3.2)$$

Par ailleurs, tous les états fondamentaux dégénérés ont la même énergie, c'est-à-dire que l'on a $E_\nu = E_{\nu'}$. L'énergie de l'état excité $|\mu\rangle$ est $E_\mu = E_\nu + \tilde{U} - V$, car l'un des sites est doublement occupé. La différence d'énergie $E_\nu - E_\mu = -\tilde{U} + V$, et on peut donc réécrire :

$$H_{eff}^{\nu,\nu'} = \sum_{\mu \neq \nu, \nu'} - \frac{\langle \nu | \hat{H}_{hop} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{H}_{hop} | \nu' \rangle}{\tilde{U} - V} \quad (3.3)$$

Nous retrouvons à l'aide de cette approche perturbative du second ordre dégénéré le comportement en $-1/(\tilde{U}-V)$ observé pour les différentes phases que nous avons testées. Le numérateur fournit le facteur multiplicatif adéquat, qui va différer selon la configuration de départ $|\nu\rangle$, la configuration intermédiaire $|\mu\rangle$, la configuration finale $|\nu'\rangle$, ainsi que les directions (\vec{u}_1, \vec{u}_2 ou \vec{u}_3) dans lesquelles se produisent les sauts. Cela justifie donc que toutes les phases, qui classiquement sont équivalentes, ne le sont plus dès lors que la correction quantique, apportée par la théorie de perturbation du second ordre, est prise en compte. Nous observons ici un phénomène "*d'ordre par le désordre*", c'est-à-dire une situation où les fluctuations quantiques, qui devraient a priori délocaliser les électrons, vont ici être responsables de l'ordre orbitalaire.

3.1.3 Hamiltonien effectif

Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, toutes les subtilités de la limite de forte répulsion sur site sont appréhendées par la théorie de perturbation. Nous allons donc écrire un Hamiltonien, qui renverra la correction totale en énergie apportée par tous les processus de sauts virtuels entre un état initial $|\nu\rangle$ et les autres états dégénérés $|\nu'\rangle$ reliés par un état excité $|\mu\rangle$. La nature fermionique des électrons va ici prendre une importance capitale, car l'ordre dans lequel seront appliqués les opérateurs de création sur l'état vide $|0\rangle$ pourra faire apparaître ou non un signe négatif. Nous allons donc dans un premier temps fixer ce que l'on appelle la *jauge fermionique*, qui n'est autre que la convention de notation que nous adopterons pour un état donné. Nous choisirons de placer, de gauche à droite, les opérateurs de création du site 1, sur les orbitales A, B et C, suivi des opérateurs de création du site 2, sur les orbitales A, B et C, et ainsi de suite jusqu'au dernier site N_s . Nous pouvons représenter la jauge fermionique sous la forme :

$$|\Psi\rangle = c_1^{a\dagger} c_1^{b\dagger} c_1^{c\dagger} c_2^{a\dagger} c_2^{b\dagger} c_2^{c\dagger} \dots c_{N_s}^{a\dagger} c_{N_s}^{b\dagger} c_{N_s}^{c\dagger} |0\rangle \quad (3.4)$$

Rappelons aussi que les électrons étant des fermions, les opérateurs de création et d'annihilation obéissent à des règles d'anti-commutation :

$$\begin{aligned}
- \{c_i^{\alpha\dagger}, c_j^{\beta\dagger}\} &= c_i^{\alpha\dagger} c_j^{\beta\dagger} + c_j^{\beta\dagger} c_i^{\alpha\dagger} = 0 \\
- \{c_i^\alpha, c_j^\beta\} &= c_i^\alpha c_j^\beta + c_j^\beta c_i^\alpha = 0 \\
- \{c_i^\alpha, c_j^{\beta\dagger}\} &= c_i^\alpha c_j^{\beta\dagger} + c_j^{\beta\dagger} c_i^\alpha = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}
\end{aligned}$$

Afin de définir le Hamiltonien effectif, intéressons nous dans un premier temps à un seul lien, joignant deux sites occupés chacun par 1 électron, l'un sur une orbitale α , l'autre sur une orbitale β , où $\alpha, \beta = \{A, B, C\}$.

Le gain d'énergie apporté par la théorie de perturbation du second ordre se fait via des processus de sauts virtuels, où l'un des électrons saute vers un site voisin, puis l'un des 2 électrons du site désormais doublement occupé retourne sur le site vide. Si l'on suppose le site 1 initialement occupé sur l'orbitale α , et le site 2 initialement occupé sur l'orbitale β , l'application de la jauge fermionique nous contraint à écrire l'état initial sous la forme :

$$| \Psi_{initial} \rangle = c_1^{\alpha\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle \quad (3.5)$$

Considérons un saut du site 1 vers le site 2 (dans la direction \vec{d} , où $\vec{d} = \vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$), nous aurons deux états intermédiaires possibles, car le site 2 étant initialement simplement occupé, il y a 2 orbitales disponibles sur celui-ci pour accueillir l'électron provenant du site 1. Nous appellerons γ (avec $\gamma \neq \beta$) la seconde orbitale occupée sur le site 2. Ce premier processus de saut, de la forme $-t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\gamma\dagger} c_1^\alpha$, fait gagner à l'électron du site 1 une énergie cinétique $-t_{(d)}^{\alpha\gamma}$. L'état intermédiaire obtenu s'écrit sous la forme :

$$| \Psi_{intermédiaire} \rangle = -t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\gamma\dagger} c_1^\alpha c_1^{\alpha\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle = -t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\gamma\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle \quad (3.6)$$

Soit " $\gamma < \beta$ " (par exemple $\gamma = A$ et $\beta = B$), auquel cas la jauge fermionique est respectée, les opérateurs de création $c_2^{\gamma\dagger}$ et $c_2^{\beta\dagger}$ sont rangés dans le bon ordre et l'état intermédiaire s'écrit donc :

$$| \Psi_{intermédiaire} \rangle = -t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\gamma\dagger} c_1^\alpha c_1^{\alpha\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle = -t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\gamma\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle \quad (3.7)$$

Soit " $\gamma > \beta$ " (par exemple $\gamma = B$ et $\beta = A$), auquel cas il faudra faire anti-commuter les opérateurs $c_2^{\gamma\dagger}$ et $c_2^{\beta\dagger}$ afin de respecter l'ordre imposé par la jauge fermionique pour ranger les opérateurs, ce qui change le signe de l'état intermédiaire (3.6), qui se réécrit alors :

$$| \Psi_{intermédiaire} \rangle = -t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\gamma\dagger} c_1^\alpha c_1^{\alpha\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle = +t_{12}^{\alpha\gamma} c_2^{\beta\dagger} c_2^{\gamma\dagger} | 0 \rangle \quad (3.8)$$

A présent, nous devons faire sauter l'un des deux électrons du site 2 vers le site 1 qui est vide. Nous nommerons δ l'orbitale du site 1 vers laquelle saute l'un des deux électrons du site 2. En appliquant le même raisonnement que précédemment pour le premier processus de saut, nous aurons ici différents cas de figure. Si (3.7) est l'état intermédiaire, 6 états finaux sont possibles, selon que l'électron sur l'orbitale β du site 2 ou celui sur l'orbitale γ du site 2 effectue le saut. Il y a alors 3 orbitales d'arrivée possibles. Il faudra une fois de plus appliquer la jauge fermionique sur l'état final pour vérifier que les opérateurs de création sont ordonnés correctement. Nous aurons une situation analogue si (3.8) est l'état intermédiaire considéré. Un exemple d'état final possible en partant de (3.7), et en supposant que l'électron sur l'orbitale γ du site 2 saute vers le site 1 sur l'orbitale δ est donné ci-dessous :

$$| \Psi_{final} \rangle = -t_{21}^{\gamma\delta} c_1^{\delta\dagger} c_2^\gamma (-t_{12}^{\alpha\gamma}) c_2^{\gamma\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle = t_{21}^{\gamma\delta} t_{12}^{\alpha\gamma} c_1^{\delta\dagger} c_2^{\beta\dagger} | 0 \rangle \quad (3.9)$$

En détaillant les calculs de tous les mécanismes de ce type possibles, nous pouvons écrire un Hamiltonien effectif décrivant les sauts de l'orbitale α du site i vers l'orbitale γ du site j , puis du site j (orbitale β ou γ) vers l'orbitale δ du site i sous la forme :

$$\hat{H}_{i,j}^{\alpha,\beta} \underset{\rightarrow}{=} -\frac{1}{\bar{U}} \sum_{\delta} \sum_{\gamma \neq \beta} \left\{ t_{ij}^{\alpha\gamma} t_{ji}^{\gamma\delta} b_i^{\delta\dagger} b_j^\alpha - t_{ij}^{\alpha\gamma} t_{ji}^{\gamma\delta} b_i^{\delta\dagger} b_j^\beta b_j^{\gamma\dagger} b_i^\alpha \right\} \quad (3.10)$$

où les opérateurs b_i^α et $b_i^{\alpha\dagger}$ sont respectivement les opérateurs de destruction et de création d'un boson sur l'orbitale α du site i . L'écriture sous cette forme tient compte de la jauge fermionique, ce qui explique pourquoi nous avons remplacé les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques par leurs équivalents bosoniques.

De même, nous pouvons écrire un Hamiltonien effectif décrivant les sauts de l'orbitale β du site j vers l'orbitale γ du site i , puis du site i (orbitale α ou γ) vers l'orbitale δ du site j sous la forme :

$$\hat{H}_{j,i}^{\beta,\alpha} = -\frac{1}{\tilde{U}} \sum_{\delta} \sum_{\gamma \neq \alpha} \left\{ t_{ji}^{\beta\gamma} t_{ij}^{\gamma\delta} b_j^{\delta\dagger} b_i^{\beta} - t_{ji}^{\beta\gamma} t_{ij}^{\alpha\delta} b_j^{\delta\dagger} b_i^{\alpha} b_i^{\gamma\dagger} b_j^{\beta} \right\} \quad (3.11)$$

Pour obtenir finalement le Hamiltonien effectif décrivant le système dans la limite de forte interaction sur site sous sa forme symétrisée, il faut sommer sur tous les sites i , sur tous les plus proches voisins j , et sur tous les états initiaux possibles (α et β) les parties de saut droite-gauche et gauche-droite.

Le Hamiltonien effectif s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} \left\{ \hat{H}_{i,j}^{\alpha,\beta} + \hat{H}_{j,i}^{\beta,\alpha} \right\} \quad (3.12)$$

3.1.4 État fondamental

Nous avons développé un code de diagonalisation du Hamiltonien effectif dérivé dans la partie précédente. Nous avons supposé que l'espace était entièrement pavé grâce à un petit cluster de 4 sites. D'après les résultats préliminaires obtenus lors du tracé du diagramme de phases, ainsi que du suivi des énergies de différentes phases en fonction du paramètre \tilde{U} , nous avons remarqué qu'une phase de type "stripes AB" semblait être la phase fondamentale. Un cluster de 4 sites possède les symétries nécessaires pour paver entièrement l'espace, en répartissant les électrons suivant une phase "stripes" si c'est effectivement la phase fondamentale, ce qui justifie que nous nous soyons intéressés à cette taille spécifique de cluster. Le Hamiltonien effectif, qui dans la base des états $\{c_i^{\alpha\dagger} c_j^{\beta\dagger} | 0 \rangle\}$ est une matrice 9x9 admet un spectre de valeurs propres tel que l'énergie du niveau fondamental, en prenant $\tilde{U} = 1000$ est :

$$E_{fondamental}(\tilde{U} = 1000) \approx -0,00175257 \text{ eV} \quad (3.13)$$

Nous pouvons donc en conclure que l'énergie de l'état fondamental se met sous la forme :

$$E_{fondamental}(\tilde{U}, V) \approx -\frac{1,75257}{\tilde{U} - V} \text{ eV} \quad (3.14)$$

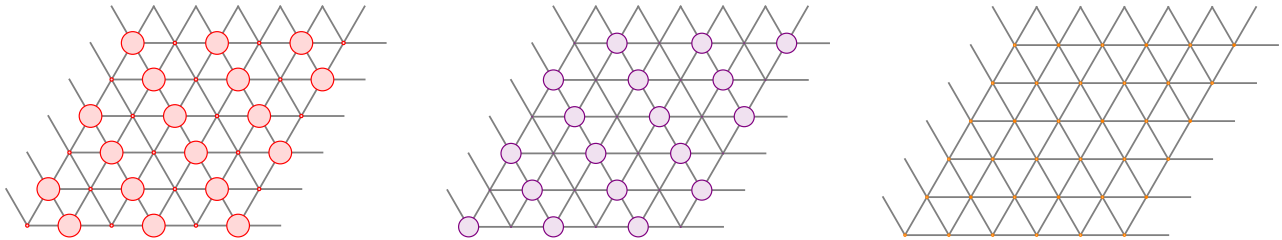


FIG. 3.3 – Représentation de l'état fondamental obtenu par le modèle effectif sur un réseau de taille $6 \times 6 = 36$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Les disques rouges et violets correspondent à des occupations $n_A = n_B \approx 1,0$ et les disques oranges à une occupation $n_C \approx 0,0$.

Nous observons donc que l'état fondamental obtenu dans la limite de forte interaction sur site n'est pas simplement un état avec uniquement 1 électron par site, mais un état présentant un ordre orbitalaire bien spécifique. Les orbitales de type A et B sont privilégiées, et réparties suivant une configuration de type "stripes AB". Par ailleurs, le système est invariant sous les rotations d'un angle $n\pi/3$ avec n entier, et cette invariance est vérifiée dans cette limite de forte interaction sur site. En effet, l'énergie de cette phase *stripes AB* est inchangée si l'on fait tourner le système d'un angle multiple de $\pi/3$, c'est-à-dire que les phases *stripes AB* orientées suivant les directions données par les vecteurs \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 possèdent strictement la même énergie.

3.2 Diagonalisation exacte

Nous voulions vérifier les résultats obtenus par l'approche effective. Nous avons donc décidé de déterminer exactement l'énergie de l'état fondamental, ainsi que la configuration orbitalaire associée. Pour cela, nous avons développé un code de diagonalisation exacte, sur un petit cluster de 4 sites, avec conditions aux limites périodiques. La difficulté inhérente au développement de codes de diagonalisation exacte est qu'il faut dénombrer exactement tous les états accessibles au système. La représentation matricielle du Hamiltonien dans la base de tous les états devient très rapidement excessivement grande, et il n'est alors plus possible d'effectuer la diagonalisation. Dans notre cas, nous avons un système composé de 4 sites, sur lesquels sont répartis 4 électrons pouvant occuper 3 orbitales. Ci-dessous sont dénombrées les différentes configurations possibles :

- $\{C_1^3\}^4 = 81$ états avec 4x (1 électron sur un site)
- $C_1^4 C_2^3 C_2^3 \{C_1^3\}^2 = 324$ états avec 2 électron sur 1 site et 2x (1 électron sur un site)
- $C_2^4 C_2^3 C_2^3 = 54$ états avec 2x (2 électrons sur un site)
- $C_1^4 C_1^3 C_1^3 = 36$ états avec 3 électrons sur un site et 1 électron sur un site

Il y a donc un total de 495 états accessibles au système, qui vont former la base de l'espace de Hilbert dans laquelle sera représentée la matrice hamiltonienne. Cette taille de matrice reste dans la limite des possibilités numériques de diagonalisation, et nous avons donc à l'aide d'un programme écrit en langage C diagonalisé ce Hamiltonien exact. Ci-dessous l'énergie, ainsi que la phase fondamentale obtenues pour $\tilde{U} = 1000$ et $V = 0,0$ par diagonalisation exacte.

$$E_{\text{fondamental}}(\tilde{U} = 1000) \approx -0,00175657 \text{ eV} \quad (3.15)$$

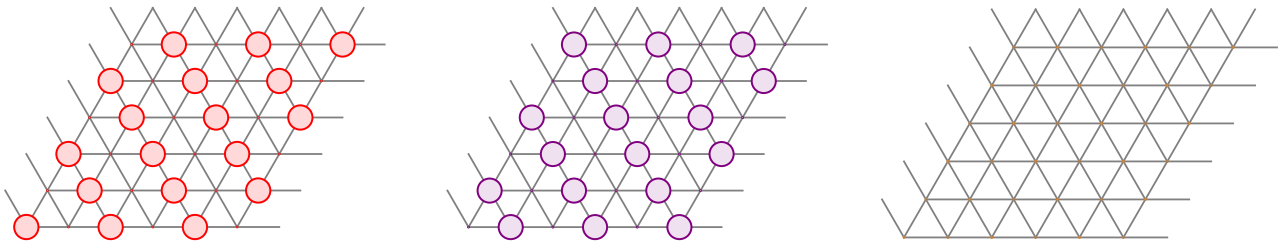


FIG. 3.4 – Schéma représentant la phase fondamentale obtenue par diagonalisation exacte sur un cluster de 4 sites pour $\tilde{U} = 1000$ et $V = 0,0$ pour un réseau de $6 \times 6 = 36$ sites. Les disques rouges, violets et oranges représentent respectivement les occupations moyennes des orbitales A, B et C, qui valent $n_A \approx 1,0$ ou $n_B \approx 1,0$ et $n_C \approx 0,0$.

3.3 Rotation de la base des orbitales

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'ordre *stripes AB* stabilisé dans la limite de forte interaction sur site, nous avons développé une troisième approche. La théorie de perturbation du second ordre explique clairement que les processus de saut sont à l'origine de l'abaissement d'énergie de la phase *stripes AB*. L'idée que nous avons eue est de considérer un cluster de 4 sites, avec un électron sur chaque site. Sachant que les processus de saut entre orbitales allaient fixer l'énergie de la phase, nous avons alors décidé de minimiser le plus possible la correction apportée par la théorie de perturbation, qui est typiquement en $-t^2/\tilde{U}$. Nous ne pouvons agir sur \tilde{U} une fois ce paramètre fixé, mais nous pouvons modifier les recouvrements entre orbitales, représentés par les $t_{ij}^{\alpha\beta}$. Nous avons donc défini sur chaque site un état qui ne serait non plus simplement une orbitale occupée, mais une combinaison linéaire des différentes orbitales. Nous avons par ailleurs autorisé la rotation de la base des orbitales afin de pouvoir optimiser les différents recouvrement d'orbitales qui interviennent dans le calcul perturbatif.

La fonction d'onde décrivant un électron sur le site j s'écrit alors :

$$|\Psi_j\rangle = \cos(\varphi_j)\cos(\theta_j)|A\rangle + \cos(\varphi_j)\sin(\theta_j)|B\rangle + \sin(\varphi_j)|C\rangle \quad (3.16)$$

où φ_j et θ_j sont les deux angles permettant de repérer la rotation des orbitales sur le site j dans un repère cartésien.

Nous avons défini dans un programme Mathematica un cluster de 4 sites, ainsi que les 8 angles nécessaires pour repérer les 4 rotations. Sachant que l'état fondamental dans la limite de forte interaction sur site est une phase de type *stripes AB*, nous avons alors appliqué la théorie de perturbation du second ordre dans le cas particulier de la configuration *stripes AB* afin d'obtenir la correction en énergie apportée par les processus de saut. Pour cela, nous avons déterminé les rotations locales des orbitales (soit les 8 angles $\varphi_1, \theta_1, \varphi_2, \theta_2, \varphi_3, \theta_3, \varphi_4, \theta_4$), qui permettent d'optimiser les recouvrements entre orbitales à l'aide de la maximisation proposée par Mathematica.

Cette approche nous a fourni des résultats intéressants. Premièrement, les angles φ_j et θ_j ne prennent pas n'importe quelle valeur. En effet, la minimisation donne que tous les angles θ_j sont définis à partir d'un angle $\theta_0 = 0,141697$ ou de $-\theta_0$ et d'un multiple de $\pi/3$. De même, tous les angles φ_j sont définis à partir d'un angle $\varphi_0 = 0,298345$ ou de $-\varphi_0$ et d'un multiple de $\pi/3$. Par ailleurs, l'énergie obtenue pour la phase de plus basse énergie lorsque $\tilde{U} = 1000$ et $V = 0$ est :

$$E_{rotation} \approx -0,00136705 \text{ eV} \quad (3.17)$$

La configuration électronique obtenue est quant à elle :

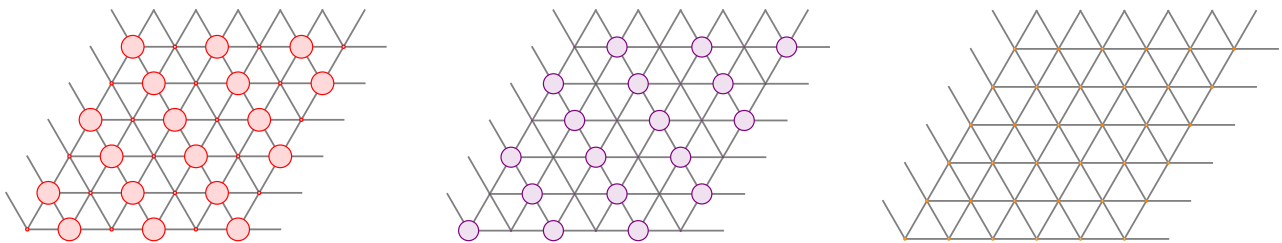


FIG. 3.5 – Représentation de la configuration obtenue par la méthode de rotation locale des orbitales sur un réseau de taille $6 \times 6 = 36$ sites. Les disques rouges, violets et oranges représentent respectivement les occupations moyennes des orbitales A, B et C, qui valent $n_A \approx 1,0$ ou $n_B \approx 1,0$ et $n_C \approx 0,0$.

Nous retrouvons par cette approche les résultats qualitatifs obtenus par les deux méthodes présentées précédemment. Nous comparerons plus en détail les résultats fournis par ces différentes approches dans la section suivante.

3.4 Comparaison des résultats obtenus

Les résultats fournis par la méthode de diagonalisation exacte nous serviront ici de référence pour discuter des résultats obtenus à l'aide des deux autres méthodes. Considérons dans un premier temps les résultats obtenus par la méthode de rotation des orbitales. Si l'on compare l'énergie de la phase fondamentale obtenue par rotation des orbitales à celle obtenue par diagonalisation exacte, nous observons que les valeurs sont clairement du même ordre de grandeur, avec un écart relatif de l'ordre de 20%. Au vu de la simplicité de la méthode employée, obtenir un écart relatif de l'ordre 20% avec la solution exacte est un résultat très satisfaisant. Il est par ailleurs important de noter que la théorie de perturbation du second ordre appliquée dans cette méthode est celle du cas non-dégénéré. Rappelons simplement que la théorie de perturbation non-dégénérée donnait des résultats 10 fois trop petits pour l'approche effective développée dans la sous-partie 3.1.2, et qu'il est possible que la différence observée ici provienne du fait que nous avons appliqué une théorie non-dégénérée au lieu d'une théorie dégénérée. L'approche par rotation de la base des orbitales nous a permis de confirmer les résultats obtenus par diagonalisation exacte, que ce soit pour l'énergie de la phase fondamentale, ou pour la configuration électronique de type *stripes AB* qui semblait être la phase fondamentale dans la limite de forte interaction sur site. Nous sommes aussi parvenus à déterminer des angles privilégiés pour l'orientation des orbitales, résultats que nous n'avions pas obtenus par la méthode de diagonalisation exacte.

Les résultats obtenus par le modèle effectif que nous avons dérivé sont quant à eux particulièrement satisfaisants. Nous sommes tout d'abord parvenus à développer un modèle effectif capturant l'essentiel de la physique impliquée dans la limite de forte interaction sur site en appliquant uniquement une théorie de perturbation au second ordre. Les résultats fournis après détermination du modèle sont extrêmement proches des résultats obtenus par la méthode de diagonalisation exacte. Tout d'abord, l'énergie obtenue par le modèle effectif est identique à l'énergie fournie par diagonalisation exacte à 10^{-5} eV près, ce qui est une excellente précision. De plus, la configuration électronique fondamentale est une fois de plus une phase de type *stripes AB*.

Malgré les difficultés inhérentes aux trois méthodes employées pour déterminer de façon précise la phase fondamentale dans la limite de forte interaction sur site, ces dernières fournissent des résultats qui sont cohérents entre eux. Les énergies déterminées sont toutes du même ordre de grandeur, avec des différences inférieures à 10^{-4} eV. La phase fondamentale déterminée dans les trois cas est bien une phase de type *stripes AB* comme le suggéraient les résultats obtenus lors du tracé du diagramme de phases.

Par ailleurs, le développement d'un modèle effectif fournissant des résultats aussi proches des résultats exacts permet d'étudier la limite de forte interaction sur site pour de grands systèmes. En effet, comme nous l'avons précisé précédemment, la méthode de diagonalisation exacte, qui fournit des résultats exacts, est très limitée par la taille du système étudié. Cela explique en partie pourquoi nous avons mené nos études sur un cluster de 4 sites seulement, car aller au-delà de cette taille nous rapprochait des limites numériques actuelles de diagonalisation. En revanche, le modèle effectif fournit des résultats très proches des résultats exacts, et permet d'étudier des systèmes de très grande tailles, à l'inverse de la méthode de diagonalisation exacte.

Conclusion

L'objet de ce stage était d'étudier théoriquement les propriétés électroniques du dichalcogénure 1T-TaS₂. Nous voulions en particulier étudier les transitions de phase quantiques pouvant avoir lieu, et comprendre les mécanismes microscopiques permettant de stabiliser les différentes phases. Une nouvelle phase exotique, la phase *Pinball Liquid*, a été prédite dans les sels organiques quart-remplis. Nous voulions mettre en évidence l'éventuelle stabilisation de cette phase *Pinball Liquid* dans le composé 1T-TaS₂, ainsi qu'une éventuelle mise en ordre orbitalaire des charges.

Nous sommes parvenus, en étendant le modèle de Hubbard, à décrire analytiquement le système. Cela nous a permis de déterminer le diagramme de phases du modèle. Trois phases distinctes ont été mises en évidence, une phase "*métallique*", une phase "*3CO*" présentant un ordre de charges, et une phase "*stripes AB*" présentant un ordre orbitalaire. Une région du diagramme de phases demeure mystérieuse, car nous n'avons pas été en mesure de déterminer quelle en était la phase fondamentale.

Dans la phase *métallique*, tous les sites sont occupés, toutes les orbitales sont occupées, cette phase ne présente donc ni ordre de charges, ni ordre orbitalaire. En revanche, nous avons démontré que les orbitales A (d_{xy}) et B ($d_{x^2-y^2}$) étaient strictement équivalentes, et privilégiées à l'orbitale C (d_{z^2}). En effet, les occupations moyennes des orbitales A et B sont égales, et légèrement supérieures à l'occupation moyenne de l'orbitale C.

Dans la phase *3CO*, un site sur trois est peuplé par 3 électrons, de sorte qu'un site peuplé soit entouré de sites vides. Cet arrangement spécifique des électrons correspond à un ordre de charges. En revanche, toutes les orbitales étant peuplées exactement par un électron sur les sites occupés, cette phase ne présente pas d'ordre orbitalaire.

Dans la phase *stripes AB*, tous les sites sont occupés par 1 électron, qui est disposé soit sur l'orbitale A, soit sur l'orbitale B, en formant des bandes d'orbitales A et B. Cette phase ne présente donc pas d'ordre de charges, mais présente un ordre orbitalaire. Nous avons mené une étude théorique poussée de cette phase, car notre modèle ne prédisait pas l'apparition d'un ordre orbitalaire. Nous avons donc dérivé deux modèles, un Hamiltonien effectif décrivant le comportement du système dans la limite $\tilde{U} \rightarrow \infty$, et un modèle de rotation locale des orbitales. Une diagonalisation exacte sur un cluster de 4 sites a aussi été effectuée afin de comparer les résultats effectifs aux résultats exacts. Les trois méthodes ainsi développées ont toutes apporté des résultats cohérents entre eux. En particulier, nous avons été en mesure de démontrer que la phase fondamentale dans la limite $\tilde{U} \rightarrow \infty$ est la phase *stripes AB*.

Nous sommes donc parvenus au cours de cette étude à mettre en évidence l'apparition d'ordre de charges et d'ordre orbitalaire. Cependant, une zone du diagramme de phases n'a pas été identifiée clairement. Des recherches complémentaires sur cette phase seront nécessaires pour son identification et sa caractérisation. Une étude de taille finie sera nécessaire pour déterminer précisément les positions des lignes de transition du diagramme de phases dans la limite thermodynamique.

Annexe A — Structure de bandes du composé 1T-TaS₂

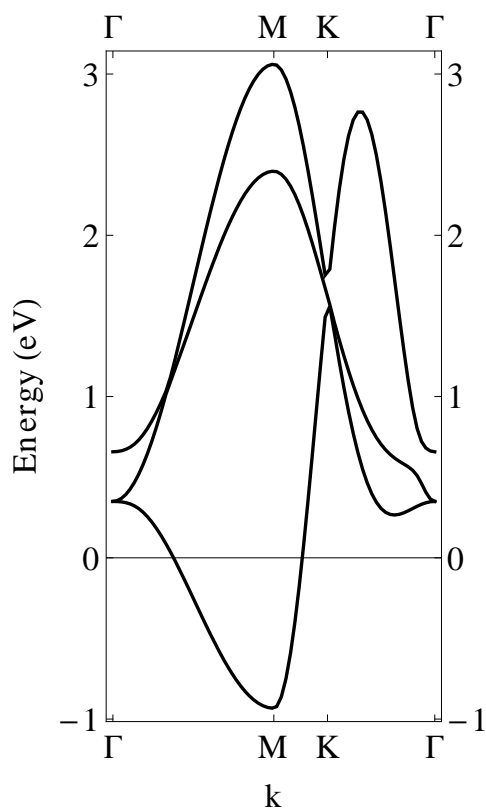


FIG. 6 – Schéma représentant la structure de bandes du composé 1T-TaS₂ le long d'un parcours Γ MK Γ dans la zone de Brillouin.

Annexe B — Phase 3CO ABC

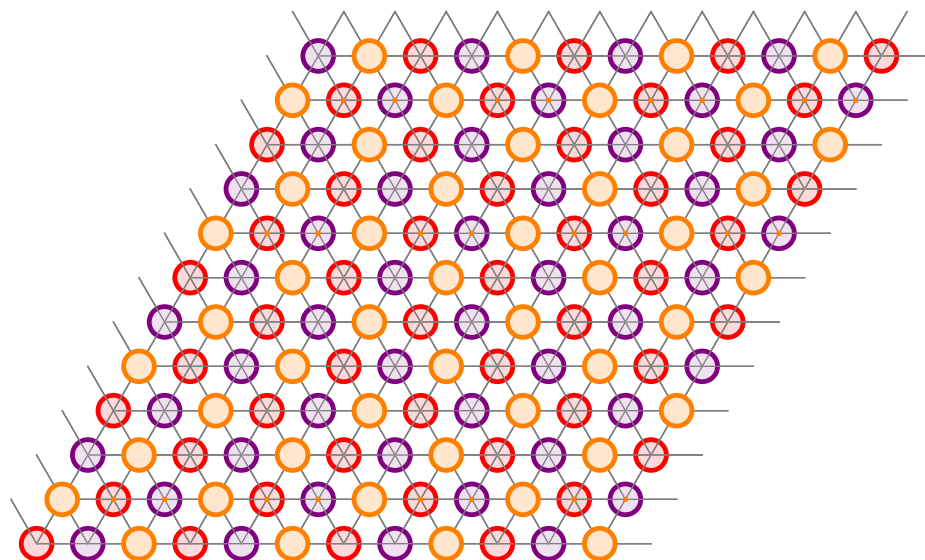


FIG. 7 – Représentation de la configuration "3CO ABC" sur un réseau possédant $12 \times 12 = 144$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Un disque correspond à une occupation de 1 électron.

Annexe C — Phase 3CO orbitale C + Stripes AB

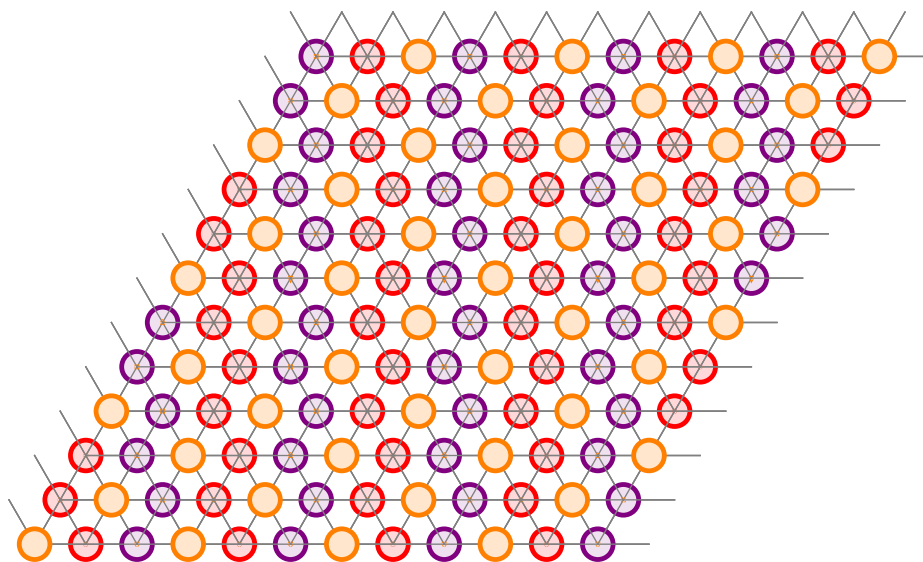


FIG. 8 – Représentation de la configuration "3CO orbitale C + StripesAB" sur un réseau possédant $12 \times 12 = 144$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Un disque correspond à une occupation de 1 électron.

Annexe D — Phase Zigzag vectical ABC

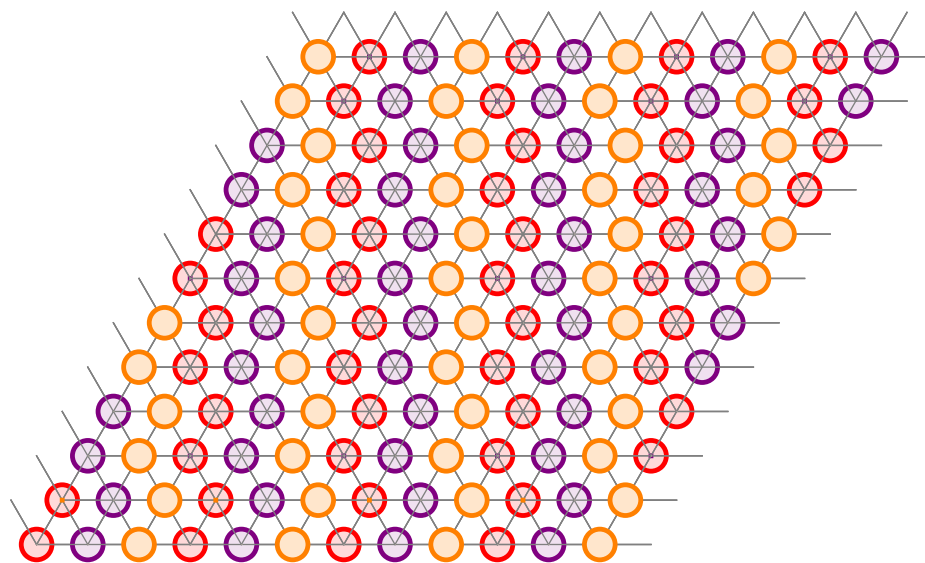


FIG. 9 – Représentation de la configuration "Zigzag vertical ABC" sur un réseau possédant $12 \times 12 = 144$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Un disque correspond à une occupation de 1 électron.

Annexe E — Phase Zigzag vectical AB

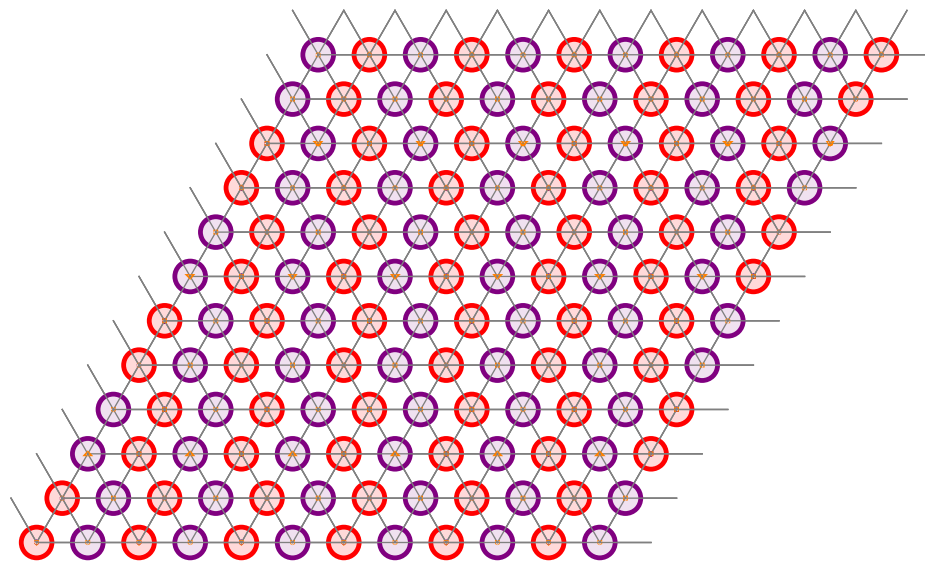


FIG. 10 – Représentation de la configuration "Zigzag vertical AB" sur un réseau possédant $12 \times 12 = 144$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Un disque correspond à une occupation de 1 électron.

Annexe F — Phase Zigzag vectical AC

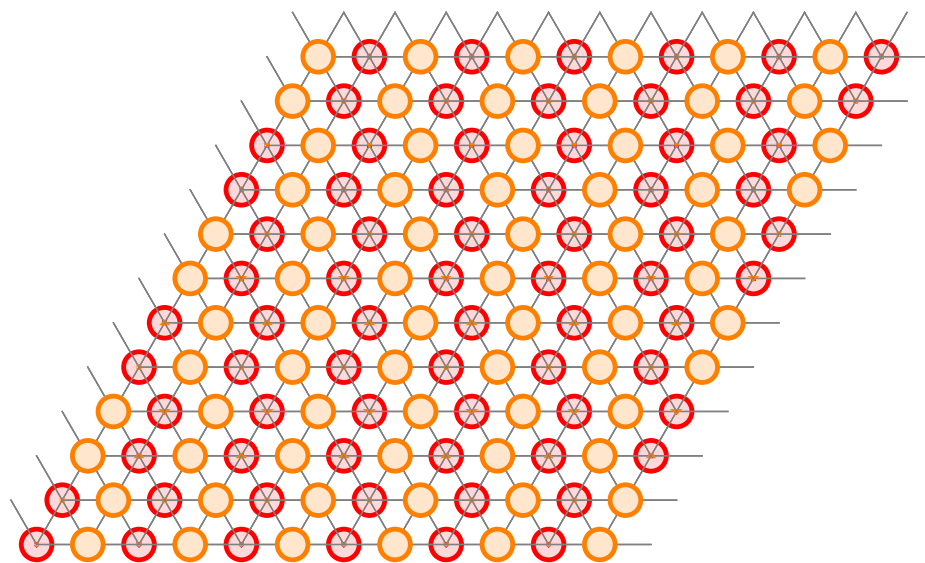


FIG. 11 – Représentation de la configuration "Zigzag vertical AC" sur un réseau possédant $12 \times 12 = 144$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Un disque correspond à une occupation de 1 électron.

Annexe G — Phase Zigzag vectical BC

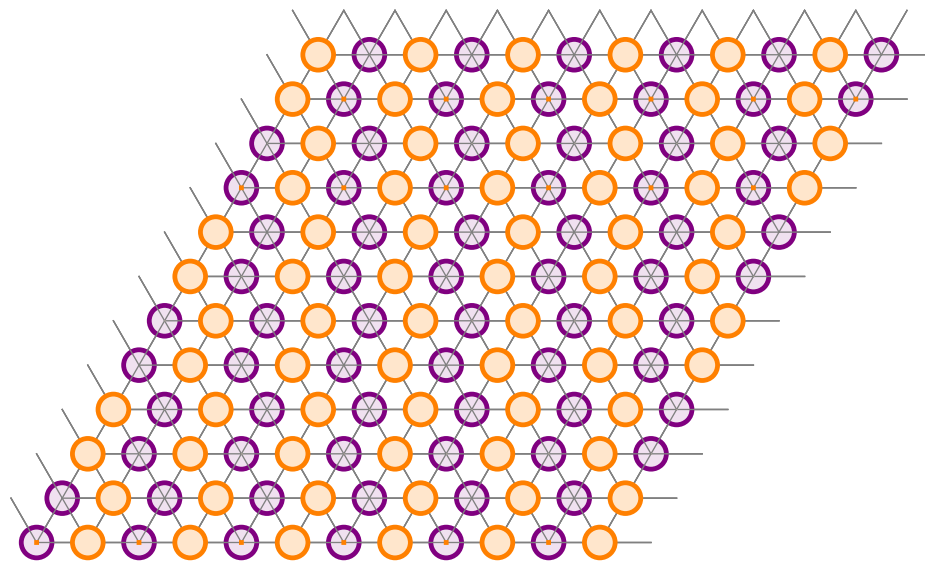


FIG. 12 – Représentation de la configuration "Zigzag vertical BC" sur un réseau possédant $12 \times 12 = 144$ sites. En rouge est représentée l'orbitale A, en violet l'orbitale B, et en orange l'orbitale C. Un disque correspond à une occupation de 1 électron.

Bibliographie

- [1] K. Rossnagel et N. V. Smith, “Spin-orbit coupling in the band structure of reconstructed 1T-TaS₂”, *Phys. Rev. B* **73**, 073106 (2007)
- [2] J. C. Slater et G. F. Koster, “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”, *Phys. Rev* **94**, 1498 (2007)
- [3] Masato Kaneko et Masao Ogata, “Mean-Field Study of Charge Order with Long Periodicity in θ -(BEDT-TTF)₂ X”, *J. Phys. Soc. Jpn* **75**, 014710 (2007)
- [4] C. Castellani, C. R. Natoli, J. Ranninger, “Magnetic structure of V₂O₃ in the insulating phase”, *Phys. Rev. B* **18**, 4945-4966 (2007)
- [5] Neil. W Ashcroft, N. David Mermin, “Physique des Solides”, EDP Sciences (2002)
- [6] N. V. Smith, S. D. Kevan, F. J. DiSalvo, “Band structures of the layer compounds 1T-TaS₂ and 2H-TaSe₂ in the presence of commensurate charge-density waves”, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **18**, 3175-3189 (1985)