Université Paul Sabatier
Toulouse III

Thèse

présentée
pour obtenir

le grade de Docteur en Sciences
Spécialité Physique Théorique

par

David Augier

Couplage électron-phonon dans les systèmes fortement corrélés de basse dimensionnalité : application aux composés spin-Peierls

Soutenue le 12 juillet 1999 devant la commission d'examen :

Monsieur Jean Bellissard	Directeur de thèse
Monsieur Claude Berthier	
Monsieur F. Duncan M. Haldane	
Monsieur Werner Hanke	
Madame Claire Lhuillier	Rapporteur
Monsieur Didier Poilblanc	
Monsieur Louis-Pierre Regnault	Rapporteur
Monsieur Erik Sørensen	

Table des matières

Introduction **1**

I Présentation de composés spin-Peierls **5**
1 Introduction aux composés spin-Peierls organiques 6
2 Le premier composé inorganique : $CuGeO_3$ 8
2.1 Cristallographie 8
2.2 Mise en évidence expérimentale 10
i) Étude de la susceptibilité magnétique 10
ii) Mise en évidence structurale 11
iii) Diffusion de neutrons 12
2.3 Diagramme de phase champ magnétique-température 15
2.4 Phase uniforme 16
2.5 Phase dimérisée 17
2.6 Phase incommensurable 19
2.7 Impuretés 22
i) Coexistence entre phases spin-Peierls et antiferromagnétique 22
ii) Comparaison quantitative entre les différents types de dopage 23
iii) Diagramme de phase température-dopage 24
iv) Influence du dopage sur l'optique 25
3 Le second composé inorganique : NaV_2O_5 26
4 Conclusion partielle 32

II Modèles et méthodes numériques **35**
1 Description des principaux modèles 36
1.1 Introduction 36
1.2 Chaîne d'Heisenberg frustrée et explicitement dimérisée 37
i) Chaîne uniforme 38
ii) Chaîne dimérisée 42
1.3 Chaîne de spin avec relaxation du réseau adiabatique 44
i) Introduction 44
ii) Fondamental d'un système pur 44
iii) Couplage interchaîne 45
1.4 Chaîne de spin avec phonons dynamiques 46

i) Approximation à un seul mode 46
ii) Traitement complet 47
2 Méthodes numériques 47
2.1 Diagonalisation Exacte 47
i) Utilisation des symétries du système 48
ii) Algorithme de Lanczos 48
iii) Codage des états et implémentation du hamiltonien 49
iv) Calcul du fondamental 50
v) Extrapolations de taille finie 51
vi) Calcul des fonctions de corrélation dynamiques 51
2.2 Monte-Carlo Quantique 53
i) Bases du Monte-Carlo classique 53
ii) Version quantique : World Line Monte-Carlo 54
iii) Calcul des fonctions de corrélation dynamiques 58
2.3 Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité 58
i) Algorithme numérique de groupe de renormalisation 58
ii) Approche selon la matrice densité 59
iii) Algorithme DMRG 60
3 Applications 60
3.1 Chaîne d'Heisenberg frustrée et explicitement dimérisée 61
i) Diagramme de phase de la chaîne explicitement dimérisée . . 63
3.2 Chaîne d'Heisenberg dans l'approximation adiabatique 64
3.3 Chaîne d'Heisenberg couplée à des phonons dynamiques 65
i) Approximation à un mode 66
ii) Traitement complet 67
4 Conclusion partielle 74

III Propriétés de basse énergie des chaînes spin-Peierls 75
1 Chaîne d'Heisenberg dimérisée 76
1.1 Chaîne d'Heisenberg 76
1.2 Chaîne de Majumdar-Ghosh 76
i) Solitons 76
ii) Relation de dispersion du soliton 78
iii) États liés de solitons ? 80
iv) Dynamique 81
1.3 Chaîne explicitement dimérisée 81
i) États liés triplets 84
ii) États liés singulets 86
2 Modèle adiabatique 88
2.1 Bosonisation 88
2.2 Résolution exacte 90
2.3 États liés de solitons 91
2.4 Comparaison avec les expériences de RMN 92

3 Modèle spin-phonon complet 93
3.1 Énergie minimale des solitons 93
3.2 Énergie de liaison des solitons 94
3.3 Dynamique et comparaison avec l'expérience 95
3.4 Effet d'un couplage interchaîne 95
4 Conclusion partielle 97

IV Étude des impuretés dans les systèmes spin-Peierls **99**
1 Impuretés dans une chaîne explicitement dimérisée 100
1.1 Chaîne impaire 100
1.2 Chaîne paire 102
1.3 Dynamique et comparaison avec les expériences 103
2 Impuretés dans une chaîne avec relaxation du réseau 105
2.1 Impuretés non magnétiques 106
i) Chaîne paire 106
ii) Chaîne impaire 107
iii) Prise en compte du caractère tridimensionnel des phonons dans le cas adiabatique 111
iv) Dynamique. Diffusion Raman 115
2.2 Impuretés de spin 1 116
2.3 Impuretés de spin 1/2 118
2.4 Dopage en Si sur les sites de Ge (hors chaînes) 120
3 Impuretés non magnétiques dans un système bidimensionnel 121
3.1 Diagramme de phase (sans impuretés) 122
3.2 Présence d'une impureté 122
3.3 Présence de deux impuretés et couplage effectif entre solitons 124
3.4 Modèle effectif 127
4 Conclusion partielle 127

Conclusions **129**

Bibliographie **132**

Publications **143**

Introduction

La physique des composés unidimensionnels comporte plusieurs caractéristiques qui la rendent très spécifique. L'état générique du liquide de Fermi et ses quasi-particules deviennent instable. Les excitations élémentaires sont alors des modes distincts de charge et de spin, caractéristiques du liquide de Luttinger. De plus, un système unidimensionnel ne peut présenter d'ordre à longue portée pour une température non nulle, et à température nulle seules les symétries discrètes peuvent être spontanément brisées [1]. Bien entendu, si un couplage interchaîne est présent, un ordre peut exister à température finie. En 1930, PEIERLS a montré [2] qu'un système électronique (sans interaction) unidimensionnel sur un réseau déformable était instable vis-à-vis d'une modulation du réseau et de la densité électronique caractérisée par le nombre d'onde $2k_F$. Enfin, un désordre infinitésimal localise les électrons libres unidimensionnels, et par conséquent transforme un métal unidimensionnel en isolant [3].

Revenons plus précisément sur l'instabilité de Peierls. Soit un système unidimensionnel d'électrons libres de densité n_0 couplés à un réseau déformable. Un traitement en champ moyen sur les phonons (voir par exemple [4]) montre que les électrons se couplent aux phonons de moment $\pm 2k_F$ avec $k_F = n_0\pi$. Ainsi, un gap $|\Delta|$ proportionnel à la distorsion du réseau δ est ouvert au niveau de Fermi du système. D'un point de vue énergétique, l'énergie élastique perdue par la distorsion du réseau est proportionnelle à δ^2 alors que l'énergie électronique gagnée est de l'ordre de $\delta^2 \ln \delta$. Ainsi, quelle que soit l'intensité arbitrairement faible du couplage électron-phonon, le fondamental du système est toujours caractérisé par une densité électronique spatialement modulée : $n = n_0 + n_1 \cos(2k_F x + \phi)$, c'est-à-dire une onde de densité de charge (ODC). Par conséquent, la période associée à la modulation est directement liée au remplissage du matériau. Comme dans les supraconducteurs, on note que le paramètre d'ordre $\Delta = |\Delta| \exp(i\Phi)$ est complexe. Le traitement champ moyen utilisé prédit en outre une chute de la fréquence du phonon à $q = 2k_F$ quand la température diminue en se rapprochant de la température critique. Lorsque cette fréquence s'annule (mode mou), le système devient instable face à une distorsion du réseau, et la transition de Peierls a lieu. Ce mode mou est bien entendu fortement lié à l'anomalie de Kohn à $2k_F$ d'un système unidimensionnel pour lequel des excitations de faible énergie ont lieu en excitant des particules d'un point de la surface de Fermi à un autre. On peut s'attendre à ce que les diverses propriétés de ces systèmes soient de type semi-conducteur, avec des excitations thermiques individuelles de porteurs. En fait, comme ce qui se passe dans

un supraconducteur, des modes collectifs dominent la physique du transport à basse température et donnent naissance à des phénomènes variés, notamment en présence d'un champ électrique (voir par exemple les revues [4, 5, 6, 7, 8]).

La conjecture théorique de formation d'un état ODC demeura non confirmée jusqu'à la découverte environ quarante années plus tard de solides dont les chaînes atomiques possèdent une structure électronique et cristalline hautement anisotrope. Les premières réalisations expérimentales sont le composé inorganique KCP (cyanoplatinate de potassium), et une vaste famille de chaînes organiques dont le sel à transfert de charge TTF-TCNQ est le premier exemple. Ainsi la validité du scénario proposé par PEIERLS a pu être testée.

Considérons désormais une chaîne de spin unidimensionnelle sur un réseau déformable. La transformation introduite par JORDAN et WIGNER [9] permet de changer formellement un système de spin unidimensionnel en un système de fermions sans spin au demi-remplissage, possédant généralement un terme d'interaction. Très grossièrement, par analogie, on comprend donc qu'une chaîne de spin couplée au réseau sous-jacent présente une instabilité de vecteur d'onde π. L'analogue du gap de charge est typiquement le gap de spin, et le rôle du remplissage vis-à-vis de la commensurabilité de la déformation est désormais tenu par le champ magnétique H. Par conséquent, on s'attend à l'apparition d'incommensurabilité en champ magnétique. Plus formellement, plusieurs approches de la transition spin-Peierls ont été développées. Le premier point est génériquement d'appliquer la transformation de Jordan-Wigner. Un hamiltonien avec des interactions électron-phonon mais aussi électron-électron est alors obtenu. PYTTE [10] a proposé en 1974 de traiter l'interaction électron-électron dans l'approximation Hartree-Fock et électron-phonon en approximation de la phase aléatoire (RPA). Le gain en énergie magnétique est alors de la forme $\delta^2 \ln^2 \delta$, ce qui est donc légèrement différent du résultat obtenu pour des fermions sans interaction. On notera que, similairement à la théorie BCS de la supraconductivité, le rapport $2\Delta(T=0)/kT_{\mathrm{SP}} \simeq 3,5$ dans la limite de faible couplage. CROSS et FISHER [11, 12] ont suivi en 1979 une approche plus sophistiquée en résolvant exactement le hamiltonien électronique par bosonisation, et en appliquant de même que précédemment l'approximation RPA sur les phonons. Similairement au cas de la transition de Peierls, un mode mou de phonon est alors attendu à $2k_F$ sous la température critique. Les résultats de CROSS et FISHER diffèrent de ceux de PYTTE par les points suivants notamment. Le gap ouvert n'est plus une fonction linéaire de la distorsion mais $\Delta \propto \delta^{2/3}$, et l'énergie magnétique gagnée est proportionnelle à $\delta^{4/3}$.

La transition de spin-Peierls a été mise en évidence sur le composé organique TTF-CuBDT en 1975 [13], puis sur de nombreux autres par la suite. En 1993, une transition de spin-Peierls a été observée sur le composé inorganique $CuGeO_3$ [14] aux alentours de 14 K, bientôt suivi par NaV_2O_5 [15] en 1996. Les principaux apports des composés inorganiques résident dans la possibilité de synthèse de gros monocristaux très purs, la réalisation d'expériences de diffusion de neutrons prohibées sur les organiques par la présence d'hydrogènes, et la possibilité de substituer de manière contrôlée des impuretés sur les différents sites du cristal. Ainsi la physique des chaînes de spin connaît

depuis lors un renouveau à la fois du point de vue expérimental et théorique.

Cette thèse est typiquement consacrée à l'étude, principalement numérique, des propriétés des chaînes spin-Peierls à faible température. Nous aborderons alors successivement les points suivants. Le chapitre I est dédié à une présentation d'un point de vue expérimental des composés spin-Peierls. L'accent sera particulièrement mis sur le composé inorganique $CuGeO_3$ pour lequel les résultats obtenus dans cette thèse peuvent trouver des comparaisons directes. Dans le chapitre II, nous introduisons les principaux modèles utilisés pour décrire les chaînes spin-Peierls. Nous récapitulons les principaux résultats les concernant, et rappelons les différentes techniques numériques permettant d'appréhender ces modèles. Ensuite, lors du chapitre III, nous entrerons dans le vif du sujet. Les excitations élémentaires de ces différents modèles sont caractérisées comme des défauts topologiques appelés solitons. La possibilité de formation d'états liés entre les solitons est particulièrement étudiée. Enfin, dans le chapitre IV, les effets du dopage dans les chaînes et les plans spin-Peierls sont envisagés. Nous montrons la formation typique d'états liés entre les solitons et les impuretés sous certaines conditions. Tous les résultats obtenus sont largement comparés aux expériences réalisées notamment sur le composé $CuGeO_3$.

Chapitre I

Présentation de composés spin-Peierls

La transition de spin-Peierls a été originellement mise en évidence dès 1975 sur le composé organique TTF-CuBDT pour lequel la température de transition est $T_{SP} = 12$ K [13]. Elle a été observée depuis sur plusieurs autres, successivement $MEM(TCNQ)_2$, puis dans ceux de la forme $(TMTTF)_2X$ (X=PF_6 ou AsF_6) et $(BCPTTF)_2X$ (X=PF_6 ou AsF_6). En 1993, pour la première fois, elle a été observée par Hase *et coll.* [14] à $T_{SP} = 14,2$ K sur un composé inorganique, $CuGeO_3$, qui possède un caractère quasi unidimensionnel. En 1996, un second composé spin-Peierls inorganique, NaV_2O_5, a été découvert [15] avec la plus haute température de transition connue $T_{SP} = 35,4$ K. D'abord analysé comme une juxtaposition de chaînes de spin 1/2 quasi indépendantes, il se révéla présenter en fait la structure nettement plus complexe d'une échelle quart remplie.

Ces nouveaux composés inorganiques présentent certaines caractéristiques intéressantes que les composés organiques ne possèdent pas. Tout d'abord, ils peuvent être synthétisés sous forme de gros monocristaux très purs d'une longueur de l'ordre de quelques centimètres par la méthode de fusion de zone dans un four à image [16]. De plus, l'absence d'hydrogènes rend possible la réalisation d'expériences de diffusion inélastique et donc par exemple l'observation directe du gap de spin. Ainsi, de nombreuses nouvelles expériences, qui comprennent en outre l'introduction contrôlée d'impuretés désormais facilement solubles pour $CuGeO_3$, voire NaV_2O_5, peuvent être réalisées sur ces composés et permettent de mieux sonder la physique des composés spin-Peierls.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord nous intéresser assez rapidement aux composés spin-Peierls organiques, en évoquant leurs caractéristiques principales. Ensuite, nous aborderons plus spécifiquement le cas des deux composés inorganiques $CuGeO_3$ (on pourra consulter par exemple [17] pour une revue) et NaV_2O_5. Leur structure ainsi que les principaux résultats expérimentaux les concernant sont alors abordés.

1 Introduction aux composés spin-Peierls organiques

En 1975, Bray *et coll.* [13] ont mis en évidence pour le composé TTF-CuBDT la nette diminution de la susceptibilité magnétique avec un champ magnétique orienté successivement selon deux directions différentes (voire figure I.1). Ainsi le premier composé spin-Peierls a été identifié et sa température de transition T_{SP} est typiquement de 12 K. La susceptibilité magnétique à plus haute température que la transition est très proche de celle d'une chaîne d'Heisenberg, indiquée par une ligne en figure I.1. Peu de temps après, la même décroissance de la susceptibilité a été observée sur le composé isostructural TTF-AuBDT [18]. La transition de spin-Peierls a ensuite été

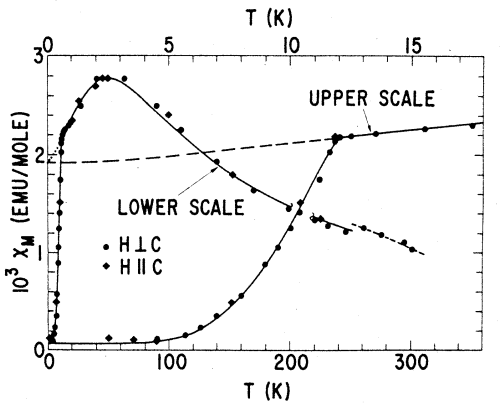

Figure I.1 – *Susceptibilité magnétique d'un cristal de TTF-CuBDT pour un champ magnétique orienté selon deux direction différentes pour deux échelles de température. Les lignes indiquent un fit par la susceptibilité d'une chaîne d'Heisenberg (loi de* Bonner-Fisher *[19]) (figure extraite de la référence [13]).*

mise en évidence sur d'autres composés. Ainsi, $MEM(TCNQ)_2$, métallique à haute température, subit une première transition de Peierls à 335 K et une seconde de spin-Peierls à $T_{SP} = 20$ K [20]. Ensuite, dans les années 1980, plusieurs sels à transfert de charge de la forme $(TMTTF)_2X$ (X=PF_6 ou AsF_6) [21] et $(BCPTTF)_2X$ (X=PF_6 ou AsF_6) ont aussi été identifiés comme composés spin-Peierls. On notera bien que les composés de basse dimensionnalité sont soumis à basse température à plusieurs instabilités concurrentes, dont celles de spin-Peierls, onde densité de charge, onde densité de spin ou supraconductrice. Cela est illustré en figure I.2 pour les sels $(TMTTF)_2X$ et $(TMTSF)_2X$ où ces différentes phases sont présentes selon la pression ou l'anion X à pression ambiante.

La distorsion du réseau associée a été mise en évidence par rayons X sur ces composés, par exemple avec l'apparition de pics satellites aux vecteurs réciproques de la forme (1/2,1/2,1/2) pour le composé $(BCPTTF)_2AsF_6$ au-dessous de 32, 5 K [24]. Par contre, le régime de fluctuations prétransitionnelles dépend beaucoup du composé observé. Par exemple, dans les composés TTF-CuBDT [23] et $MEM(TCNQ)_2$, l'intensité

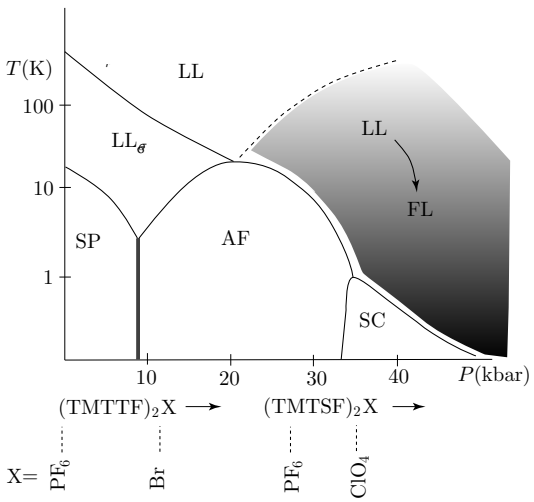

Figure I.2 – *Diagramme de phase typique température-pression pour les familles $(TMTTF)_2X$ et $(TMTSF)_2X$. Pour certains de ces composés, leur position sur le diagramme est indiquée à pression ordinaire. À haute température se situe la phase liquide de Luttinger (LL), qui peut éventuellement montrer une localisation de charge (LL_σ) avant de développer un ordre spin-Peierls (SP) ou antiferromagnétique (AF). La zone grise signale le rétablissement progressif du liquide de Fermi (FL), précurseur des phases antiferromagnétique (AF) et supraconducteur (SC) (figure extraite de la référence [22]).*

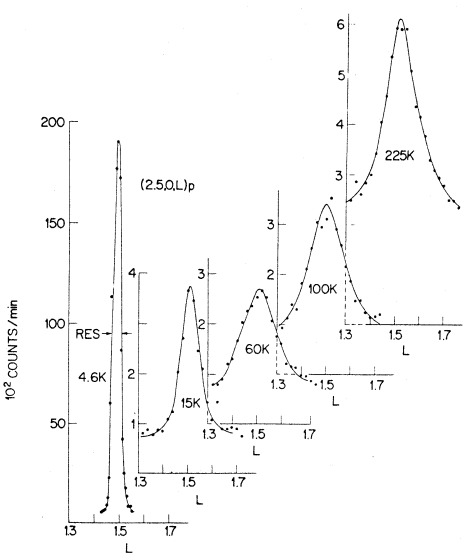

Figure I.3 – *Intensité par rayons X dans la direction (5/2,0,L) mesurée sur un cristal de TTF-CuBDT à plusieurs températures entre 4,6 et 225 K. La résolution expérimentale est aussi indiquée (figure extraite de la référence [23]).*

est clairement non nulle jusqu'à haute température ($\simeq$ 220 K pour TTF-CuBDT par exemple (voir figure I.3) [23]) aux lieux des pics de superstructure de basse température, et les fluctuations restent quasi isotropes. Par contre, dans les composés $(TMTTF)_2X$ [25] et $(BCPTTF)_2AsF_6$ [24], ces fluctuations élastiques prétransitionelles sont plutôt à caractère unidimensionnel. Il est à noter que, pour un composé spin-Peierls, le passage dans une phase incommensurable sous champ magnétique n'a été observé que bien plus tard par rayons X sur le composé TTF-CuBDT [26].

Le caractère magnétique de la transition a été observé par diffusion élastique de neutrons, par exemple sur TTF-CuBDT [27], avec l'apparition de pics satellites sous la température de transition pour les mêmes vecteurs réciproques que la distorsion du réseau. Par contre, l'impossibilité de réaliser des expériences suffisamment précises de diffusion inélastique de neutrons par manque de gros monocristaux où les hydrogènes sont remplacés par du deutérium ont empêché, par exemple, l'étude directe du gap de spin ou l'observation d'un mode mou phononique.

2 Le premier composé inorganique : $CuGeO_3$

2.1 Cristallographie

$CuGeO_3$ est le premier composé spin-Peierls inorganique mis en évidence. C'est un isolant qui cristallise dans une structure orthorhombique. Il appartient (à température ambiante) au groupe d'espace Pbmm [28] et ses paramètres de maille sont à 1,5 K $a = 4,801$ Å, $b = 8,473$ Å et $c = 2,942$ Å.

D'un point de vue microscopique, la plus petite entité est constituée d'un octaèdre comportant en chacun des six sommets un oxygène et au centre un cuivre. La base carrée est faiblement distordue et comporte quatre oxygènes notés O(2). Deux oxygènes apicaux O(1) complètent l'octaèdre, l'axe les reliant étant légèrement différent de la normale à la base (voir figure I.4 ou I.5). Dans la direction c, les octaèdres sont liés par deux oxygènes partagés O(2). Selon l'axe b, le lien a lieu à travers un oxygène apical O(1). Les octaèdres voisins ainsi reliés selon b possèdent une orientation différente et il existe donc deux sites de cuivre inéquivalents dans la maille élémentaire selon b. De manière alternative, on peut considérer les tétraèdres GeO_4 (qui comportent deux O(1) et deux O(2)) partageant un oxygène apical le long de l'axe c (voir figure I.5). La structure schématique (simplifiée) de $CuGeO_3$ est constituée d'un empilement de plans faiblement couplés comprenant des chaînes CuO_2 reliées entre elles par des ponts germanium (figure I.6).

Les ions cuivre Cu^{2+} le long de l'axe c ont pour structure électronique $3d^9$ sur la dernière couche. On en déduit la présence d'un trou et donc Cu^{2+} porte un spin 1/2. La fonction d'onde de ce trou est en première approximation de la forme $3d_{x^2-y^2}$ (les axes pointent vers les oxygènes O(2)) vu les symétries du système. Les spins interagissent selon l'axe c par un superéchange le long du chemin Cu–O(2)–Cu faisant un

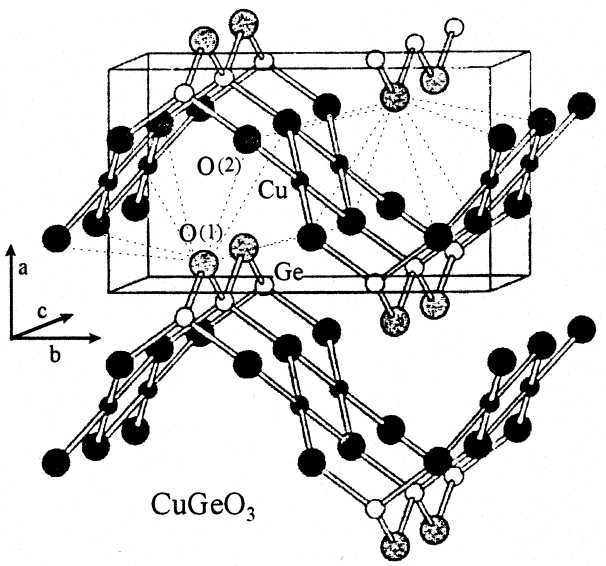

Figure I.4 – *Structure cristallographique du composé $CuGeO_3$. La cellule unité est représentée dans le parallélépipède rectangle. L'alternance de l'orientation des octaèdres CuO_6 (traits en pointillés) selon l'axe b explique pourquoi la cellule élémentaire contient deux motifs dans la direction b.*

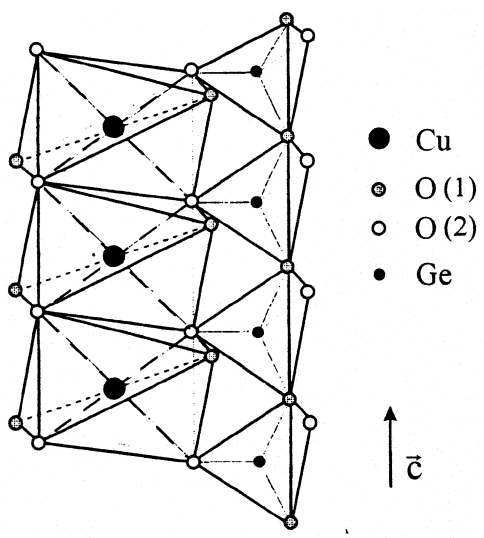

Figure I.5 – *Structure cristallographique du composé $CuGeO_3$. On distingue particulièrement la succession des tétraèdres GeO_4 et des octaèdres CuO_6 selon l'axe c.*

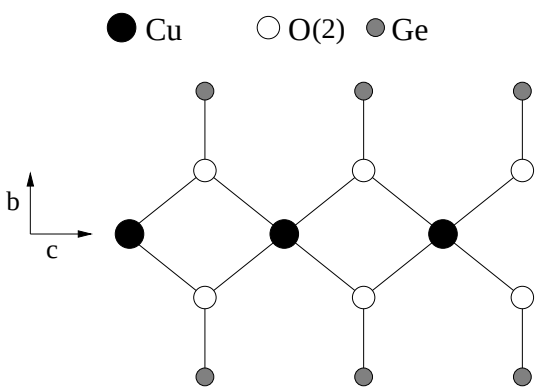

Figure I.6 – *Représentation schématique des plans (b,c) faiblement couplés. Des chaînes de spin quasi unidimensionelles (selon l'axe c) se succèdent dans la direction b.*

angle $\theta = 98\,°$. D'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson qui régissent les chemins ion magnétique-ligand-ion magnétique avec deux ions dont les orbitales d sont partiellement remplies, on s'attend à une faible interaction ferromagnétique entre les cuivres pour cette valeur de θ. En fait, cette règle n'est strictement valable que pour $\theta = 90\,°$. Cette interaction se révèle bien être faible mais antiferromagnétique. KHOMSKII *et coll.* [29, 30] ont montré que, dans ce cas, le germanium semble jouer un rôle essentiel : l'hybridation entre l'orbitale $2p_y$ de l'oxygène et la sp^3 du germanium rompt l'équivalence entre orbitales p_x et p_y de l'oxygène et rétablit un couplage antiferromagnétique. De plus, le recouvrement entre les orbitales p_x de deux oxygènes O(2) voisins crée un couplage antiferromagnétique assez fort entre cuivres seconds voisins. KHOMSKII *et coll.* ont ainsi évalué l'intégrale d'échange entre premiers voisins à environ $J \simeq 11,6$ meV $\simeq 135$ K (voir page 37, au chapitre suivant, pour une méthode d'évaluation à partir de la susceptibilité magnétique).

2.2 Mise en évidence expérimentale

i) Étude de la susceptibilité magnétique

En 1993, HASE *et coll.* ont effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur des monocristaux de $CuGeO_3$ [14] (voir figure I.7). Ils ont observé une rapide décroissance **isotrope** de la susceptibilité magnétique au-dessous d'une température $T_{SP} \simeq 14,2$ K. Cela suggérait un état fondamental singulet (non magnétique) et la présence d'un gap

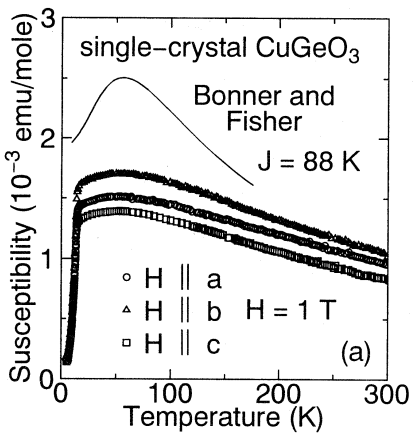

Figure I.7 – *Mesure de la susceptibilité magnétique d'un monocristal de $CuGeO_3$ selon les trois axes cristallographiques en fonction de la température. La ligne intitulée* « BONNER-FISHER » *[19] indique la comparaison avec une chaîne d'Heisenberg dont l'interaction entre premiers voisins vaut* 88 *K (figure extraite de la référence [14]).*

dans le spectre d'excitation magnétique. La possibilité d'une transition structurale a été écartée par l'observation d'une nette diminution de la température de transition en présence d'un champ magnétique. La forme de la courbe de susceptibilité magnétique était par ailleurs assez proche de celle d'autres composés spin-Peierls tels que TTF-

CuBDT ou $MEM(TCNQ)_2$. HASE *et coll.* ont alors caractérisé cette transition comme une transition de spin-Peierls. Le gap de spin à température nulle $\Delta^{01}(0)$, déduit de la forme exponentielle de la courbe de susceptibilité magnétique à basse température, vaut environ 24 K (*i.e.* 2,1 meV ou 16,8 cm^{-1}). On remarquera, sans le commenter pour le moment, que la comparaison avec la susceptibilité magnétique d'une chaîne d'Heisenberg est très mauvaise.

ii) Mise en évidence structurale

Outre le caractère non magnétique du fondamental et l'ouverture d'un gap de spin, la principale caractéristique de la transition spin-Peierls est la dimérisation du réseau. POUGET *et coll.* ont observé par diffraction de rayons X l'apparition de pics satellites au-dessous de la température de transition [31]. Ces satellites se matérialisent entre les pics principaux de Bragg du réseau, et correspondent au doublement de la maille élémentaire (pics de superstructure). Leur intensité est très faible par rapport à celle des pics principaux (de l'ordre de 2.10^{-5}), ce qui indique une très faible amplitude de la distorsion du réseau. Plus explicitement, les variations de position les plus importantes sont celles des ions cuivre selon c, de l'ordre de 0,20 %, avec les différentes chaînes en opposition de phase. Ensuite, on note celles des oxygènes O(2) dans les plan (a,b) qui valent environ 0,18 % et 0,08 % selon les axes a et b respectivement [32]. En fait, cette distorsion due à la transition peut être vue comme une rotation des tétraèdres GeO_4 autour de leur axe O(1)–O(1) [32], ce qui induit un déplacement alternativement positif et négatif des atomes de Cu selon l'axe c. Les pics de superstructure associés sont typiquement indexés par le vecteur d'onde réduit $\vec{k}^X_{SP} = (1/2,«1»,1/2)$ («1» indiquant des valeurs impaires). Cela reflète que sous la température de transition, la maille élémentaire vaut $a' = 2a$, $b' = b$ et $c' = 2c$ (il ne faut pas oublier que

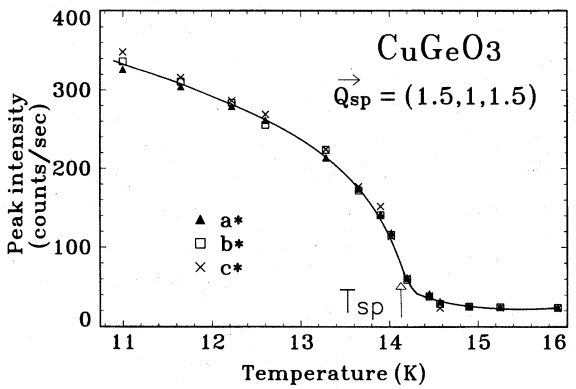

Figure I.8 – *Dépendance en température de l'intensité en réflexion du satellite (3/2,1,3/2) pour $T < T_{SP}$ et de celle des fluctuations à ce même vecteur d'onde pour $T > T_{SP}$ observées le long des trois axes principaux d'un monocristal de $CuGeO_3$ (figure extraite de la référence [33]).*

la maille élémentaire au-dessus de la transition comprend déjà deux motifs selon la direction b). Un tel ordre, avec opposition de phase de la distorsion pour deux chaînes voisines, a été observé dans les composés organiques, par exemple $(TMTTF)_2PF_6$ et $(BCPTTF)_2AsF_6$. L'intensité d'un pic satellite (associé à la dimérisation) est tracée en fonction de la température sur la figure I.8. Ce poids s'annule à la transition, au bruit de fond près (transition du second ordre), comme $(T_{SP} - T)^{2\beta}$ avec $\beta \simeq 0,28$ [31]. La température critique a, quant à elle, été définie au moment où la largeur du pic satellite égale la résolution de l'expérience. Au-dessus de la transition, le poids diffus ne s'annule pas à T_{SP} dans la direction des pics de superstructure, ce qui indique la présence d'effets prétransitionnels dont nous parlerons plus tard.

iii) Diffusion de neutrons

Des études par diffusion élastique de neutrons ont confirmé l'apparition d'une superstructure sous la température critique, observée aussi par diffusion de rayons X, mais pour des vecteurs d'onde de forme plus générale : $\vec{k}_{SP} = (1/2, 0, 1/2)$ [31, 34] (la seconde composante du vecteur d'onde n'est plus nécessairement impaire, contrairement aux résultats obtenus par rayons X). L'intensité de ce pic varie aux abords de la transition comme $(T - T_{SP})^{2\beta}$ avec $\beta \approx 0,26$, en très bon accord avec les résultats de rayons X précédents.

La dynamique de spin a été étudiée très précisément dans la phase dimérisée par diffusion inélastique de neutrons. Aïn *et coll.* ont obtenu, dans la direction $\vec{k}_{AF} = (0, 1, 1/2)$ distincte de $\vec{k}_{SP}$, une structure en double gap (figure I.9) [35]. Le premier

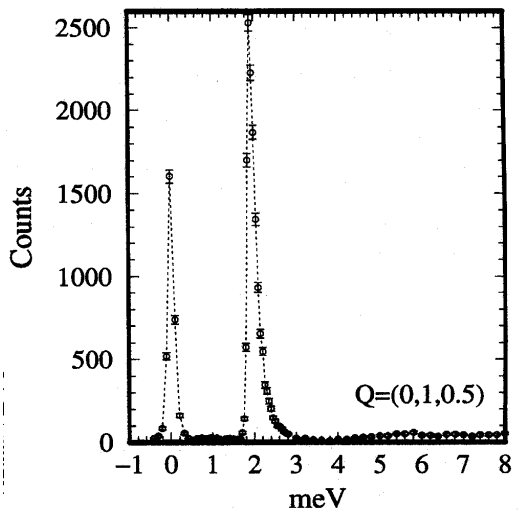

Figure I.9 – *Diffusion inélastique de neutrons : intensité en fonction du transfert d'énergie dans la direction (0,1,1/2) à 2,6 K sur un monocristal de $CuGeO_3$ (figure extraite de la référence [35]).*

gap correspond au gap singulet-triplet, et vaut $\Delta^{01} \simeq 2,1$ meV (voir aussi [36, 34]).

Cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue à partir de la courbe de susceptibilité magnétique. Cette première excitation est nettement séparée du continuum qui commence à une énergie d'environ 4 meV. Ainsi un second gap d'environ 2 meV sépare la première résonance d'un continuum, ce qui signifie qu'un **état lié triplet** (souvent appelé magnon) existe sous le continuum. Il est à noter que le pic à transfert d'énergie nul en figure I.9 reflète la résolution de l'expérience.

Nishi *et coll.* [36] et Regnault *et coll.* [34] ont étudié la dispersion dans la direction des chaînes de cette branche bien définie sous le continuum, appelée « branche de magnon » (figure III.17, page 86) [34]. Très qualitativement, on peut comparer cette courbe à la relation de dispersion de la chaîne d'Heisenberg en sinus obtenue par Des Cloizeaux et Pearson [37]. Deux différences importantes sont à noter : on observe un gap de spin pour $q = 0$ et $q = \pi$ et le maximum $\omega_{\max}/J = 15$ meV /160 K$\simeq 1,1$ est assez nettement différent de la valeur alors attendue, $\pi/2$ (nous reviendrons sur ce problème plus tard, page 86). Il ne faut pas non plus oublier que dans le cas de la chaîne d'Heisenberg, cette courbe n'est que la borne inférieure d'un continuum d'excitations et non un état lié comme pour $CuGeO_3$.

De plus, l'étude de la dispersion de ces excitations selon les axes a et b a permis d'estimer les couplages interchaînes : $J_b/J_1 \approx 0,1$ et $J_a/J_1 \approx -0,01$ [36, 34], ce qui indique le caractère quasi unidimensionnel de $CuGeO_3$. On remarque que J_a est ferromagnétique, ce qui explique que la composante du vecteur k_{AF} selon l'axe a soit 0.

La cartographie complète de l'intensité neutronique en fontion du vecteur d'onde réduit et de l'énergie a été réalisée par Arai *et coll.* à 10 K (figure I.10) [38]. Les régions les plus claires (foncées) correspondent à des *maxima* (*minima*) d'intensité. Le résultat ressemble spectaculairement à celui d'une chaîne d'Heisenberg. Ainsi $CuGeO_3$

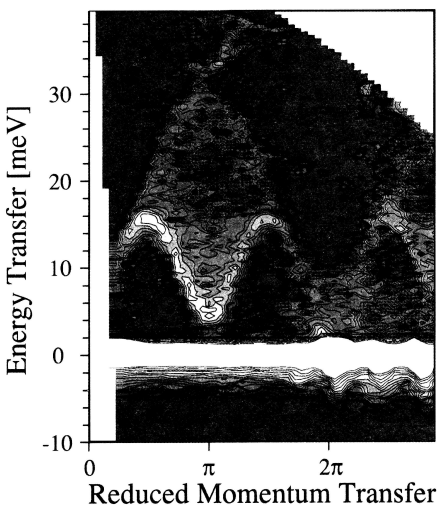

Figure I.10 – *Facteur de structure dynamique d'un monocristal de $CuGeO_3$ à 10 K selon (0,0,q). Les zones les plus claires correspondent aux maxima d'intensité (figure extraite de la référence [38]).*

se comporte typiquement comme une chaîne de spins 1/2. A plus haute température (50 K), les excitations de basse énergie sont élargies, et seul le haut du continuum reste identifiable.

Plus précisément, la dépendance en température du gap de spin est indiquée en figure I.11. Le fait d'être dans la direction $q_x = 1/6$ au lieu de $q_x = 0$ n'a que de mineures conséquences (on constate que la valeur du gap est pratiquement la bonne). La raison pour avoir choisi cette direction est de pouvoir contrôler en même temps l'intensité du pic de superstructure (1/2,3,1/2) pour connaître précisément la température. On constate que le gap reste constant en dessous de typiquement 10 K. Le fait qu'il ne s'annule pas exactement à T_{SP} est sans doute lié au régime de fluctuations au-dessus de la température critique observé par rayons X (voir page 16). Cependant, ces fluctuations sont visibles dans une plus faible gamme de température, et disparaissent vers $T \lesssim 20$ K. Les larges barres d'erreur dues à l'élargissement du pic au-dessus de la température de transition ne permettent pas de conclure définitivement.

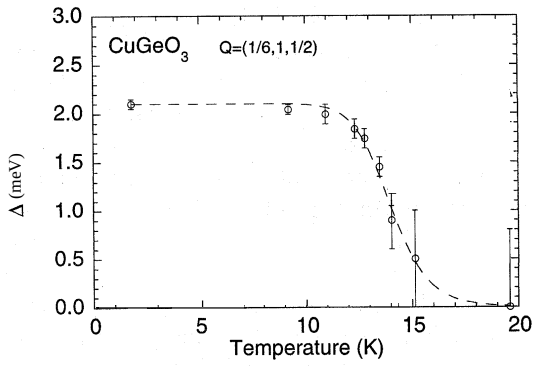

Figure I.11 – *Dépendance en température du gap de spin observé dans la direction (1/6,1,1/2) sur un monocristal de $CuGeO_3$ (figure extraite de la référence [34]).*

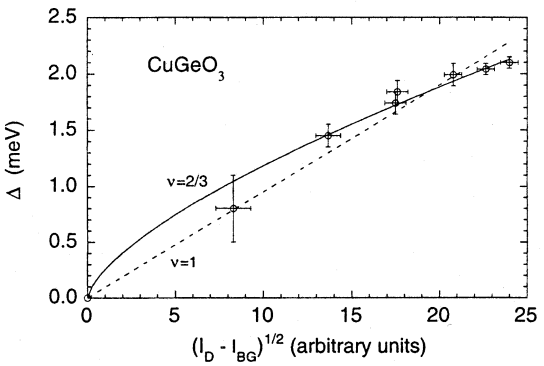

Figure I.12 – *Variation du gap de spin en fonction de la dimérisation du réseau. Cette dernière a été obtenue par la racine carrée de l'intensité d'un pic de superstructure moins celle du bruit de fond. Des fits de la forme $\propto \delta^{\nu}$ sont indiqués (figure extraite de la référence [34]).*

En figure I.12 est indiquée la dépendance de ce même gap de spin en fonction de la dimérisation du réseau. L'amplitude de cette dernière est obtenue comme la racine carrée de l'intensité d'un pic de superstructure (au bruit de fond près). Les résultats suggèrent que le gap suit la loi de Cross-Fisher $\Delta^{01} \propto \delta^{2/3}$ [11].

Il est à noter que les études par diffusion inélastique de neutrons sur des monocristaux n'ont pas pu mettre en évidence de mode mou de phonon pour le composé

$CuGeO_3$, peut-être à cause de la faiblesse des déplacements atomiques et par conséquent des intensités associées [34, 39, 40]. Cependant, deux modes distincts de phonons de (hautes) fréquences $\Omega \simeq 151$ K et $\Omega \simeq 317$ K, possédant la symétrie requise, sont associés à la transition [40]. Ce résultat n'est pas forcément en contradiction avec la théorie de Cross-Fisher. Il a été proposé qu'un mode mou de phonon n'apparaît que si la fréquence de phonon est inférieure à environ $2T_{SP}$ [41], ce qui n'est typiquement pas vérifié dans le composé $CuGeO_3$.

2.3 Diagramme de phase champ magnétique-température

Trois phases sont clairement observées en figure I.13 : la phase uniforme (U : haute température, bas champ), la phase dimérisée (spin-Peierls) (D : basse température, bas champ) et la phase incommensurable (I : haut champ, basse température). Rappelons que par transformation de Jordan-Wigner, l'application d'un champ magnétique sur un composé spin-Peierls revient formellement à changer le remplissage, et conduit donc à l'apparition d'incommensurabilité.

Le diagramme a été établi par Hase *et coll.* sur une poudre de $CuGeO_3$ et se superpose presque parfaitement à ceux obtenus pour les composés organiques en unités réduites ($T/T_{SP}(H=0)$ et $gH/2T_{SP}(H=0)$) [42]. Il est à noter que le rapport donné par le champ moyen entre le gap de spin à température nulle et la température de transition $2\Delta^{01}(T=0)/T_{SP} \simeq 3,5$ [10] est bien respecté par les composés organiques (par exemple $\simeq 3,50$ pour TTF-CuBDT et $\simeq 3,70$ pour TTF-AuBDT) et par $CuGeO_3$ ($\simeq 3,4$).

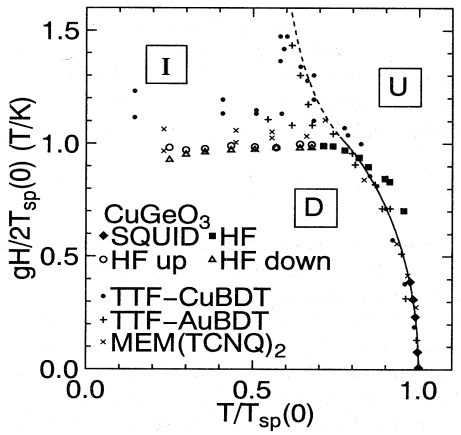

Figure I.13 – *Diagramme de phase d'une poudre de $CuGeO_3$ en unités réduites comparé à celui de composés spin-Peierls organiques (figure extraite de la référence [42]).*

Les transitions U-D et U-I sont typiquement du second ordre alors que la transition D-I est du premier ordre (voir ci-dessous). Nous allons maintenant nous intéresser à ces trois phases successivement.

2.4 Phase uniforme

Fluctuations prétransitionnelles

Au-dessus de la température de transition, les pics de superstructure se transforment en taches floues, et deviennent alors plus larges que la résolution expérimentale. Des mesures de longueurs de corrélation du réseau selon les trois axes ξ_a, ξ_b et ξ_c peuvent être déduites de leur largeur à mi-hauteur, en faisant varier l'une des trois composantes du vecteur d'onde. Pour des composés organiques tels que TTF-CuBDT et $MEM(TNCQ)_2$, des fluctuations structurales prétransitionnelles quasi isotropes ont été observées jusqu'à haute température ($\approx$ 220 K pour TTF-CuBDT [23]). La transition de spin-Peierls est alors précédée, pour ces composés et dans une large gamme de température, de fluctuations tridimensionelles du réseau. Cela n'est typiquement pas le cas pour $CuGeO_3$. Les résultats de la figure I.14 [33] indiquent que $\xi_c > \xi_b > \xi_a$ et

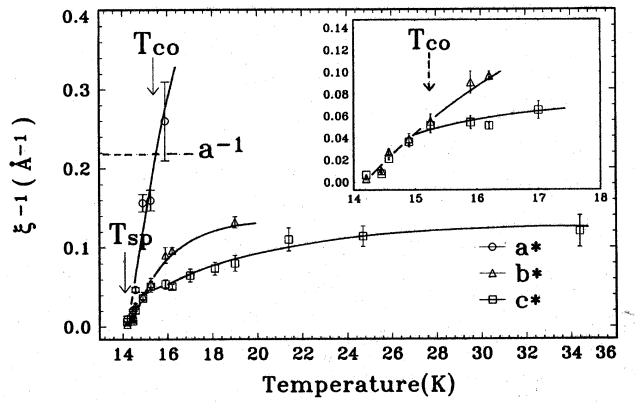

Figure I.14 – *Longueur de corrélation inverse ξ^{-1} selon les trois axes cristallographiques en fonction de la température obtenue sur un monocristal de $CuGeO_3$. L'insert est un agrandissement. T_{co} est la température au-dessus de laquelle le composé peut être considéré comme une superposition de plans décorrélés (figure extraite de la référence [33]).*

que les trois longueurs divergent bien à la température critique comme $(T - T_{SP})^{-1/2}$. Cependant, un cross-over intervient à $T_{co} = 15,5$ K (juste 1,3 K au-delà de T_{SP}), température au-dessus de laquelle ξ_a devient plus petite que la distance entre chaînes, signalant le passage dans un régime bidimensionnel. Les fluctuations deviennent même unidimensionnelles (dans la direction c des chaînes) au-dessus de 19 K. De plus, les fluctuations prétransitionelles ne sont observées que jusqu'à des températures de l'ordre de 35 K. Cet intervalle prétransitionnel est à comparer avec les résultats de Hirota *et coll.*, qui n'ont mis en évidence des fluctuations prétransitionelles quasi élastiques (< 1 meV) par diffusion de neutrons que jusqu'à 16 K [43]. Cela indique donc un ordre de grandeur de l'énergie des fluctuations prétransitionelles du réseau dans $CuGeO_3$. Par analogie avec la transition de Peierls pour laquelle les fluctuations structurales

créent un pseudogap dans la densité d'états à un électron [44], on s'attend à ce que les fluctuations spin-Peierls dans $CuGeO_3$ ouvrent un pseudogap dans le spectre d'excitation magnétique. Celui-ci a été observé expérimentalement, notamment par diffusion inélastique de neutrons, mais dans une zone de température restreinte au-dessus de T_{SP}.

2.5 Phase dimérisée

Optique

Les représentations irréductibles des vibrations optiques de $CuGeO_3$ correspondent à 12 (30) modes actifs en Raman et 13 (22) en infra-rouge au-dessus (au-dessous) de la température de transition [45, 46, 47]. Les modes supplémentaires sont activés par le repliement de la zone de Brillouin lors de la dimérisation. À haute température, tous les modes ainsi attendus ont été observés. Par contre, la plupart des modes liés à la transition n'ont pas été mis en évidence, sans doute à cause de leur faible intensité.

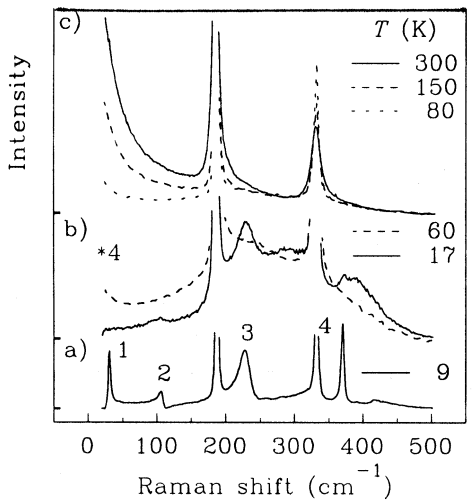

Figure I.15 – *Intensité Raman obtenue sur un monocristal de $CuGeO_3$ dans la phase dimérisée à 9 K (a), dans le régime ordre à courte portée de la phase uniforme (b) et dans la phase uniforme à haute température (c) (figure extraite de la référence [48]).*

La diffusion Raman est un moyen efficace pour sonder les fluctuations magnétiques. En effet, le spectre Raman est typiquement sensible à la densité d'états. Le spectre Raman (en géométrie cc) de $CuGeO_3$ dans la phase dimérisée est indiqué sur la figure I.15(a) [49, 48, 50, 51, 52]. Le pic asymmétrique 1 à 32 cm^{-1} correspond à un **état lié singulet** sous le continuum, souvent appelé abusivement « état lié de magnons ». Trois pics de phonons apparaissent dans la phase dimérisée à 105, 370 (et 820) cm^{-1}. Le pic 2 à 105 cm^{-1} est identifié comme un mode Fano [53], c'est-à-dire un fort couplage entre un phonon et le continuum d'excitations magnétiques. Un continuum de diffusion commençant au-delà de 30 cm^{-1} est observé avec un maximum aigu au pic

3 à 230 cm^{-1} = 330 K. Ce pic est lié au maximum de la relation de dispersion des magnons ω_{max}, observée par diffusion inélastique de neutrons ($2\omega_{max} \simeq 320$ K). Une étude détaillée à faible énergie [54] a mis en évidence un faible pic vers 19 cm^{-1}. Celui-ci a été attribué à un processus activé thermiquement, c'est-à-dire à une transition à partir, non du fondamental, mais d'un état excité. Dans le régime d'ordre à courte portée (température inférieure à 60 K), on distingue encore le haut de la relation de dispersion des magnons à 230 cm^{-1} (voir flèche en figure I.15(b)). À haute température, ce dernier pic n'est plus observable et des fluctuations de basse énergie se développent (figure I.15(c)). Notons que les autres pics correspondent à des phonons.

Enfin, le spectre infra-rouge de $CuGeO_3$ est typique de celui d'un isolant ionique, incluant tous les modes de phonons attendus à haute température. Dans la phase dimérisée, un seul nouveau mode apparaît clairement à 800 cm^{-1} pour $E \parallel b$ [45, 46]. Par contre, selon $E \parallel c$, les spectres sont rigoureusement identiques au-dessus et au-dessous de la transition. Ce mode, activé par la transition, est situé dans une région de haute réflectivité et est distinguable par son absorption plus grande. Une étude détaillée (voir figure I.16) montre clairement sa dépendance en température, et sa liaison avec la transition. Ce mode apparaît comme un nouveau pic dans la conductivité, obtenue par transformée de Kramers-Krönig de la réflectivité. Qualitativement, ce nouveau mode de phonon peut être compris comme un phonon de bord de zone au-dessus de la transition et se retrouvant en centre de zone au-dessous de la transition, par le repliement de la zone de Brillouin, lors de la dimérisation. En prenant un forme gaussienne pour ce pic de conductivité, DAMASCELLI *et coll.* ont obtenu son intensité sous la forme $(1-T/T_{SP})^{2\beta}$ avec $\beta \simeq 0,26$, en bon accord avec ce qui a été mesuré par rayons X ou neutrons [45, 46].

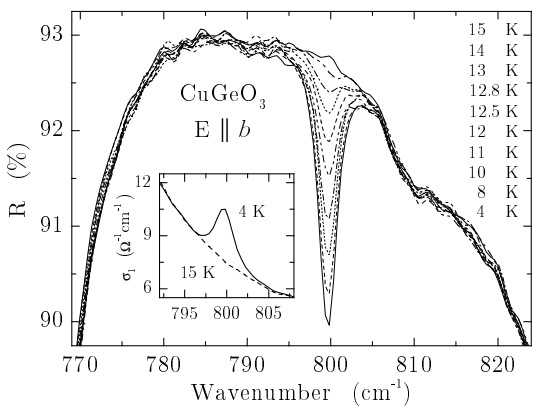

Figure I.16 – *Détail de la dépendance en température de la structure à 800 cm^{-1} avec $E \parallel b$ dans le spectre de réflectivité. L'insert indique la conductivité dynamique obtenue au moyen de la transformation de Kramers-Krönig et un nouveau pic est clairement identifiable sous la transition (figure extraite de la référence [45]).*

2.6 Phase incommensurable

En partant de la phase dimérisée et en augmentant le champ magnétique, une transition vers une phase incommensurable, c'est-à-dire où les corrélations de spin ne sont plus maximales au vecteur d'onde π, a lieu vers 12 T. L'une des conséquences les plus marquantes est la fermeture du gap de spin singulet-triplet. En effet, la présence du champ magnétique ajoute un terme Zeeman au hamiltonien : $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = -\gamma H \sum_i S_i^z$. Si ce terme ne change pas l'énergie du singulet, la dégénérescence du triplet est levée et l'une de ses composantes voit son énergie diminuer linéairement avec le champ, comme cela a été vérifié expérimentalement par diffusion de neutrons (figure I.17). Très grossièrement, on atteint le champ critique au moment du croisement entre le singulet et le triplet de plus basse énergie.

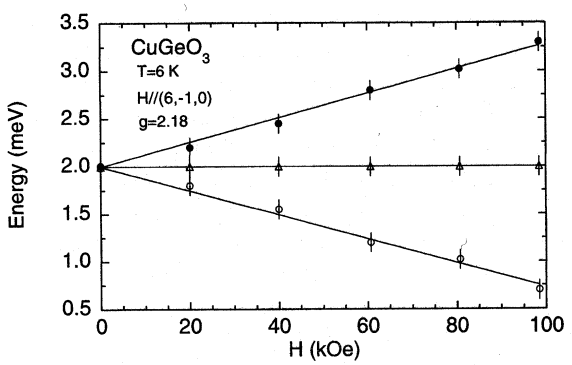

Figure I.17 – *Dépendance en champ magnétique des trois composantes du gap à* $k_{\text{AF}} = (0, 1, 1/2)$ *pour une température de* 6 *K sur un monocristal de* $CuGeO_3$ *(figure extraite de la référence [34]).*

Au-delà du champ critique, l'apparition d'incommensurabilité peut être mise en évidence en étudiant la structure du réseau par rayons X. Kiryukhin *et coll.* [55] ont sondé à 4 K l'intensité de la réflexion autour du pic de superstructure (7/2,1,k), avec k autour de 5/2. Au-dessous du champ critique, la situation est typiquement la même qu'en champ nul : un seul pic existe et sa largeur est inférieure à la résolution expérimentale. Lorsque le champ augmente, le pic associé à la phase dimérisée disparaît et laisse place à deux satellites (voir figure I.18). Là encore, la largeur de ces satellites est inférieure à la résolution expérimentale, ce qui implique une structure incommensurable à longue portée. La coexistence des pics commensurables et incommensurables sur une région de champ magnétique de l'ordre de $0,2$ T indique que la transition D-I est du premier ordre, ce qui est confirmé par la structure en marche d'escalier de l'intensité du pic d'incommensurabilité en fonction du champ magnétique [56]. Lorsque le champ augmente, l'incommensurabilté augmente, et un troisième pic apparaît. Le fondamental est alors un réseau de solitons, c'est-à-dire que des domaines dimérisés sont séparés par des spins 1/2 non appariés (parois), qui apparaissent comme des défauts topologiques. Typiquement, le nombre de solitons, et par conséquent, l'aimantation et

l'incommensurabilité, augmentent avec le champ. Par contre, l'extension spatiale de la partie élastique d'un soliton est quasi indépendante du champ et a été évaluée à environ 13 sites à très basse température, ce qui implique un recouvrement non négligeable des solitons à haut champ, vu que la distance intersolitons est déjà d'environ 40-70 sites à 13 T.

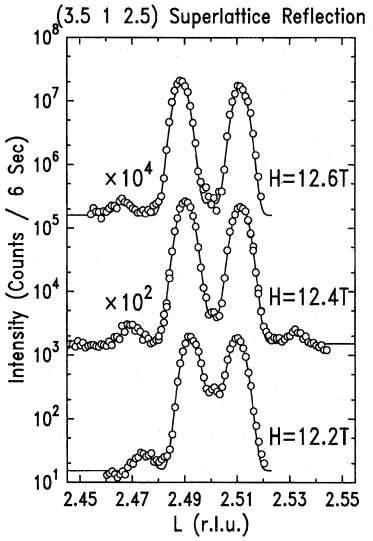

Figure I.18 – *Intensité du pic de superstructure en réflexion par rayons X selon la direction (7/2,1,L) à 4 K sur un monocristal de $CuGeO_3$ avec différents champs magnétiques appliqués selon l'axe c supérieurs à la valeur critique. Les auteurs ont évalué le champ critique dans la direction c à 11,2 T (figure extraite de la référence [55]).*

Ces solitons possèdent une contribution importante dans la susceptibilité magnétique et l'aimantation locales, et peuvent donc être mis en évidence par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) sur les cuivres. En effet, la RMN permet de sonder localement l'aimantation des différents sites. Au-dessous du champ critique, chaque raie est symétrique et très mince, reflétant une aimantation locale uniforme et nulle. Fagot-Revurat *et coll.* ont observé, au-dessus du champ critique, pour chacune des six raies (trois transitions possibles et deux isotopes : ^{63}Cu et ^{65}Cu), le même profil fortement asymétrique (figure I.19(b)), constitué d'une singularité à bas champ et d'une « épaule » de plus faible intensité [57, 58, 59, 60]. Cela indique un nombre très important de sites de cuivre non équivalents (des sites équivalents correspondraient à des raies très fines, comme à faible champ ou à plus haute température comme en figure I.19(a)). En d'autres mots, on a affaire à une modulation incommensurable du champ magnétique local. Pour chaque raie, la partie intense et abrupte à bas champ correspond aux secteurs dimérisés majoritaires ($\bar{S}^z = 0$), comme on peut le vérifier en comparant à un spectre obtenu dans la phase dimérisée, mais à faible champ. La partie

à plus haut champ se rapporte aux solitons pour lesquels S_i^z est maximal. À la distribution de moments locaux correspond une distribution de champs locaux, et le rapport entre les deux est la constante de couplage hyperfine A_{cc}. Ainsi, le profil de la raie n'est rien d'autre que la densité de moments locaux. Une simple intégration permet donc d'obtenir le profil de la polarisation, qui est symétrique et périodique dans un système unidimensionnel. Il est à noter que tous les paramètres sont exactement déterminables : la constante de couplage hyperfine A_{cc}, connue indépendamment, relie les moments au champ magnétique, et la période spatiale se déduit aisément de l'aimantation moyenne. À partir du profil de raie S_2 de ^{63}Cu (• sur la figure I.20), la dépendance spatiale de la composante uniforme de la susceptibilité magnétique ou de l'aimantation locale a été calculée (◊ sur la figure I.20), avec une légère déformation près des *extrema* [57, 59]. L'extension spatiale de la partie magnétique du soliton a ainsi été estimée à environ 6-10 sites (la dernière valeur étant obtenue juste au-dessus du champ critique) [60] et la distance entre solitons à environ 70 sites à 15 T. L'accord avec les résultats obtenus par rayons X est assez bon. Lorsque le champ magnétique augmente, le nombre de solitons augmente, et leur distance moyenne diminue donc.

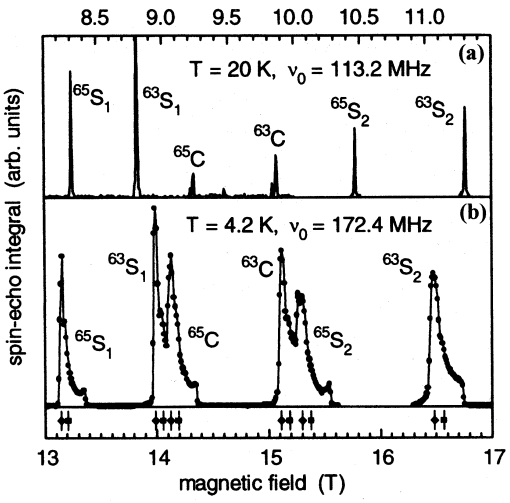

Figure I.19 – *Intensité RMN sur les Cu à fréquence fixe d'un monocristal de $CuGeO_3$ avec un champ magnétique selon c en phase U (T=20 K) et I (T=4 K et H>H_c ≃12 T). C représente le pic central associé à la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ (le premier satellite S_1 est associé à $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ et le second satellite S_2 à $3/2 \leftrightarrow 1/2$) (figure extraite de la référence [57]).*

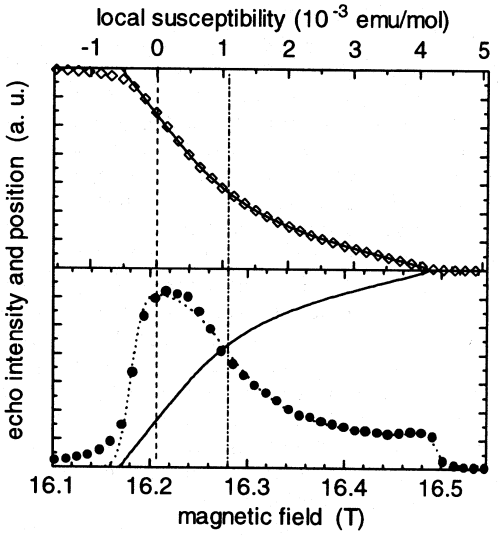

Figure I.20 – *Forme de la raie associée à la transition ^{63}Cu $(3/2 \leftrightarrow 1/2)$ obtenue sur un monocristal de $CuGeO_3$ à 1,4 K avec $\nu_0 = 169,5$ MHz (en dessous) ainsi que la composante uniforme (au-dessus) de l'aimantation locale $S^z(i)$, i étant sur l'axe vertical, tirée de l'intégration numérique de la forme de raie précédente (figure extraite de la référence [57]).*

Il est à noter que leur profil spatial devient typiquement sinusoïdal à partir de 26 T environ [59, 61, 60]. Le rapport entre l'amplitude de la partie alternée et uniforme de la modulation varie entre 1, 4 juste à la transition, et 1 à haut champ ($\simeq$ 26 T).

2.7 Impuretés

L'une des caractéristiques de $CuGeO_3$ est la possibilité de le doper assez aisément, contrairement aux composés organiques, pour lesquels la solubilité des dopants est très faible. HASE *et coll.* ont observé une décroissance rapide de la température de transition $T_{SP}(x)$ en fonction du pourcentage d'impureté x dans le composé $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$ [62] (l'impureté non magnétique Zn substitue les spins localisés sur les sites de Cu et donc en première approximation ouvre les chaînes de spins). Ils ont, de plus, observé l'apparition d'une nouvelle phase, qu'ils ont interprétée comme une phase verre de spin. Par la suite, cette phase a été identifiée sans ambiguïté comme une phase antiferromagnétique par des mesures de chaleur spécifique [63], de diffusion de neutrons [64] ou RMN (dans le cas du dopage au Si) [65]. L'abaissement de la température de transition est, de plus, accompagné d'une rapide diminution du gap de spin [64].

i) Coexistence entre phases spin-Peierls et antiferromagnétique

REGNAULT *et coll.* ont mis en évidence par diffusion élastique de neutrons sur le composé dopé au Si $CuGe_{1-y}Si_yO_3$, avec $y = 0,007$, la coexistence entre les phases spin-Peierls et antiferromagnétique [66]. La coexistence des deux phases est déduite de

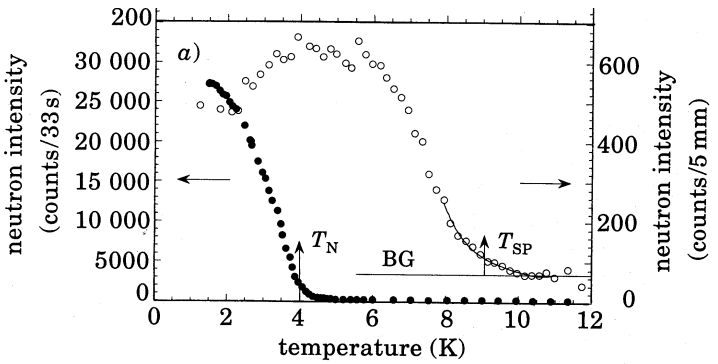

Figure I.21 – *Dépendance en température de l'intensité des pics de neutrons aux vecteurs (1/2,3,1/2) (○, spin-Peierls) et (0,1,1/2) (●, antiferromagnétique) pour un monocristal de $CuGe_{1-y}Si_yO_3$ avec $y = 0,007$ (figure extraite de la Référence [66]).*

l'intensité finie des pics associés aux vecteurs réciproques correspondans, c'est-à-dire de la famille de (1/2,0,1/2), et (0,0,1/2) respectivement. La dépendance en température de l'intensité associée à ces deux pics est indiquée en figure I.21, montrant indubitablement que les deux phases sont présentes simultanément sous la température de Néel. Cette coexistence entre phases spin-Peierls et antiferromagnétique semble être en fait

générique pour tout type de dopage, aussi bien hors chaîne donc que dans la chaîne sur les sites de cuivre, avec des impuretés magnétiques (dopage au Ni) ou non magnétique (Zn ou Mg). On insistera particulièrement sur le fait que les ordres spin-Peierls et antiferromagnétique observés sont bien à longue portée, c'est-à-dire que la largeur observée des pics associés est clairement limitée par la résolution expérimentale.

De plus, REGNAULT *et coll.* [66] ont mis en évidence dans le facteur de structure dynamique un pic à basse énergie $\approx 0,2$ meV (c'est-à-dire sous le gap $\Delta^{01} \simeq 2$ meV), associé à la phase antiferromagnétique, toujours sur le composé $CuGeO_3$ dopé au Si.

ii) Comparaison quantitative entre les différents types de dopage

Des courbes typiques de susceptibilité magnétique pour $CuGeO_3$ dopé sur chaîne en Zn (S=0) et Ni (S=1) sur les sites de Cu sont indiquées sur la figure I.22 [67] (voir par exemple la référence [65] pour le dopage au Si). Sur la partie « haute température », on

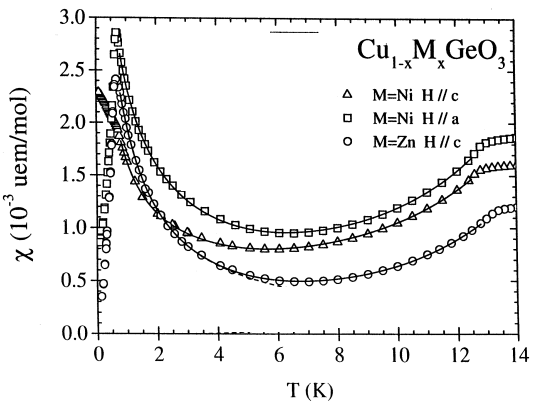

Figure I.22 – *Susceptibilité magnétique en fonction de la température de monocristaux de $CuGeO_3$ dopés en Ni ($x = 0,008$) et Zn (x=0,007) sur les sites de Cu (figure extraite de la référence [67]).*

observe une diminution isotrope de la susceptibilité magnétique, synonyme de transition spin-Peierls (à plus basse température que le composé pur). Quand la température diminue encore, on observe une seconde transition. La susceptibilité magnétique s'annule alors mais seulement dans une seule direction (c en général et a pour le dopage au Ni, voir figure I.22). Elle tend vers une constante finie pour les autres orientations. Ce comportement correspond à une transition antiferromagnétique. Le dopage a donc pour effet de diminuer, voire de faire disparaître la température spin-Peierls, et de créer une température de Néel T_N finie.

Pour les faibles concentrations (c'est-à-dire quand la phase spin-Peierls existe encore à basse température), la variation de la susceptibilité magnétique a été approchée entre T_N et T_{SP} par une partie spin-Peierls, et une partie type Curie-Weiss, pour rendre compte des spins 1/2 localisés, libérés par les impuretés. Leur nombre est alors évalué (sous la température T_{SP}) par leur contribution dans la susceptibilité magnétique. Il

apparaît ainsi que chaque impureté non magnétique Zn ou Mg (substituée sur les sites de cuivre) libère un spin 1/2 [68, 67, 69]. Un dopage en Si sur les sites de Ge semble trois fois plus efficace, c'est-à-dire que trois spins 1/2 sont libérés par chaque Ge substitué. Cela peut s'interpréter, dans la mesure où, selon KHOMSKII *et coll.* [30], le Ge joue un rôle essentiel dans le superéchange entre spins 1/2 plus proches voisins pour deux chaînes différentes. Néanmoins, cette théorie n'expliquerait qu'un facteur deux entre les dopages sur les sites de Ge et sur ceux de Cu. Une explication de ce désaccord pourrait être que les deux spins 1/2 libérés par l'insertion d'un Ge ne sont pas indépendants, et donc, que leur prise en compte dans la susceptibilité magnétique par contribution de type Curie-Weiss n'est qu'approximative. Les effets du dopage en Ni présentent quelques différences. Notamment, un cross-over a été observé vers 10 K, repéré par une irrégularité dans la variation de la susceptibilité magnétique pour des dopages un peu plus importants que celui de la figure I.22. Néanmoins, il semble que chaque Ni sur la chaîne libère aussi approximativement un spin 1/2 à basse température.

iii) Diagramme de phase température-dopage

Résumons les principales caractéristiques du diagramme de phase. À faible dopage est observée à basse température une phase de coexistence (D-AF) des ordres spin-Peierls et antiferromagnétique [66, 70, 71]. Il semble que cette caractéristique ait lieu quel que soit le dopage $x \neq 0$ (voir [72] pour le dopage au Zn). À fort dopage, la phase spin-Peierls (SP) disparaît totalement et lorsque la température diminue, le composé passe directement de la phase uniforme paramagnétique (U) à la phase (uniforme) antiferromagnétique (U-AF). La limite entre ces deux régimes se situe aux alentours de $x \approx 0,025$.

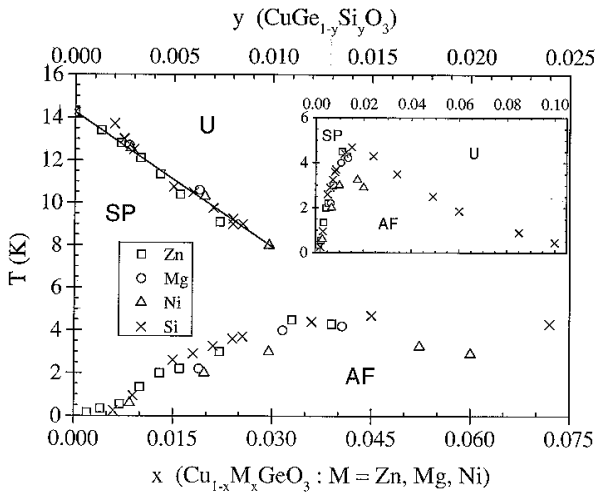

Figure I.23 – *Diagramme de phase « universel » (pourcentage d'impureté x ou $y = 3x$, température) pour $Cu_{1-x}M_xGeO_3$ (M=Zn, Mg et Ni) et $CuGe_{1-y}Si_yO_3$ obtenu par étude de la susceptibilité magnétique. L'insert est un agrandissement de la zone des faibles dopages (figure extraite de la référence [67]).*

De plus, les différents types de dopage mènent à des diagrammes de phase semblables [67, 73]. La seule différence est que le dopage en Si sur les sites de Ge, noté y, semble trois fois plus efficace que le dopage sur les sites de Cu, noté x. Ainsi, dans le diagramme de phase « universel » obtenu en figure I.23 par étude de la susceptibilité magnétique, le dopage est repéré par x ou y avec la correspondance $y = 3x$.

Il reste, néanmoins, quelques incertitudes sur l'établissement d'un diagramme de phase précis. MASUDA *et coll.* [74] puis NAKAO *et coll.* [75] ont observé, par étude de la susceptibilité magnétique et par diffusion de neutrons, une valeur critique du dopage en Mg ($x_c \approx 0,023$ ou $0,027$ respectivement) pour laquelle la transition de spin-Peierls disparaît, **et** la température de Néel de la phase antiferromagnétique subit une discontinuité. Une transition du premier ordre entre la phase de coexistence spin-Peierls-antiferromagnétisme (D-AF) et la phase antiferromagnétique typique (U-AF) a été observée. Cela conduit à des diagrammes de phase similaires à ceux de la figure I.24. Il est à noter que l'obervation d'une valeur critique similaire $x_c \approx 0,020$ pour le composé dopé au Ni confirme l'universalité du diagramme de phase vis-à-vis du type de substituant [73].

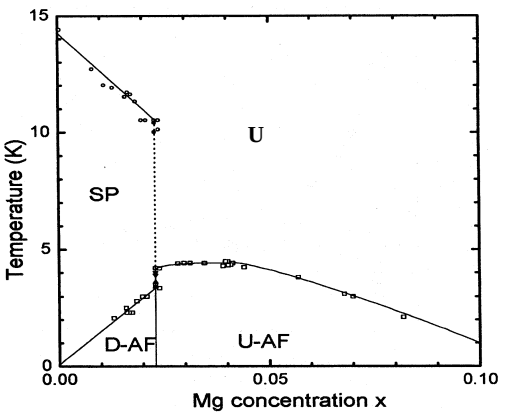

Figure I.24 – *Diagramme de phase (pourcentage en impureté x, température) pour le composé $Cu_{1-x}Mg_xGeO_3$ obtenu par étude de la susceptibilité magnétique (figure extraite de la référence [74]).*

Une étude par diffraction de rayons X sur le composé $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$ suggère que, au-dessous du dopage critique x_c, l'ouverture du gap de spin se passe à une température sensiblement plus élevée que celle où la dimérisation du réseau devient à longue portée [76].

iv) Influence du dopage sur l'optique

Le spectre Raman est typiquement sensible à la densité d'états, et devrait présenter de nouvelles structures dans le composé $CuGeO_3$ dopé. Effectivement, en figure I.25, on constate très clairement que la conséquence la plus marquante du dopage est la modification du spectre à basse énergie sous l'état lié, mentionné précédemment à $29,7\ cm^{-1}$.

On note l'apparition d'une nouvelle excitation bien définie à environ 15 cm^{-1}. Cette résonance est synonyme d'un nouvel **état lié singulet** sous le continuum, dans lequel les impuretés non magnétiques sont impliquées. Nous reviendrons plus tard sur ce point, de manière plus théorique (voir pages 104 et 116).

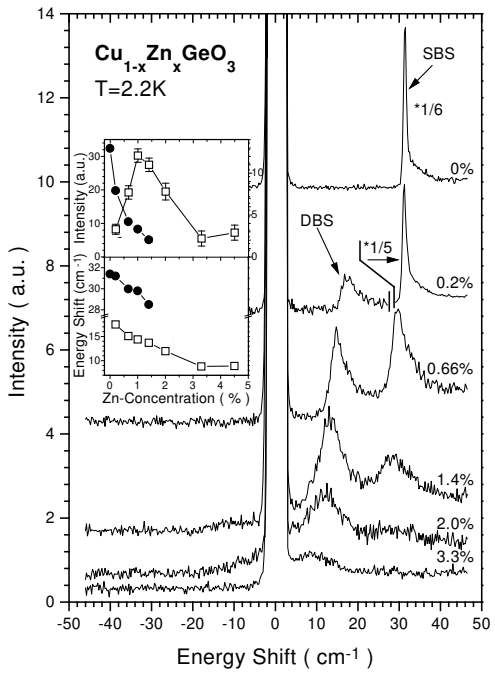

Figure I.25 – *Intensité Raman obtenue sur divers monocristaux de* $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$ *avec* x *compris entre* 0 *(composé* $CuGeO_3$ *pur) et* $0,033$ *à* $T = 2,2$ *K. Les inserts montrent le poids (en haut) et l'énergie (en bas) associés à la résonance liée à l'impureté (□) et à la résonance correspondant à un état lié magnétique observé pour le composé pur à environ* 30 cm^{-1} *(•) en fonction du dopage* x *(figure extraite de la référence [77]).*

3 Le second composé inorganique : NaV_2O_5

α'-NaV_2O_5 (appelé dans la suite de cette thèse NaV_2O_5) est l'un des composés de la famille $Na_xV_2O_5$ pour lesquels sept phases ont été déterminés en fonction de x [78]. La phase α' $(0,7 \leq x \leq 1,0)$ est un isolant, qui cristallise à température ambiante dans une structure orthorhombique. Les paramètres de maille sont, à température ambiante, $a = 11,3$ Å, $b = 3,6$ Å et $c = 4,8$ Å. Sa structure est faite de doubles chaînes de pyramides légèrement distordues VO_5 le long de l'axe b pointant alternativement vers

le haut et vers le bas, en partageant une arête (voir figure I.26). Ces doubles chaînes sont liées entre elles par des sommets communs de pyramides, pour former les couches *ab*. Ces couches sont quant à elles séparées par des ions sodium résidant entre les plans. Ainsi la cellule élémentaire contient deux motifs pyramidaux dans la direction *a* (c'est-à-dire que selon *a*, quatre chaînes font partie de la cellule élémentaire), et un seul dans les directions *b* et *c* (voir par exemple la figure I.30 pour une vue schématique des plans *ab*).

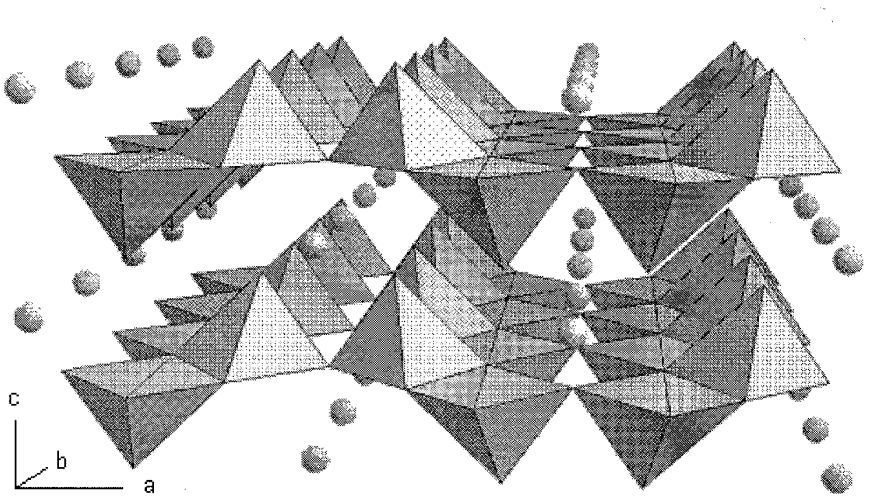

Figure I.26 – *Structure cristalline de NaV_2O_5. Les sommets des pyramides sont occupés par les oxygènes alors que les ions vanadium résident au centre de ces mêmes pyramides (figure extraite de la référence [79]).*

En 1975, Carpy et Galy ont réalisé des expériences de rayons X à température ambiante sur des échantillons de polycristaux de NaV_2O_5, et lui ont attribué le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1mn$ [80]. Plus précisément, selon cette hypothèse, les ions vanadium sont alternativement, une chaîne sur deux, dans l'état V^{4+}, et portent un spin 1/2 ou dans l'état V^{5+}, et sont donc non magnétiques. Pour résumer, selon cette structure, les chaînes de spin 1/2 sont séparées par des chaînes non magnétiques, ce qui devrait conférer au composé un bon caractère unidimensionnel. Notons que NaV_2O_5 et CaV_2O_5 sont isostructuraux, la différence étant que tous les ions vanadium sont dans l'état V^{5+}.

En 1996, Isobe et Ueda [15] ont effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur des poudres de NaV_2O_5. Il ont constaté une rapide décroissance de la susceptibilité magnétique au-dessous de 34 K, suggérant une transition de spin-Peierls (voir figure I.27). De plus, la susceptibilité à haute température est très précisément reproduite par celle d'une chaîne spin 1/2, dite de Bonner-Fisher [19], ce qui corrobore la structure proposée. L'intégrale d'échange entre premiers voisins a ainsi été évaluée à environ 560 K, en bon accord avec la valeur $J \simeq 530$ K obtenue de la même manière sur d'autres échantillons, *a priori* de moindre qualité [81]. On notera que la chute

de la susceptibilité observée est très sensible à une éventuelle déficience en Na, vu qu'elle n'est plus observée pour $x < 0,97$ (et évidemment pour $x > 1$) sur le composé $Na_xV_2O_5$ [82]. En 1997, WEIDEN *et coll.* [83] ont réalisé la même expérience, mais

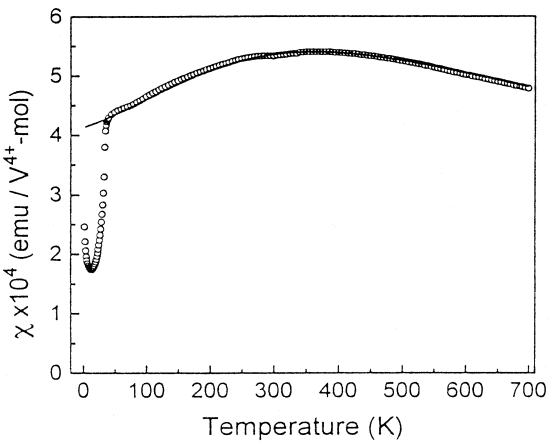

Figure I.27 – *Susceptibilité magnétique obtenue pour une poudre de NaV_2O_5. Le trait continu indique un fit par la loi de* BONNER-FISHER *(figure extraite de la référence [15]).*

sur un monocristal de NaV_2O_5. Ils ont clairement observé une décroissance **isotrope** de la susceptibilité, et ont constaté une certaine dépendance de la température de transition vis-à-vis du champ magnétique qui, quoique bien plus faible que dans le cas de $CuGeO_3$ par exemple, montre la nature magnétique de la transition. Leur estimation de l'intégrale d'échange est d'environ $J \simeq 440$ K, et ils ont déduit de la forme exponentielle de la décroissance un gap de spin $\Delta^{01} \simeq 85$ K $\simeq 7,3$ meV, soit un rapport $\Delta^{01}/J \simeq 0,19$.

Des mesures de diffusion de rayons X ont mis en évidence l'apparition de pics de superstructure pour les vecteurs d'onde du type (1/2,1/2,1/4) [84, 85]. Cela implique une dimérisation de la chaîne selon l'axe b. De manière plus surprenante, la cellule élémentaire comprend quatre unités selon a et c sous la température critique (à haute température, il y a déjà deux motifs selon a dans la cellule élémentaire). Nous tenterons d'interpréter ce point plus tard. L'intensité associée à un pic de superstructure s'annule typiquement à la température de transition comme $(T - T_{SP})^{2\beta}$ avec $\beta \simeq 0,2$ [84] ou $\beta \simeq 0,15$ [85], ce qui indique une transition du second ordre. Des fluctuations prétransitionnelles ont été détectées jusqu'à 90 K. Ces fluctuations sont tridimensionnelles jusqu'à $\simeq 50$ K, et unidimensionnelles au-delà de $\simeq 60$ K [85].

Des expériences de diffusion inélastique de neutrons sur une poudre de NaV_2O_5 ont mesuré un gap de spin d'environ 9,8 meV dans la direction (1,1/2,0) [84]. Cette estimation est en bon accord avec la mesure réalisée à partir de la susceptibilité magnétique, et avec d'autres expériences de neutrons ultérieures réalisées sur des monocristaux [86].

De plus, une étude de RMN sur les ^{23}Na, effectuée sur une poudre alignée magnétiquement, a montré une transition de phase à 34 K [87]. En effet, deux sites de sodium

inéquivalents apparaissent sous la température critique. Un gap de ~ 98 K a aussi été déduit de la décroissance exponentielle de la susceptibilité de spin.

Les mesures de réflectivité infrarouge, sur des monocristaux de NaV_2O_5 à température ambiante, montrent un spectre typique d'un isolant. Cependant, contrairement au cas de $CuGeO_3$, tous les modes attendus n'ont pas été observés [79]. De nouvelles lignes phononiques associées à la transition ont été observées selon les axes b et c [88] (voir figure I.28), notamment à 718 cm^{-1} selon b. Le poids de ce dernier pic varie comme $(1 - T/T_{SP})^{2\beta}$ (avec $\beta \approx 0,25$) autour de la transition [88], en accord qualitatif avec les résulats de rayons X.

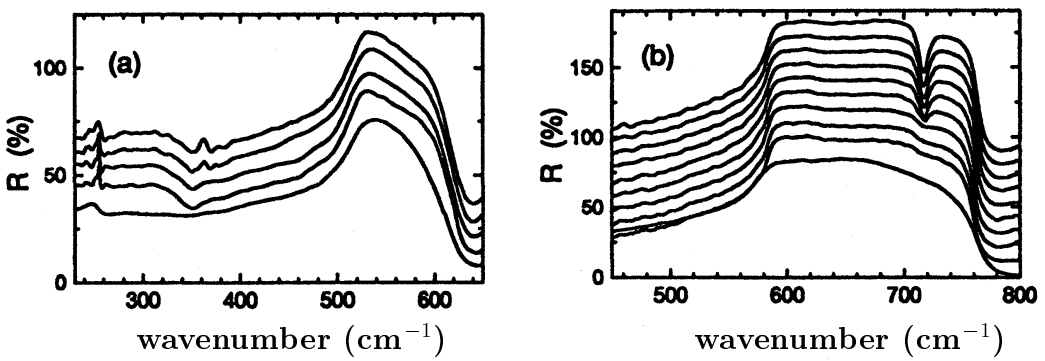

Figure I.28 – *Dépendance détaillée en température de la réflectivitité infrarouge d'un monocristal de NaV_2O_5. (a) : $E \parallel a$ et les températures sont de haut en bas :* 21,8, 25, 29, 32, 37 *et* 300 *K. (b) : $E \parallel b$ et les températures sont de haut en bas :* 21,8, 24, 27,1, 29,5, 32, 33,5, 34,3, 35,3, 38 *et* 300 *K (figure extraite de la référence [88], publication n° 3).*

Ainsi, NaV_2O_5 semble présenter toutes les caractéristiques d'un système spin-Peierls unidimensionnel modèle. Cependant la relation de champ moyen $2\Delta^{01}/kT_{SP} \simeq 3,5$, pourtant vérifiée par les composés organiques et $CuGeO_3$, prend dans ce cas la valeur inhabituelle de 6,5. De plus, selon les expériences, la température de transition varie d'environ un Kelvin. Alors, des mesures de dilatation thermique et de chaleur spécifique sur des monocristaux [89] ont montré, en fait, deux transitions de phase très voisines : une aiguë du premier ordre à $\approx 33 \pm 0,1$ K, vraisemblablement structurale, puis une du second ordre à $\approx 32,7 \pm 0,1$ K, probablement de type spin-Peierls. Une expérience de RMN sur les ^{51}V d'un monocristal de NaV_2O_5 réalisée par Ohama *et coll.* [90] a montré, qu'au-dessus de la transition, existait un seul type d'ions vanadium, dans l'état moyen $V^{4,5+}$. Par contre, sous la transition, deux types de vanadium, typiquement V^{4+} et V^{5+} coexistaient (voir figure I.29). La transition de phase comprend donc une mise en ordre des charges.

Finalement, début 1998, de nouvelles études de diffusion de rayons X sur des monocristaux de NaV_2O_5 ont montré qu'à température ambiante, le composé appartient au groupe d'espace centrosymétrique Pmmn [91, 92]. La conséquence majeure est que

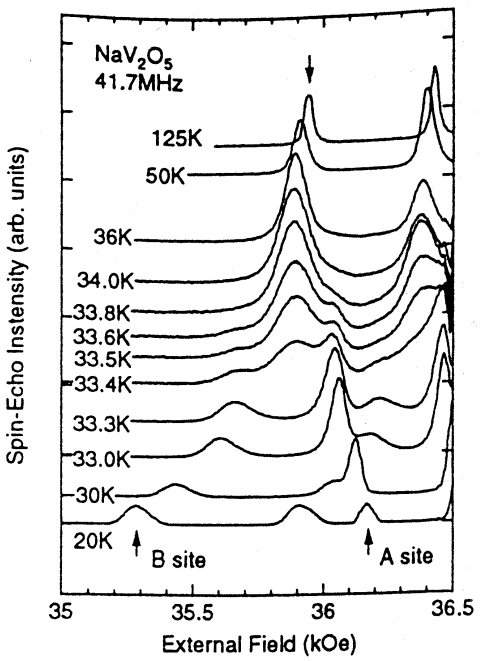

Figure I.29 – *Dépendance en température du spectre RMN sur les ^{51}V pour H selon c à fréquence fixe $\nu = 41,7$ MHz sur un monocristal de NaV_2O_5. Les lignes correspondent au troisième satellite (le petit pic central correspond au satellite suivant) (figure extraite de la référence [90]).*

tous les sites de vanadium sont équivalents (de valence $4,5$), et que l'interprétation de NaV_2O_5 en tant que chaîne de spin unidimensionnelle ne tient plus. NaV_2O_5 doit être considéré comme une échelle $1/4$ remplie et le couplage entre ces échelles est de type zigzag, formant un réseau dit en treillis.

Une expérience conjointe de diffraction de neutrons et de rayons X sur des monocristaux de NaV_2O_5 a permis de commencer à élucider la structure de la distorsion sous la température de transition [93]. En effet, chaque type d'atome est plus ou moins sensible aux neutrons ou aux rayons X, et, par recoupement, on en déduit tous les déplacements. Ainsi, la modulation structurale est essentiellement due au déplacement des ions vanadium. Une alternance court-long-long-long des atomes selon les chaînes zigzag a été proposée (voir figure I.30). Cette structure explique aisément le vecteur (1/2,1/2,1/4) de la modulation observée aux rayons X. On comprend que la maille soit doublée selon a et b par une telle distorsion. De plus, il est possible d'empiler de tels plans en les décalant de façon à obtenir une période 4, même s'il n'y a pas unicité pour la manière de procéder.

Du point de vue théorique, la situation laisse place à plusieurs interprétations. Les valeurs par exemple des intégrales de saut sont assez dispersées : $t_\perp \simeq 0,35$ eV, $t_{||} \simeq 0,15$ eV et $t_{xy} \simeq 0,012$ eV [91] (t_{xy} est l'intégrale de saut selon la chaîne zigzag et $t_\perp$, $t_{||}$ concernent les échelles), alors que $t_{xy} \simeq 0,35$ eV selon [94]. Le caractère isolant de NaV_2O_5 peut être aisément compris dans le cadre d'une échelle Hubbard ou t-J quart

remplie. Si $t_{\|}$ est petit ($t_{\|} \lesssim t_{\perp}/2$ dans la limite d'une très grande répulsion sur site U), le modèle possède un gap de charge de l'ordre de la différence $2t_{\perp}$ entre les états liant et antiliant sur les barreaux. Dans l'état isolant, le fondamental correspond à exactement un électron occupant l'état liant de chaque barreau, et il a été proposé que dans ce cas, les processus de basse énergie peuvent être décrits en terme d'une chaîne d'Heisenberg [94, 91] (chaque échelle devient alors une chaîne de spin effective), semblable à la première modélisation du composé. Cependant, tous les ions vanadium sont équivalents dans ce modèle. D'autres modèles plus sophistiqués ont été avancés pour expliquer la mise en ordre de charge observée expérimentalement [95, 96, 97, 98, 99, 100]. L'interaction coulombienne intersite joue un rôle majeur dans l'apparition d'un ordre de charge. Il a été proposé [98] que la répulsion entre électrons sur des chaînes voisines mène à des charges localisées sur un seul montant des échelles, conformément à l'image originelle du composé, ou à un ordre de type zigzag sur les échelles [95, 96, 97]. Mostovoy et Khomskii [96] ont suggéré que le couplage avec le réseau pouvait stabiliser l'ordre zigzag. Riera et Poilblanc [99] ont notamment montré qu'un couplage avec le réseau de type Holstein était aussi important que la répulsion coulombienne intersite pour obtenir une disproportion de charge. De plus, sur un réseau en treillis comportant de plus un couplage de type spin-Peierls, une alternance de liens faibles et forts selon la chaîne zigzag peut être obtenue, avec des charges plutôt localisées sur les liens faibles. La seule différence avec la configuration observée expérimentalement (voir figure I.30) est que le lien faible central est plus faible que ses deux voisins, c'est-à-dire que les distances entre les vanadiums varient plutôt sinusoïdalement, mais toujours avec une période 4.

Le spectre des excitations magnétiques de basse énergie obtenues par diffusion Raman est plus riche que dans le cas de $CuGeO_3$, où une seule résonance de basse énergie a été mise en évidence sous le continuum. Lemmens *et coll.* [101] ont observé sur le composé NaV_2O_5 une diminution de l'intensité du bruit de fond pour des fréquences

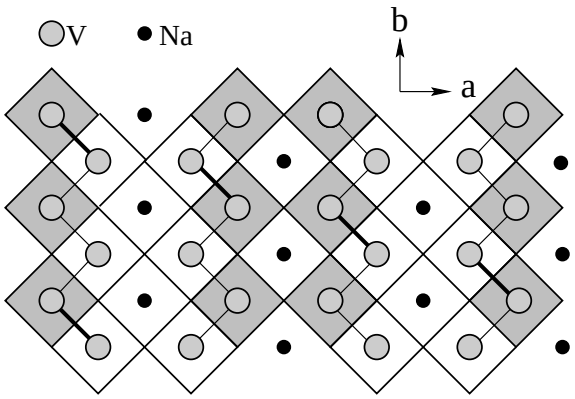

Figure I.30 – *Structure schématique de la structure des plans ab sous la température de transition selon la référence [93]. Les pyramides foncées pointent vers le bas, et les claires vers le haut (ou l'inverse). Les liens épais le long des chaînes zigzag sont raccourcis alors que les fins sont allongés.*

inférieures à 130 cm^{-1}. Trois modes à 67, 107 et 134 cm^{-1} (voir figure I.31) ont été identifiés comme des états liés de basse énergie. En effet, la dépendance en température de leur intensité est très semblable à celle du pic de basse énergie observé sur $CuGeO_3$. Les modèles théoriques existant dans le cadre des échelles ou des réseaux en treillis ne permettent encore pas d'interpréter ces résultats.

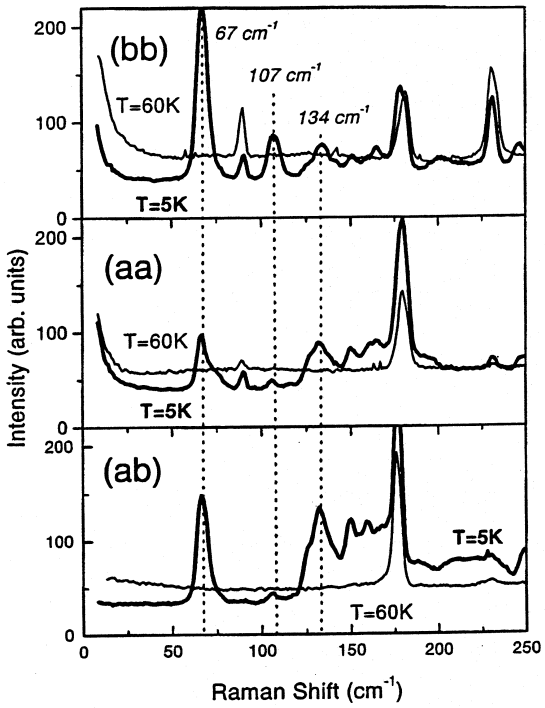

Figure I.31 – *Spectres Raman obtenus sur des monocristaux de NaV_2O_5 pour trois configurations de diffusion dans le plan ab à $T = 5$ K et $T = 60$ K. On distingue notamment trois résonances de basse énergie sous le continuum (figure extraite de la référence [101]).*

4 Conclusion partielle

Après avoir considéré les principaux résultats expérimentaux sur les composés spin-Peierls et particulièrement $CuGeO_3$, nous essaierons dans les chapitres suivants de les interpréter d'un point de vue théorique. Les modèles envisagés devront absolument posséder un gap de spin associé à une distorsion du réseau. De plus, des états liés de basse énergie singulet (observé par diffusion Raman) et triplet (observé par diffusion inélastique de neutrons) doivent être présents. La présence d'un mode mou ne semble par contre pas requise d'après les expériences de neutrons sur $CuGeO_3$. Ensuite, la présence d'impuretés augmente le nombre d'états liés (expériences de susceptibilité magnétique ou de diffusion Raman). Enfin, la coexistence entre ordres antiferro-

magnétique et spin-Peierls doit pouvoir être interprétée. Ainsi, toutes les motivations précédentes devront rester à l'esprit lors de l'étude théorique qui suit.

Chapitre II

Modèles et méthodes numériques

Les hamiltoniens unidimensionnels de spin quantiques sont des objets faciles à définir, très étudiés d'un point de vue théorique et suffisamment complexes pour comporter assez peu de résultats analytiques exacts. Ainsi, la résolution en 1931 par Ansatz de Bethe [102] du hamiltonien *a priori* le plus simple pour des spins 1/2, appelé hamiltonien d'Heisenberg, est déjà non triviale et ne fournit que l'énergie du fondamental ainsi qu'une expression complexe de sa fonction d'onde. Lieb, Schultz et Mattis (LSM) [103] ont construit en 1962 pour les hamiltoniens de spin 1/2 (puis demi entier) invariants par translation spatiale et par rotation de spin (donc notamment pour le hamiltonien d'Heisenberg) un état orthogonal au fondamental et infiniment proche en énergie, ce qui implique typiquement l'absence de gap dans de tels systèmes. En 1969, Majumdar et Ghosh ont obtenu sous une forme très simple l'expression du fondamental pour une extension du hamiltonien d'Heisenberg incluant un couplage entre seconds voisins [104]. Affleck, Kennedy, Lieb et Tasaki ont ensuite montré en 1988 que l'on pouvait construire une classe de modèles, incluant celui de Majumdar et Ghosh, dont on connaît le fondamental sous une expression simple [105].

Ainsi, jusqu'au début des années 1980, par généralisation tacite du thérorème LSM, il était communément admis que toutes les chaînes de spin quantiques ne comportaient pas de gap de spin. Haldane a alors montré par une approche type modèle σ-non linéaire que les chaînes de spin entier et demi-entier avaient en fait un comportement fondamentalement différent [106]. Ce résultat fut confirmé numériquement [107, 108] et quelques années plus tard expérimentalement, typiquement sur les composés $CsNiCl_3$ [109] (le premier chronologiquement, mais comportant un couplage interchaîne rendant l'interprétation difficile) et $Ni(C_2H_8N_2)_2\,NO_2\,ClO_4$ (NENP) [110]. Ainsi, la synthèse de nombreux composés, notamment organiques, a relancé la physique des chaînes de spin, permettant de multiples comparaisons entre théorie et expérience. Plus récemment, la découverte en 1993 du premier composé spin-Peierls inorganique $CuGeO_3$ [14] a de nouveau suscité une grande activité théorique et expérimentale sur les chaînes de spin.

La première partie de ce chapitre est une introduction aux modèles spin-Peierls. Nous allons dans un premier temps précisément établir l'expression des principaux

modèles permettant de décrire les composés spin-Peierls, c'est-à-dire la chaîne d'Heisenberg statiquement dimérisée puis couplée à des phonons adiabatiques ou dynamiques et ensuite rappeler ou mettre en évidence leurs propriétés fondamentales. Cependant, les phénomènes physiques impliqués et donc les modélisations correspondantes sont souvent trop complexes pour pouvoir être traités analytiquement de façon satisfaisante. Des traitements numériques sont alors nécessaires afin d'obtenir des résultats quantitatifs directement confrontables aux expériences. Par exemple, en 1964, Bonner et Fisher [19] ont montré dans un article pionnier l'extrême utilité de la Diagonalisation Exacte pour les chaînes de spin unidimensionnelles. Ainsi, lors de la deuxième partie, nous décrivons chronologiquement dans leurs grands principes les trois principales méthodes numériques permettant de traiter les problèmes de fermions fortement corrélés, soit explicitement la Diagonalisation Exacte, le Monte-Carlo Quantique et le Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité (DMRG en anglais). Il est à noter que cette partie présente par conséquent un intérêt principalement technique et le lecteur non spécialiste et non intéressé pourra directement passer à la suite. La troisième partie est consacrée à quelques illustrations fondamentales de ces techniques numériques sur les modèles spin-Peierls. On abordera notamment les spécificités numériques propres à chaque modèle.

1 Description des principaux modèles

1.1 Introduction

Les chaînes spin-Peierls sont typiquement décrites au-dessus de la température de transition comme des chaînes (antiferromagnétiques) de spin 1/2 modélisées par le hamiltonien d'Heisenberg :

$$\mathcal{H}_{\text{Heisenberg}} = J \sum_i \vec{S}_i . \vec{S}_{i+1}. \tag{1}$$

Cependant, dans le cas de $CuGeO_3$, la dépendance de la susceptibilité en fonction de la température est très mal reproduite par la loi de Bonner-Fisher [19] (voir la figure I.7). Riera et Dobry [111] puis Castilla, Chakravarty et Emery [112] ont proposé d'inclure une interaction antiferromagnétique J_2 entre seconds voisins :

$$\mathcal{H}_{\text{frustré}} = J \sum_i \vec{S}_i . \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \vec{S}_i . \vec{S}_{i+2}. \tag{2}$$

Ce nouveau terme est dit frustrant car dans l'image classique, il est impossible de minimiser simultanément les termes premiers et seconds voisins. La valeur de la frustration $\alpha = J_2/J$ permet de fixer la position du maximum de la susceptibilité et l'accord avec les résultats expérimentaux est très bon (figure II.1). Des résultats tels que $J \simeq 160$ K, $\alpha \simeq 0,36$ et $J \simeq 120$ K, $\alpha \simeq 0,24$ ont été respectivement obtenus, montrant la forte frustration du composé. Des études ultérieures ont confirmé le premier jeu de valeurs [113, 114].

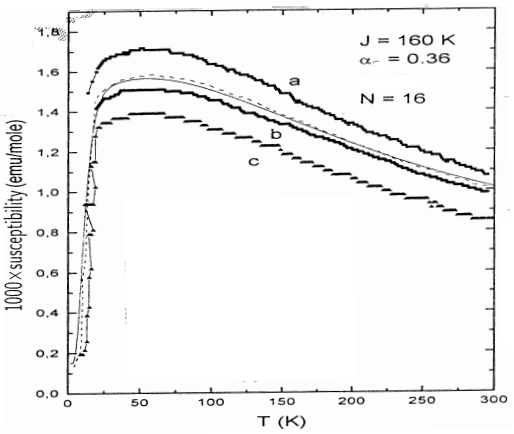

Figure II.1 – *Comparaison entre les susceptibilités magnétiques de* Hase *et coll. [14] selon les trois axes cristallographiques, sur une poudre de $CuGeO_3$ (ligne avec tirets) et par Diagonalisation Exacte d'une chaîne d'Heisenberg frustrée de 16 sites avec $J = 160\ K$ et $\alpha = 0,36$ (ligne continue) (figure extraite de la référence [111]).*

Au-dessous de la transition, dans la phase dimérisée, un terme de dimérisation est explicitement ajouté au hamiltonien, ce qui constitue en quelque sorte le « modèle standard » des composés spin-Peierls :

$$\mathcal{H} = J \sum_i [1 + (-1)^i \delta] \vec{S}_i . \vec{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \vec{S}_i . \vec{S}_{i+2}, \tag{3}$$

où δ est la dimérisation. L'interaction entre premiers voisins prend alternativement les valeurs $J(1+\delta)$ et $J(1-\delta)$, représentant des liens forts et faibles. δ est alors ajusté de telle façon que le modèle possède le gap de spin expérimental à température nulle. Riera et Dobry ont proposé la (faible) valeur $\delta \simeq 0,014$ pour $CuGeO_3$. On peut à l'aide de ce modèle calculer la dépendance du gap de spin en la température. L'énergie libre $\mathcal{F} = \mathcal{H} + K_{\|} \sum_i \delta^2/2$ ($K_{\|}$ est la constante de raideur du réseau) doit être minimale à température nulle pour le δ donnant le gap de spin expérimental, ce qui fixe $K_{\|}$. Ainsi, à partir de là, on calcule $\delta(T)$ (qui minimise $\mathcal{F}(T)$) puis par conséquent le gap de spin $\Delta^{01}(T)$. La comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues par exemple par neutrons [34] est très bonne, ce qui permet de valider le modèle de la chaîne d'Heisenberg frustrée et dimérisée dans le contexte des composés spin-Peierls [111].

1.2 Chaîne d'Heisenberg frustrée et explicitement dimérisée

Dans cette partie, nous allons rappeler les principales caractéristiques de la chaîne d'Heisenberg frustrée et dimérisée (équation (3)). En tout premier lieu, rappelons que le hamiltonien dépend de deux paramètres : la frustration α et la dimérisation δ. J, quant à lui, est factorisable et fixe l'échelle d'énergie.

i) Chaîne uniforme

Nous nous intéressons tout d'abord à la chaîne frustrée mais non explicitement dimérisée ($\delta = 0$). Quelques résultats exacts sont connus :

- Depuis BETHE en 1931 [102], on sait que l'énergie par site de la chaîne d'Heisenberg pure ($\alpha = 0$, $\delta = 0$) infinie vaut $e_0 = (\frac{1}{4} - \ln 2)J$ et depuis 1962 que le spectre d'excitation comporte un continuum d'excitations à partir du fondamental (théorème LSM) [103]. Il convient de replacer ce résultat dans le contexte plus général des chaînes de spin S (avec le même hamiltonien (3) où $\alpha = 0$ et $\delta = 0$). HALDANE a montré en 1983 par une approche du type modèle σ-non linéaire que les chaînes de spin S demi-entier ne comportaient pas de gap, contrairement aux chaînes de spin S entier [106]. Par exemple, $\Delta^{01}(S = 1) \simeq 0,41J$ [108, 115] et $\Delta^{01}(S = 2) \simeq 0,081J$ [116] (en fait, le gap varie typiquement comme $\exp(-S)$).

- Au point de frustration $\alpha = 0,5$ (voir figure II.2), MAJUMDAR et GHOSH (MG) [104] ont montré que le fondamental pour une chaîne paire de longueur $L = 2N$ (avec conditions aux limites ouvertes **ou** périodiques) s'écrit comme un produit de singulets déconnectés :

$$\Psi = [1,2]\ [3,4]\ \cdots\ [2N-1,2N],$$

où $[1,2]$ est le singulet sur les sites 1–2. Il est en effet facile de montrer que cet état est état propre du hamiltonien avec une énergie minimale (l'énergie est minimale sur chaque lien donc aussi minimale globalement).

Ce fondamental brise la symétrie de translation dans le cas utilisant des conditions aux limites périodiques. Le fondamental est alors au moins deux fois dégénéré (la translation élémentaire relie ces deux états) (figure II.3). En fait, le fondamental est alors exactement deux fois dégénéré [117].

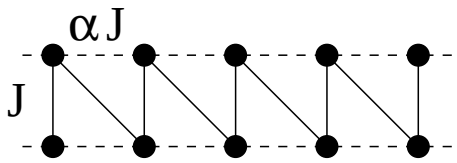

Figure II.2 – *Image zigzag de la chaîne MG. Les traits pleins représentent les liens premiers voisins et les tirets les seconds voisins.*

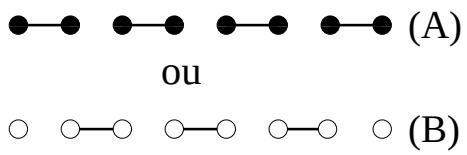

Figure II.3 – *Les deux fondamentaux de la chaîne MG périodique (les traits pleins représentent des liens singulets).*

Il a ensuite été montré rigoureusement qu'un gap de spin fini existe alors [118]. La forme exacte de certains états excités a aussi été donnée sous une expression

assez simple par CASPERS et MAGNUS [119] : un triplet et un singulet possédant une énergie J au-dessus du fondamental sont connus.

Il est important de noter qu'au point MG la longueur de corrélation magnétique est minimale (typiquement 2 sites) et lors de simulations numériques, il est intéressant de se placer à son voisinage pour minimiser les effets de taille finie.

La question qui survient alors est de savoir pour quelle frustration α_c le gap de spin s'ouvre. Pour des spins classiques, il existe une valeur critique $\alpha_{c,cl} = 0,25$: au-dessous, on a un ordre de Néel classique et au-dessus une structure hélicoïdale de vecteur $k = \arccos(-1/4\alpha)$. Pour des spins 1/2 (quantiques), la situation est nettement plus complexe. L'étude des excitations de basse énergie par bosonisation permet d'apporter des réponses.

Bosonisation de la chaîne de spin 1/2 unidimensionnelle

Nous allons donc nous intéresser aux excitations du système de basse énergie par la méthode de bosonisation. Le principe est de se ramener à un modèle de fermions unidimensionnel décrit génériquement par le liquide de Luttinger. Les excitations de basse énergie ont alors un caractère bosonique et les opérateurs fermioniques peuvent être réécrits de manière bosonique. Ce paragraphe ne constitue qu'un bref rappel des résultats et pour plus de détails sur la procédure générale de bosonisation, on pourra se rapporter à [120, 121, 122, 123, 124].

Le premier point est de transformer les spins 1/2 en des fermions sans spin par la transformation de JORDAN-WIGNER [9]. L'idée est d'introduire en chaque site un opérateur d'annihilation de fermions Ψ_i et de poser $S_i^z = \Psi_i^\dagger \Psi_i - 1/2 = n_i - 1/2$ (un spin vers le haut est assimilé à un fermion et un spin vers le bas à une absence de fermion). Le plus simple serait de poser $\Psi_i = S_i^-$, mais les relations d'anticommutation ne sont alors pas vérifiées. La bonne expression est :

$$S_i^- = \Psi_i \cos(i\pi \sum_{j=1}^{i-1} n_j).$$

Le hamiltonien XXZ, qui est une généralisation du hamiltonien d'Heisenberg avec une symétrie plus faible, s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathrm{XXZ}} &= \frac{J}{2}\sum_i (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+) + J_z S_i^z S_{i+1}^z \\ &= -\frac{J}{2}\sum_i (\Psi_{i+1}^\dagger \Psi_i + \Psi_i^\dagger \Psi_{i+1}) + J_z \sum_i (n_i - \frac{1}{2})(n_{i+1} - \frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Les termes selon XY et selon Z prennent alors une signification très différente. En effet, le premier correspond à un terme de saut alors que le second apparaît comme une interaction entre fermions premiers voisins. La chaîne de spin est donc équivalente à ce que l'on appelle le modèle t-V. Le fait de se placer dans le secteur $S^z = 0$ revient à être au demi-remplissage, ce qui implique la présence de termes d'interaction Umklapp.

Après linéarisation du spectre au voisinage du niveau de Fermi $k_F = \pi/2$ (on s'intéresse aux propriétés de basse énergie) et passage au continu, on introduit selon la procédure de bosonisation les champs bosoniques Φ et Π, où Π est le conjugué de Φ. Il est commode de considérer aussi $\theta = \pi \int \Pi \, dx$. Les opérateurs de spin s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} S^z(x) &= \frac{e^{-i\theta(x)}}{\sqrt{2\pi a}} \left(e^{-i\pi x/a} + \cos 2\Phi(x) \right), \\ S^+(x) &= -\frac{1}{\pi} \partial_x \Phi(x) + e^{i\pi x/a} \frac{\cos 2\Phi(x)}{a\pi}, \end{aligned} \tag{4}$$

où a est le pas du réseau. Grossièrement, les champs 2Φ et θ peuvent être vus comme des angles. D'après l'expression précédente (4), 2Φ représente l'angle entre le spin et l'axe z alors que θ est celui entre l'axe x et la projection du spin dans le plan xOy. Au demi-remplissage, un terme Umklapp à $4k_F$ est présent et le hamiltonien XXZ bosonisé est alors :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{XXZ}} = \int \frac{dx}{2\pi} \left(uK(\pi\Pi)^2 + \frac{u}{K}(\partial_x \Phi)^2 \right) - \frac{2aJ_z}{(2\pi a)^2} \int dx \cos(4\Phi),$$

où, dans la limite perturbative $J_z \ll J$, $K = 1 - 2J_z/\pi J$ et $u = aJ(1 + 2J_z/\pi J)$.

Dans un premier temps, ignorons le terme en $\cos(4\Phi)$. On a alors affaire à un liquide de Luttinger. Le système est critique et toutes les fonctions de corrélation sont donc en lois de puissance dont l'exposant ne dépend que de K. Explicitement, on obtient pour les fonctions de corrélation ordonnées temporellement entre $(0,0)$ et (x,τ) (voir par exemple [121, 122]) :

$$\begin{aligned} \langle T_\tau e^{im\Phi(x,\tau)} \; e^{-im\Phi(0,0)} \rangle &= \left(\frac{1}{x^2 + u^2\tau^2} \right)^{m^2 K/4} \\ \langle T_\tau e^{im\theta(x,\tau)} \; e^{-im\theta(0,0)} \rangle &= \left(\frac{1}{x^2 + u^2\tau^2} \right)^{m^2/4K}, \end{aligned} \tag{5}$$

où τ est le temps imaginaire de Matsubara et on s'est placé dans la limite de température nulle. En particulier, les fonctions de corrélation spin-spin sont, vu la forme des opérateurs de spin en formule (4) :

$$\begin{aligned} \langle T_\tau S^+(x,\tau) S^-(0,0) \rangle &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{u^2\tau^2 + x^2} \right)^{K + 1/4K} \frac{u^2\tau^2 - x^2}{u^2\tau^2 + x^2} + \frac{(-1)^x}{\pi} \left(\frac{1}{u^2\tau^2 + x^2} \right)^{1/4K} \\ \langle T_\tau S^z(x,\tau) S^z(0,0) \rangle &= \frac{K}{2\pi} \frac{u^2\tau^2 - x^2}{(u^2\tau^2 + x^2)^2} + \frac{(-1)^x}{2\pi} \left(\frac{1}{u^2\tau^2 + x^2} \right)^K, \end{aligned} \tag{6}$$

Il est à noter que pour le modèle XY (qui correspond à des fermions libres), on obtient le hamiltonien d'un oscillateur unidimensionnel : les particules qui bougent dans un sens entrainent les autres dans un même mouvement collectif. Dans ce cas, on a alors $K = 1$ et $u = Ja$.

Modèle sine-Gordon

Le hamiltonien précédent au complet est plus complexe à appréhender. On est en fait dans un cas particulier du modèle sine-Gordon (SG) :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SG}} = \int \frac{dx}{2\pi} \left(uK(\pi\Pi)^2 + \frac{u}{K}(\partial_x \Phi)^2 \right) + g \int dx \cos(m\Phi). \tag{7}$$

Calculons la dimension du terme d'interaction déduite de l'expression des fonctions de corrélations (5) : par exemple, on obtient ainsi $[\cos(m\Phi)] = mK^2/4$. Par conséquent $1 = [g] - 1 + m^2K/4$, soit $[g] = 2 - m^2K/4$. Suivant le signe de la dimension du terme d'interaction, on peut connaître son comportement par rapport à un changement d'échelle. Si $[g] = 0$ (> 0, < 0), le terme est marginal (pertinent, non pertinent). Ainsi, pour $K < 8/m^2$, l'interaction est pertinente. Cette analyse est en accord avec le traitement en groupe de renormalisation à l'ordre le plus bas de José *et coll.* [125] :

$$\begin{cases} \dfrac{dK}{dl} = -g^2 \\ \dfrac{dg}{dl} = (2 - m^2K/4)\, g. \end{cases} \tag{8}$$

Ce sont les équations de Kosterlitz-Thouless (KT) [126] pour le modèle XY (classique) bidimensionnel. En fait, la fonction de partition SG est la même que celle d'un gaz de Coulomb bidimensionnel de température $\propto 1/K$. Donc à grand K (faible température), le couplage n'est pas pertinent et on a une phase critique avec corrélations en lois de puissance. Quand le couplage devient pertinent (haute température), les corrélations décroissent alors exponentiellement.

Le diagramme de flot est représenté en figure II.4. Deux situations sont possibles. Soit $g \to 0$ et $K \to K^*$: on tend vers le point fixe liquide de Luttinger, soit $g \to \infty$ et $K \to 0$: on est alors dans la limite couplage fort et le liquide de Luttinger est détruit.

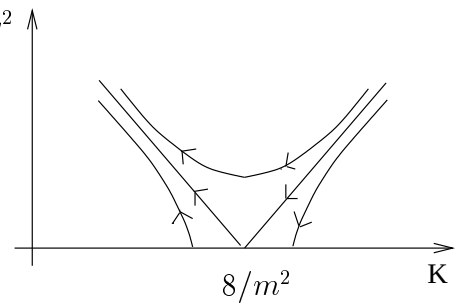

Figure II.4 – *Diagramme de flot de type Kosterlitz-Thouless (K,g^2) du modèle sine-Gordon.*

Conclusions pour la chaîne de spin

Pour la chaîne d'Heisenberg, on est typiquement dans le cas où on tend vers le liquide de Luttinger. Il n'y a aucun gap et on observe un quasi-ordre à longue distance. Les paramètres nus exacts de la théorie ne sont pas accessibles par bosonisation mais l'isotropie des fonctions de corrélation spin-spin (formule (6)) impose $K^* = 1/2$ (la

valeur de K^* aurait aussi pu être obtenue à partir de la résolution exacte par Ansatz de Bethe [127]). L'interaction est alors marginalement non pertinente ($[g] = 0$), mais engendre tout de même des corrections logarithmiques aux fonctions de corrélation en lois de puissance (6), ce qui explique par exemple que les corrélations spin-spin de la chaîne d'Heisenberg ne soient pas exactement en loi de puissance.

Intéressons-nous maintenant à l'effet d'une interaction frustrante entre seconds voisins. Pour une petite frustration, la vitesse u^* est renormalisée mais par isotropie K^* reste égal à $1/2$. Si la frustration augmente suffisamment jusqu'à une valeur critique α_c, la situation change radicalement. Le terme d'interaction marginalement non pertinent devient marginalement pertinent lorsque sa valeur nue change de signe. Le terme d'interaction se réécrit donc formellement comme $(\alpha - \alpha_c)\cos(4\Phi)$ (et change bien entendu les valeurs de u^* et K^*). On s'éloigne alors du liquide de Luttinger et un gap de spin $\Delta^{01} \propto e^{1/(\alpha-\alpha_c)}$ typique de la transition KT s'ouvre [128, 129]. La symétrie élémentaire de translation est brisée, le fondamental devient deux fois dégénéré $2\Phi = \pm\pi/2$ correspondant à l'invariance $2\Phi \to 2\Phi + \pi$ (2Φ est la grandeur physique, voir 4). En fait, la situation au point MG est représentative pour toute la phase avec gap de spin. Ce résultat n'est pas en contradiction avec le théorème de Mermin-Wagner : une symétrie est brisée spontanément en dimension un à température nulle mais cette symétrie est discrète.

Estimation de α_c

Haldane a évalué par bosonisation (donc dans la limite des excitations de basse énergie) $\alpha_c = 1/6$ [130, 131]. D'autres travaux similaires ont par la suite proposé les valeurs suivantes, notamment $\alpha_c = 1/3$ [132] ou $\alpha_c \simeq 0,3$ [133] (voir page 62 pour la valeur précise de α_c obtenue numériquement).

ii) Chaîne dimérisée

Il faut alors ajouter le terme suivant suivant au hamiltonien :

$$\mathcal{H}_D = J\delta \sum_i (-1)^i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+1}. \tag{9}$$

Son premier effet est de rompre l'invariance par translation et d'ouvrir un gap de spin quelles que soient les valeurs des autres paramètres. Ce nouveau terme prend alors la forme bosonisée [129, 133] :

$$\mathcal{H}_D = c\delta \int \frac{dx}{2\pi} \sin(2\Phi), \tag{10}$$

où c est une constante. Déjà, si on néglige les fluctuations quantiques, par exemple dans le cadre de l'approximation harmonique autocohérente, on voit que le seul fondamental envisageable est $2\Phi = \pi/2$. De plus, la dimension du couplage δ est cette fois-ci strictement positive : $[\delta] = 3/2$. La dimérisation est ainsi toujours pertinente et ouvre un gap de spin. On obtient ainsi généralement un hamiltonien sine-Gordon à deux fréquences que l'on ne sait pas résoudre exactement.

Pour $\alpha \leq \alpha_c$, le terme Umklapp à $4k_F$ est marginalement non pertinent. Nous pouvons donc l'ignorer. La présence de la dimérisation change totalement la nature du fondamental. En se ramenant au modèle de Thirring massif exactement soluble par Ansatz de Bethe [134], on conclut que le gap de spin Δ^{01} varie comme $\delta^{2/3}$, conformément au résulat de Cross et Fisher [11]. En fait, cette dépendance n'est exacte que dans le cas où le terme Umklapp est nul (c'est-à-dire $\alpha = \alpha_c$). Dans les autres cas ($\alpha < \alpha_c$), des corrections logarithmiques sont présentes. De plus, l'analogie avec le modèle de Thirring massif indique aussi que le rapport entre le gap singulet-singulet Δ^{00} et le gap singulet-triplet Δ^{01} vaut $\sqrt{3}$ (toujours dans la limite $\delta \ll 1$) [130, 135, 136, 129]. Les extrapolations de taille finie sont néanmoins très délicates, ce qui explique les différences avec [137].

Pour $\alpha > \alpha_c$, une petite dimérisation peut être traitée perturbativement. Le terme $\sin(2\Phi)$ lève la dégénérescence entre les deux fondamentaux en rompant explicitement l'invariance par translation. En effet, les singulets ont alors tendance à se former sur les liens forts $J(1+\delta)$. Du point de vue de la bosonisation, le nouveau terme d'interaction rompt l'invariance $2\Phi \to 2\Phi + \pi$ et favorise seul un des deux états $2\Phi = \pm\pi/2$. Un argument élémentaire de perturbation au premier ordre prévoirait un accroissement du gap de spin linéaire en δ : $\Delta^{01}(\delta) - \Delta^{01}(0) \propto \delta$ [112]. Cependant, si la dimérisation lève bien linéairement la dégénéresence entre les deux fondamentaux, l'action sur le premier triplet est beaucoup plus complexe. En effet, le triplet indique le début du continuum d'excitations (dans le cas sans dimérisation explicite) et l'argument de perturbation au premier ordre est erroné. Une étude numérique montre que $\Delta^{01}(\delta) - \Delta^{01}(0) \propto \delta^{2/3}$ [138, 139], conformément à des arguments dimensionnels pour le problème d'une particule dans un potentiel linéaire (les excitations élémentaires appelées solitons ont alors une relation de dispersion quadratique à basse énergie et interagissent par un potentiel linéaire ; voir 1.3, page 81) [139] :

$$-\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + c\delta x \Phi = E\Phi,$$

où c est une constante. Pour avoir la dépendance en δ de l'énergie (qui est liée au gap comme on le verra), on fait un changement d'échelle : $x = ay$. Cela donne

$$(c\delta)^{2/3}\left(-\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial u^2} + u\tilde{\Phi}\right) = E\tilde{\Phi}, \tag{11}$$

avec $\alpha^3 c\delta = 1$. Ainsi les niveaux d'énergie et donc le gap varient comme $\delta^{2/3}$.

Il est à noter que l'expression du fondamental au point MG reste vraie sur la ligne de points $2\alpha + \delta = 1$, dite ligne de Shastry-Sutherland (SS) [140]. Bien évidemment, il n'est alors plus dégénéré. L'expression des états excités de Caspers et Magnus reste aussi valable mais leur énergie dépend du point considéré sur la ligne SS [141]. Le triplet possède une énergie $J(1+\delta)$ et le singulet $J(1+3\delta)$ par rapport au fondamental.

1.3 Chaîne de spin avec relaxation du réseau adiabatique

i) Introduction

L'un des principaux problèmes du hamiltonien précédent (équation (3)) est d'introduire explicitement la dimérisation dans le hamiltonien, sans savoir si cette distorsion particulière du réseau correspond bien à un minimum d'énergie. Dans le même ordre d'idée, l'apparition d'inhomogénéités dans la chaîne telles que des impuretés devrait produire des distorsions du réseau locales et ne pouvant être décrites par un hamiltonien rigide. En effet, les degrés de liberté du réseau agissent sur les degrés de liberté de spin et réciproquement, ce qui n'est pas le cas dans le hamiltonien (3). Une extension simple est de considérer une dimérisation δ_i pouvant s'ajuster en chaque site de façon à minimiser l'énergie totale :

$$\mathcal{H}_{\text{adiab}} = J\sum_i (1+\delta_i)\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+2} + \sum_i \frac{1}{2}K_{\|}\delta_i^2, \tag{12}$$

où $K_{\|}$ est la constante de rigidité du réseau. En toute rigueur, il faudrait aussi introduire une dépendance de l'intégrale d'échange entre seconds voisins par rapport à la distorsion. En effet, les oxygènes impliqués dans les processus d'échange entre premiers et seconds voisins sont bien les mêmes. Cependant, cet effet est vraisemblablement d'un ordre de grandeur plus faible et par la suite nous nous restreindrons au cas où seule l'interaction entre premiers voisins dépend de la distorsion. On remarquera que le réseau est traité classiquement alors que les degrés de liberté de spin sont quantiques, ce qui induit une inégalité dans la prise en compte des deux effets et correspond à la limite où le réseau s'ajuste très lentement par rapport aux spins (approximation adiabatique). Il est à noter que la chaîne explicitement dimérisée vue précédemment se retrouve en imposant $\delta_i = \delta\,(-1)^i$.

ii) Fondamental d'un système pur

Groupe de renormalisation

La technique est typiquement la même que celle décrite précédemment pour la dimérisation explicite. Pour le passage au continu, on pose $u(x) = (-1)^i\delta_i/a$ (avec $x = ia$, a étant le pas du réseau). Dans ce cas, u doit alors être une fonction lentement variable de l'abscisse. On arrive donc au hamiltonien bosonisé :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{ad}} &= \int \frac{dx}{2\pi}\left(uK(\pi\Pi)^2 + \frac{u}{K}(\partial_x\Phi)^2\right) + g\int dx\cos(4\Phi)\\ &+ c\int dx u\sin(2\Phi) + \int dx\frac{K_{\|}}{2}u^2,\end{aligned} \tag{13}$$

où g et c sont des constantes (on a précédemment vu que $g \propto \alpha - \alpha_c$). En fait, le hamiltonien est le même que celui de la chaîne d'Heisenberg (10) sauf que l'amplitude u de la dimérisation est désormais spatialement variable. Le fondamental d'un tel système est en fait uniformément dimérisé, même pour une petite frustration. Nakano et

Fukuyama [142] ont alors vérifié que le gain en énergie dû à la dimérisation varie bien comme $u^{4/3}$ en utilisant la méthode de l'approximation harmonique autocohérente conformément au résultat de Cross-Fisher [11].

Dans le cas d'une chaîne périodique paire, la chaîne se dimérise spontanément. On obtient donc $\delta_i = (-1)^i\delta$ pour le fondamental, et par conséquent les deux modèles explicitement dimérisé et adiabatique se rejoignent. De fortes différences surviennent néanmoins pour l'étude des états excités ou dans le cas des systèmes avec impuretés comme nous le verrons par la suite.

Les caractéristiques typiques pour le système pur sont les suivantes : le réseau se dimérise pour tout $K_\parallel$ (ce qui signifie en d'autres mots que le système présente un gap de spin pour tout couplage). En effet, pour $\alpha < \alpha_c$, l'énergie magnétique gagnée est en $J\delta^{4/3}$ [11] alors que l'énergie élastique perdue est en $K_\parallel\delta^2$. On obtient une dimérisation $\delta \sim (J/K_\parallel)^{3/2}$ (dans la limite $\delta \ll 1$, ou de manière équivalente $K_\parallel \gg J$). Cette dépendance est bien vérifiée numériquement (voir page 66). Ainsi un gap de spin de la forme $\Delta^{01} \sim \delta^{2/3}$ (pour $\alpha < \alpha_c$) s'ouvre [11, 138], avec une longueur de corrélation magnétique $\xi \sim \delta^{-2/3}$. Si $\alpha > \alpha_c$, de même que dans le cas d'une dimérisation explicite, le gap s'ouvre de la même manière, mais à partir de sa valeur sans couplage avec le réseau : $\Delta^{01} - \Delta^{01}(\delta = 0) \sim \delta^{2/3}$ [138]. On remarque que la présence de la frustration rend la chaîne typiquement plus sensible aux effets de distorsion du réseau.

iii) Couplage interchaîne

Le modèle adiabatique précédent (équation (12)) est strictement unidimensionnel. Le caractère tridimensionnel des phonons doit aussi être considéré par exemple sous la forme d'un couplage interchaîne élastique :

$$\mathcal{H}_{3D} = \mathcal{H}_{\text{adiab}} + K_\perp \sum_{i,j} \delta_i^{(j)}\delta_i^{(j+1)}, \tag{14}$$

où $\delta_i^{(j)}$ est la distorsion au site i de la chaîne numéro j. Le couplage $K_\perp$ induit par son signe des distorsions en phase ($K_\perp < 0$) ou en opposition de phase ($K_\perp > 0$) sur les chaînes plus proches voisines.

Ce hamiltonien (14) peut être simplifié en traitant le couplage interchaîne en champ moyen (CM) et en conservant toute la dynamique unidimensionelle. Dans ce cadre, pour une chaîne donnée, les z chaînes voisines (v) d'une chaîne donnée possèdent typiquement la distorsion $\delta_i^{(v)} = \delta_0\,(-1)^i$, ce qui donne finalement :

$$\mathcal{H}_{\text{3D,CM}} = \mathcal{H}_{\text{adiab}} + K' \sum_i (-1)^i\delta_i, \tag{15}$$

où $K' = zK_\perp\delta_0$.

Il est à noter que la limite de la chaîne rigidement dimérisée est retrouvée quand $K_\perp \to \infty$ et $K_\parallel \to \infty$ en gardant la dimérisation moyenne de la chaîne constante. En effet, un couplage interchaîne infini favorise une dimérisation (c'est-à-dire une distorsion de période 2) de la chaîne. Cependant, pour éviter que la distorsion ne diverge, il faut alors augmenter la raideur du réseau.

1.4 Chaîne de spin avec phonons dynamiques

Le hamiltonien adiabatique vu précédemment permet des fluctuations spatiales de la distorsion du réseau. Néanmoins, une dissymétrie existe entre les degrés de liberté de spin et du réseau. Ces derniers sont traités classiquement, ce qui signifie que la fréquence des phonons est très petite devant l'échelle d'énergie des fluctuations magnétiques, c'est-à-dire J, d'où le nom de modèle adiabatique (les spins voient en quelque sorte un réseau immobile). Un modèle plus sophistiqué nécessite un traitement quantique complet des degrés de liberté phononiques. La distorsion sur le lien i est remplacée par un déplacement atomique relatif, comme par exemple celui d'un oxygène O(2) participant au superéchange. En introduisant les opérateurs de création $b_i^\dagger$ et de destruction b_i phononiques, il faut opérer la substitution : $\delta_i \leftrightarrow g(b_i^\dagger + b_i)$, où g est le couplage magnéto-élastique. On arrive donc à :

$$\mathcal{H}_{\rm dyn} = J\sum_i (1 + g(b_i^\dagger + b_i))\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+2} + \mathcal{H}^0_{\rm ph}, \qquad (16)$$

où $\mathcal{H}^0_{\rm ph}$ est la partie purement phononique du hamiltonien. Dans toute la suite, on considérera des phonons optiques non dispersifs, soit $\mathcal{H}^0_{\rm ph} = \Omega \sum_i b_i^\dagger b_i$. Ce choix est dicté par plusieurs raisons. Les phonons doivent avoir une énergie du même ordre de grandeur que l'échelle de fluctuation de spin. De plus, le caractère optique des phonons impliqués dans la transition spin-Peierls pour $CuGeO_3$ a été observé expérimentalement [40].

Ce hamiltonien dynamique est typiquement relié au modèle adiabatique précédent dans la limite de petite fréquence, c'est-à-dire de grande masse des ions M . Formellement, le rôle de δ_i dans le hamiltonien adiabatique est joué par $g(b_i^\dagger + b_i)$ dans le hamiltonien dynamique. En comparant la forme de l'énergie potentielle dans les cas adiabatique et dynamique, on en déduit que $\delta_i = X_i = (2M\Omega)^{-1/2}(b_i^\dagger + b_i)$ (où X_i est l'opérateur déplacement au lien i), c'est-à-dire $g^2 = \Omega/2K_\parallel$. Ainsi, les modèles dynamique et adiabatique se rejoignent dans la limite $\Omega/J \to 0$ en gardant le rapport Ω/g^2 constant (et égal à $2K_\parallel$).

Ce genre de hamiltonien impliquant un couplage spin-phonon entièrement quantique est très difficile à traiter numériquement, ne serait-ce que parce que l'espace de Hilbert associé possède *a priori* une dimension infinie. Une première approche, qui ne conserve que le mode dominant, va être abordée avant un traitement complet.

i) Approximation à un seul mode

Le hamiltonien précédent (30) se réécrit de manière équivalente en sommant sur les modes de phonons :

$$\mathcal{H}_{\rm dyn} = J\sum_i \sum_q (1 + \frac{g}{\sqrt{L}}(b_q^\dagger e^{iqr_i} + b_q e^{-iqr_i}))\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+2} + \mathcal{H}^0_{\rm ph}, \qquad (17)$$

où la seconde somme porte sur la première zone de Brillouin et $\mathcal{H}^0_{\rm ph} = \Omega \sum_q b_q^\dagger b_q$. Typiquement, ce hamitonien est tout aussi difficile à traiter que le prédédent. Sachant

que le réseau se dimérise, on sait que le mode π va avoir une contribution dominante dans la somme sur les vecteurs d'onde. On est donc amené à étudier, en remplaçant la somme par le seul mode π :

$$\mathcal{H}_\pi = J\sum_i (1+\frac{g}{\sqrt{L}}(-1)^i(b_\pi^\dagger + b_\pi))\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+2} + \Omega\ b_\pi^\dagger b_\pi. \qquad (18)$$

On remarquera tout d'abord qu'un traitement en champ moyen de ce hamiltonien (18) redonne typiquement la chaîne d'Heisenberg dimérisée (3).

Pour le hamiltonien de Fröhlich unidimensionnel comportant un couplage déplacement-densité électronique type Holstein, il a été démontré rigoureusement en utilisant une inégalité de LIEB [143] que l'approximation de phonons dynamiques à un mode et le traitement champ moyen sont équivalents à température non nulle en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques [144]. Cependant, aucun résultat semblable n'a été démontré sur ce modèle et une étude numérique s'avère nécessaire pour statuer sur son intérêt propre (voir page 67).

ii) Traitement complet

Il est à noter que le hamiltonien spin-phonon sans approximation (17) conserve l'invariance par translation. Il n'est donc pas évident que le fondamental brise spontanément cette symétrie. Il est essentiel avant tout de savoir si ce hamiltonien permet de décrire la physique des composés spin-Peierls quasi unidimensionnels, c'est-à-dire si dans la limite thermodynamique le fondamental est deux fois dégénéré, avec un gap dans le spectre d'excitation qui doit en outre contenir des états liés.

Il est à noter que pour ce modèle les phonons sont attachés aux liens entre spins 1/2. Physiquement ce choix correspond pour $CuGeO_3$ à la vibration des oxygènes O(2) situés entre les cuivres et prenant part au superéchange.

2 Méthodes numériques

Dans un second temps, nous introduirons les modèles utilisés pour décrire les composés spin-Peierls et préciserons explicitement l'aspect numérique de leur traitement. Les principales caractéristiques de ces modèles ainsi que les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, essentiellement établis par Diagonalisation Exacte, seront exposés par la suite.

2.1 Diagonalisation Exacte

Le principe de base est l'écriture exacte du hamiltonien pour un système de taille donnée dans un certain secteur de symétrie et la diagonalisation de la matrice (assez creuse) selon l'algorithme de Lanczos ; un profit maximal est obtenu à partir des symétries du système. Les résultats sont donc par essence exacts. Il est à noter que le calcul **direct** des fonctions de corrélation dynamiques est possible par cette méthode. Par contre, la principale limitation vient de la taille des réseaux considérés (la taille des

matrices croît exponentiellement avec la taille et l'utilisation de symétries ne permet de réduire typiquement que d'un facteur de l'ordre de la taille).

Les programmes de diagonalisation exacte utilisés dans le cadre de cette thèse sont des adaptations de programmes initialement écrits par Didier POILBLANC. On pourra pour plus de détails consulter les revues [145, 146, 147].

i) Utilisation des symétries du système

Considérons, par exemple, L spins sur une chaîne avec des conditions aux limites périodiques. La taille de l'espace de Hilbert total est de 2^L. Néanmoins, il est possible de la réduire de manière très significative en utilisant les symétries du système, c'est-à-dire celles commutant avec le hamiltonien. Celles-ci forment un groupe G, que l'on écrit généralement sous la forme :

$$G = SU(2) \times T \times P,$$

où $SU(2)$ est le groupe de symétrie du spin, T celui des translations et P le groupe ponctuel du réseau. Nous allons donc nous intéresser aux représentations irréductibles de G et diagonaliser le hamiltonien dans chacune de ces dernières.

Les représentations irréductibles de $SU(2)$ sont caractérisées par le spin total S et sa projection selon l'axe z S^z. S'il est très facile de fabriquer une base de l'espace avec un S^z fixé, l'utilisation du spin total S est moins immédiate. Pour la caractérisation des états, la connaissance de S n'est d'ailleurs pas nécessaire, cette information étant redondante avec l'éventuelle dégénéresence d'un état dans des secteurs de S^z différents. Il est à noter que pour le secteur $S^z = 0$, une symétrie de plus, celle d'inversion de spin, est utilisable.

Pour le groupe des translations T, les représentations irréductibles sont repérées par leur vecteur d'onde. Par exemple, dans le cas d'une chaîne avec conditions aux limites périodiques (que nous appelerons aussi de façon équivalente anneau) de longueur L, les L secteurs sont repérés par les $\vec{k}_j = 2\pi j/L\vec{\imath}$.

Enfin, il reste à considérer le sous-groupe $P_{\vec{k}}$ du groupe ponctuel qui laisse $\vec{k}$ invariant. Dans le cas d'une chaîne, $P_{\vec{k}}$ vaut typiquement (Id,s) pour $k = 0$ ou π et (Id) pour les autres k (s est la réflexion perpendiculairement à la chaîne).

Ainsi, de façon très concrète, la taille des matrices est typiquement divisée par le nombre de symétries disponibles par rapport à un espace construit à S^z constant.

ii) Algorithme de Lanczos

Suite à l'utilisation des symétries, une base de l'espace de dimension $\mathcal{N}$ a été construite pour une représentation irréductible donnée ainsi que la matrice correspondante (très creuse) du hamiltonien. Nous allons donc donner le principe de la méthode de Lanczos [148] pour la diagonaliser.

La première étape est de partir d'un vecteur aléatoire normé (sans symétries particulières) $|\Psi_1\rangle$. En calculant son image par $\mathcal{H}$, on obtient :

$$\mathcal{H}|\Psi_1\rangle = a_1|\Psi_1\rangle + b_1|\Psi_2\rangle,$$

où $|\Psi_2\rangle$ est normé et orthogonal à $|\Psi_1\rangle$. En réitérant cette opération, on arrive à

$$\mathcal{H}|\Psi_2\rangle = b_1|\Psi_1\rangle + a_2|\Psi_2\rangle + b_2|\Psi_3\rangle,$$

avec $|\Psi_3\rangle$ normé et orthogonal à $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$. La procédure générale qui produit une suite de coefficients a_i et b_i en est facilement déduite :

$$\mathcal{H}|\Psi_i\rangle = b_{i-1}|\Psi_{i-1}\rangle + a_i|\Psi_i\rangle + b_i|\Psi_{i+1}\rangle,$$

avec $|\Psi_{i+1}\rangle$ normé et orthogonal à **tous** les $|\Psi_p\rangle$ $(p = 0, \ldots, i)$.

Le hamiltonien a donc été réécrit dans une base tronquée où il est tridiagonal : les (a_i) forment la diagonale et les (b_i) sont les éléments codiagonaux d'une matrice M de taille n (n est le nombre de pas Lanczos) :

$$M = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \ldots & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & \ddots & \vdots \\ 0 & b_2 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & a_{n-1} & b_{n-1} \\ 0 & \ldots & 0 & b_{n-1} & a_n \end{pmatrix}.$$

Cette forme tridiagonale est évidemment beaucoup plus aisée à traiter numériquement. Les valeurs propres extrémales de M convergent exponentiellement vers celles de $\mathcal{H}$ avec le nombre n de pas Lanczos. En principe, lorsque n vaut la taille de l'espace $\mathcal{N}$, le hamiltonien a été intégralement réécrit dans une autre base. Dans la pratique, des erreurs d'arrondi provoquent l'apparition de vecteurs fantômes qui auraient dû disparaître par orthogonalisation. On peut toutefois s'affranchir de ces derniers en supprimant des lignes et des colonnes de la matrice obtenue car ces fantômes sont très sensibles à de telles opérations, contrairement aux vrais états propres. Pour fixer les idées, pour un espace de Hilbert de taille $\mathcal{N} = 20$ millions, environ 300 itérations Lanczos suffisent pour obtenir la valeur propre du fondamental avec une précision de 10^{-10}.

Il est essentiel de noter que l'intérêt de l'algorithme de Lanczos du point de vue du temps de calcul réside notamment dans le caractère « creux » de la matrice originelle du hamiltonien. Cela est bien le cas par exemple dans les hamiltoniens de spin considérés. Prenons par exemple une interaction type hamiltonien d'Heisenberg sur une chaîne de spin de longueur L. Chaque état sera typiquement couplé au maximum avec L autres états (c'est le nombre maximal de spin flips possibles). Ainsi le nombre maximal d'éléments non nuls est de l'ordre de $L \times \mathcal{N}$ par rapport au nombre total d'éléments de matrice $\mathcal{N} \times \mathcal{N}$ (bien entendu $\mathcal{N} \gg L$!).

iii) Codage des états et implémentation du hamiltonien

Pour les modèles de spin 1/2, l'information en chaque site du réseau est stockée sur un seul bit. En effet, en un site donné, le spin peut être orienté vers le haut ou vers le bas. Pour d'autres modèles tels que par exemple t-J, des chaînes de spin 1, ou des chaînes de spin 1/2 couplées à des phonons, le codage est plus complexe et nécessite

plusieurs bits par site. Ainsi pour un réseau de L spins 1/2, une base de l'espace de Hilbert est aisément représentée par les nombres compris entre 0 et $2^L - 1$.

Cependant, tous les états ainsi obtenus ne sont pas nécessaires pour étudier une représentation irréductible donnée. Déjà, il est facile d'extraire les états possédant un S^z donné. Ensuite, chacun des états $|\alpha\rangle$ possédant la symétrie requise est obtenu à partir d'une configuration $|c\rangle$ comme la somme :

$$|\alpha\rangle|[c\rangle] = \sum_{g\in G} \chi(g) g|c\rangle, \tag{19}$$

où $\chi(g)$ est le caractère de la symétrie g. Cependant, comme la procédure pour construire l'état symétrique est bien définie, on n'a besoin typiquement que de garder une seule des configurations $g|c\rangle = |r\rangle$, souvent appelée représentatif. En d'autres mots, on ne retient que les configurations non reliées entre elles par une symétrie g. En pratique, on choisira comme représentatif entre toutes les configurations reliées par une symétrie celle dont la transcription binaire est par exemple minimale :$|r\rangle[|c\rangle] = \min_{g\in G} g|c\rangle$. Tout cela explique que la taille du sous-espace symétrique soit typiquement celle de l'espace total divisée par le nombre de symétries. Cependant, il est à noter que si un sous-groupe dont la somme des caractères est nulle laisse invariant une configuration, alors la somme (19) est nulle et cette configuration n'a pas de représentatif (dans la représentation irréductible en question). On remarquera que la base des représentatifs ainsi obtenue est orthogonale mais non orthonormée.

Maintenant qu'une base ($|r\rangle$) de la représentation étudiée de l'espace de Hilbert est connue, il convient de s'intéresser à l'implémentation de l'opération à la base de l'algorithme de Lanczos : $|\Psi_i\rangle \to \mathcal{H}|\Psi_i\rangle$. L'application du hamiltonien sur chacun des états de la base des représentatifs engendre un certain nombre d'états (proportionnel à la taille du réseau). Il est alors nécessaire de leur appliquer toutes les symétries afin d'obtenir leurs représentatifs. Ensuite, par exemple, une méthode de dichotomie ou alors de hashing (ce qui est plus efficace) permet de retrouver la position du représentatif dans la liste des représentatifs obtenue précédemment en construisant la base. La matrice est alors obtenue et il ne reste qu'à appliquer l'algorithme de Lanczos.

iv) Calcul du fondamental

Il est important d'évoquer le moyen d'obtenir le fondamental ou un état excité quelconque (par exemple pour calculer des fonctions de corrélation dynamiques). Le fondamental (ou un autre état) est connu dans la base des vecteurs intermédiaires $|\Psi_i\rangle$, une fois la matrice tridiagonale obtenue. Pour avoir ses composantes dans la base de départ (pour laquelle on sait écrire tous les opérateurs), il « suffit » de connaître tous les vecteurs $|\Psi_i\rangle$ intermédiaires : soit ils ont été conservés lors de l'étape précédente de diagonalisation (ce qui peut être gênant du point de vue de l'espace de stokage pour de grandes tailles), soit on effectue une seconde fois la procédure précédente de diagonalisation. En effet, cette dernière opération permet en fait de recalculer les composantes des vecteurs $|\Psi_i\rangle$ successifs mais double évidemment le temps machine utilisé.

v) Extrapolations de taille finie

Dans la plupart des cas, les quantités obtenues par Diagonalisation Exacte dépendent de la taille du réseau considéré L. Cependant, on peut souvent en extraire les valeurs à la limite thermodynamique d'une manière systématique. Quand la loi d'échelle est connue ou déduite des données, des extrapolations de taille finie peuvent généralement être effectuées.

Deux situations principales sont alors possibles. Si le gap de spin (ou de charge par transformation de Jordan-Wigner) est nul, la longueur de corrélation du système est infinie et on est dans la situation du liquide de Luttinger. Quelques résultats sont connus. Par exemple, la correction à l'énergie par site e suit la loi d'échelle suivante pour un réseau périodique : $e(L) = e_\infty - \pi u/6L^2 + o(1/L^2)$ [149, 122], où e_∞ est la valeur extrapolée de e et u la vitesse de spin. Par contre, la présence d'un gap de spin change radicalement la situation : la longueur de corrélation magnétique $\xi \propto 1/\Delta$ est alors finie. Cela signifie que lorsque la taille du réseau (périodique) devient de l'ordre de grandeur de quelques ξ, les grandeurs physiques ne ressentent plus le caractère fini du réseau (les corrélations disparaissent au-delà de la distance L) et la convergence par rapport à la taille du réseau L est pour ainsi dire achevée. Ainsi un facteur du genre de $\exp(-L/L_0)$, où L_0 est de l'ordre de la longueur de corrélation ξ, intervient naturellement. La plupart du temps, la forme de la loi d'échelle n'est pas connue et il est alors nécessaire de postuler une loi, par exemple en s'aidant de la loi sans gap. Par conséquent, dans le cas d'un système avec gap, l'énergie par site obéit très précisément à une loi du type : $e(L) = e_\infty - A\exp(-L/L_0)/L^2 + o(1/L^2)$. La signification de cette loi est la suivante. Pour des tailles nettement inférieures à L_0, on est dans le cas similaire au cas précédent où la longueur de corrélation est infinie. Pour des tailles supérieures à quelques L_0, la convergence est quasiment achevée et augmenter la taille du système ne change rien vu que différentes parties suffisamment éloignées ne se « voient » pas.

Pour obtenir une extrapolation précise, il est souvent intéressant de prendre des systèmes avec des conditions aux limites différentes mais conduisant aux mêmes valeurs extrapolées, par exemple, sur un anneau, en introduisant un flux magnétique.

vi) Calcul des fonctions de corrélation dynamiques

Les propriétés des systèmes physiques sont souvent décrites à l'aide du corrélateur en temps d'une quantité. En mécanique quantique, cela revient à calculer la fonction de corrélation d'un opérateur quelconque $A(t)$ (en représentation d'Heisenberg) :

$$C(t) = \langle \Phi_0 | A(t) A^\dagger(0) | \Phi_0 \rangle,$$

et $|\Phi_0\rangle$ est le fondamental. En Diagonalisation Exacte, il est facile d'accéder à la transformée de Fourier $C(\omega)$ du corrélateur, qui est souvent obtenue expérimentalement sous la forme d'une intensité $I(\omega)$:

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \to 0} \Im m \ \langle \Phi_0 | A \frac{1}{\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\varepsilon} A^\dagger | \Phi_0 \rangle, \tag{20}$$

où E_0 est l'énergie du fondamental $|\Phi_0\rangle$. On écrit alors $I(\omega)$ sous la forme :

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi}\langle\Phi_0|AA^\dagger|\Phi_0\rangle\langle\tilde{\Phi}_0|\frac{1}{\omega + E_0 - \mathcal{H}}|\tilde{\Phi}_0\rangle,$$

avec $|\tilde{\Phi}_0\rangle = (\langle\Phi_0|AA^\dagger|\Phi_0\rangle)^{-\frac{1}{2}}A^\dagger|\Phi_0\rangle$. La réalisation d'une nouvelle étape Lanczos en partant non d'un vecteur aléatoire mais de $|\tilde{\Phi}_0\rangle$ donne directement accès à $I(\omega)$. En effet, la matrice $\omega + E_0 - \mathcal{H}$ est alors connue sous forme tridiagonale, en posant $z = \omega + E_0$:

$$\omega + E_0 - \mathcal{H} = z - \mathcal{H} = \begin{pmatrix} z - \tilde{a}_1 & -\tilde{b}_1 & 0 & \dots & 0 \\ -\tilde{b}_1 & z - \tilde{a}_2 & -\tilde{b}_2 & \ddots & \vdots \\ 0 & -\tilde{b}_2 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & z - \tilde{a}_{n-1} & -\tilde{b}_{n-1} \\ 0 & \dots & 0 & -\tilde{b}_{n-1} & z - \tilde{a}_n \end{pmatrix},$$

le premier vecteur de la base étant $|\tilde{\Phi}_0\rangle$. Ainsi l'intensité recherchée est proportionnelle à l'élement $[(\omega + E_0 - \mathcal{H})^{-1}]_{11}$ (exprimé dans cette même base), c'est-à-dire à D_1/D_0, où D_i est le déterminant de la matrice $\omega + E_0 - \mathcal{H}$ privée des i premières lignes et colonnes. Ces déterminants peuvent aisément être évalués par récurrence : $D_i = (\omega + E_0 - \tilde{a}_{i+1})\, D_{i+1} - \tilde{b}_{i+1}^2\ D_{i+2}$. On arrive ainsi à un développement en fraction continue de $I(\omega)$:

$$I(\omega) = \cfrac{\langle\Phi_0|AA^\dagger|\Phi_0\rangle}{\omega + E_0 - \tilde{a}_1 - \cfrac{\tilde{b}_1^2}{\omega + E_0 - \tilde{a}_2 - \cfrac{\tilde{b}_2^2}{\omega + E_0 - \tilde{a}_3 - \cdots}}}.$$

La signification physique des fonctions spectrales peut être déduite à partir de :

$$I(\omega) = \sum_n |\langle\Phi_0|A|\Phi_n\rangle|^2 \delta(\omega - E_n + E_0), \tag{21}$$

où $|\Phi_n)$ est une base complète de vecteurs propres d'énergie associée E_n. La dynamique est entièrement déterminée par les pôles et leurs poids associés. Lors du tracé du spectre, les pics δ sont remplacés par des lorentziennes de largeur ε provenant d'un $\varepsilon \neq 0$ dans la formule (20). Cette substitution est en fait souhaitable pour une comparaison avec les spectres expérimentaux vu la résolution finie des dispositifs. Bien entendu, les poids associés aux différents pics sont indépendants de la valeur de ε. Il est à noter que de nombreux termes dans la somme ont une contribution nulle par règle de sélection. Par exemple, pour fixer les idées, A vaut $S^z(\vec{q})$ (transformée de Fourier spatiale de la composante z du spin total) pour la diffusion inélastique de neutrons. Ainsi, si le fondamental est un singulet dans le secteur $k = 0$, on pourra se contenter d'utiliser dans la somme des états triplet dans le secteur $k = q$.

2.2 Monte-Carlo Quantique

Le nom de Monte-Carlo provient du hasard qui joue un rôle essentiel dans un jeu très prisé dans la Principauté et dans les algorithmes du même nom. Contrairement à ce que l'on pense, ce jeu n'a pas lieu dans les casinos mais sur les plages de Monaco où les enfants jettent en fermant les yeux des pierres sur un carré et un cercle tangeant intérieurement tracés dans le sable (voir figure II.5 [150]). La motivation est que le nombre de cailloux tombés à l'intérieur du cercle divisé par le nombre de cailloux lancés dans le carré vaut typiquement $\pi/4$ (si suffisamment de cailloux sont lancés) et que l'on obtient une estimation de π de manière on ne peut plus simple.

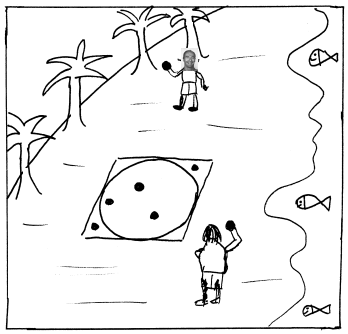

Figure II.5 – *Représentation du jeu des enfants sur la plage à Monte-Carlo (grandement inspirée de la référence [150]).*

La méthode Monte-Carlo est fondamentalement différente de la Diagonalisation Exacte. Le Monte-Carlo permet d'obtenir des résultats sur des réseaux plus grands mais ces mêmes résultats sont soumis à des fluctuations statistiques. D'autre part, le Monte-Carlo n'est pas applicable aux problèmes frustrés à cause du problème de « signe moins » dont nous parlerons plus loin.

Plusieurs formulations du MCQ existent et nous allons ici décrire une version simple et intuitive, adaptée aux systèmes de spin : le World line Monte-Carlo [151, 152, 153, 147, 154].

i) Bases du Monte-Carlo classique

Avant de s'attaquer au problème du Monte-Carlo quantique pour fermions sur réseau, nous allons rapidement évoquer le cas classique, typiquement pour le modèle d'Ising. L'idée est de partir par exemple d'un état initial aléatoire noté l et à partir de ce dernier de visiter toutes les régions de l'espace des états. Pour cela, il faut engendrer un nouvel état l' à partir de l. On peut par exemple —car il y a de nombreuses possibilités— retourner un spin choisi aléatoirement. Ainsi, en un nombre fini d'opérations, il est possible de passer d'un état quelconque du système à un autre état quelconque. Ce nouvel état est ensuite accepté ou rejeté avec une probabilité $P(l \to l')$ qui dépend des énergies des deux états. On est à l'équilibre thermodynamique et la condition de bilan

détaillé est vérifiée :

$$P(l \to l')P_{eq}(l) = P(l' \to l)P_{eq}(l'),$$

où $P_{eq}(l)$ est la distribution de Boltzmann. Le choix de la probabilité $P(l \to l')$ est alors arbitraire. Par exemple, on accepte le nouvel état avec une probabilité type bain de chaleur :

$$P(l \to l') = P_{eq}(l')/(P_{eq}(l) + P_{eq}(l')). \tag{22}$$

En effet, il est facile de voir que la condition de bilan détaillé est alors vérifiée. Ainsi on engendre une série d'états (l). Chaque état va être visité un nombre de fois proportionnel à son poids de Boltzmann. Si l'on s'intéresse à la valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'une variable A, on a donc

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{(l)} A(l), \tag{23}$$

où N est le nombre d'états engendrés et $A(l)$ la valeur de A dans l'état l. Il est à noter que l'erreur induite varie en $1/\sqrt{N}$.

ii) Version quantique : World Line Monte-Carlo

La méthode est illustrée dans le cas d'une chaîne de spin unidimensionnelle mais reste valable dans un cadre plus large.

Dans le cas classique, on estimait $\exp(-\beta\mathcal{H})$ pour des configurations données. Dans le cas quantique, $\exp(-\beta\mathcal{H})$ est un opérateur complexe que l'on ne sait pas calculer. Dans ce but, $\mathcal{H}$ est coupé en deux morceaux : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, où $\mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}_2$ se rapportent à des liens différents (liens 1-2, 3-4, ... et liens 2-3, 4-5, ... respectivement) et sont une somme d'éléments indépendants concernant chacun seulement deux sites (voir figure II.6). Ainsi, par conséquent, les éléments de matrice de $\exp(-\beta\mathcal{H}_1)$ et $\exp(-\beta\mathcal{H}_2)$ s'obtiennent **très aisément** comme un produit de facteurs sur chaque carré. Le problème principal, celui de calculer $\exp(-\beta\mathcal{H})$, reste entier car $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ ne commutent pas (les liens sont différents mais les sites sont communs aux deux parties).

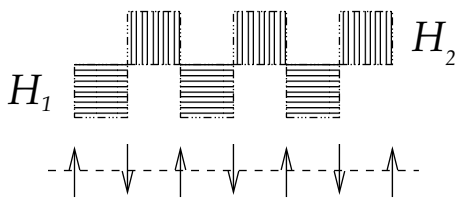

Figure II.6 – *Découpage du hamiltonien en deux parties indépendantes pouvant chacune se décomposer en une somme de termes indépendants.*

Suzuki proposa en 1976 d'utiliser la formule de Trotter dans ce contexte [151]:

$$e^{-\frac{\beta}{m}\mathcal{H}} = e^{-\frac{\beta}{2m}\mathcal{H}_1} e^{-\frac{\beta}{m}\mathcal{H}_2} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathcal{H}_1} + \mathcal{O}(\frac{1}{m^3}), \tag{24}$$

avec $m \gg 1$. Cela vient du fait que si deux opérateurs sont de norme $1/m$, alors leur commutateur est d'ordre $1/m^2$. Une erreur d'ordre $1/m^2$ est commise en remplaçant $\exp((A+B)/m)$ par $\exp(A/m)\exp(B/m)$. Cette erreur est même d'ordre $1/m^3$ dans la forme symétrisée précédente (24). Ainsi, pour le calcul de la fonction de partition Z, on arrive finalement à :

$$Z = \mathrm{Tr}(e^{-\frac{\beta}{m}\mathcal{H}_1} e^{-\frac{\beta}{m}\mathcal{H}_2})^m + \mathcal{O}(\frac{1}{m^2}),$$

en utilisant la cyclicité de la trace. L'erreur commise varie donc en $1/m^2$. Nous verrons plus tard comment s'affranchir de cette erreur.

En posant $\Delta\tau = \beta/m$ (m est le nombre de tranches de Trotter) on se ramène à :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle} \langle\Psi_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_1}|\Psi_2\rangle\langle\Psi_2|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_2}|\Psi_3\rangle\cdots\langle\Psi_{2m}|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_2}|\Psi_1\rangle \qquad (25) \\ &= \sum_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle} P_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle}, \end{aligned}$$

où $(|\Psi_i\rangle)$ est une base complète de l'espace. Chacun des éléments de matrice se calcule alors facilement comme produit lui-même d'éléments de matrice n'impliquant que quelques sites (quatre dans le cas présent). On est ramené à un problème classique d'une dimension supérieur (figure II.7). Cette nouvelle dimension est appelée temps imaginaire par similarité avec la formulation en temps imaginaire des intégrales de chemin de Feynman. En chaque site du réseau de la figure II.7 existe un spin $s(x,\tau)$ pouvant prendre les deux valeurs $\uparrow$ et $\downarrow$. Le poids statistique $P_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle}$ d'une configuration est le produit sur tous les carrés rayés d'éléments de matrice de $\exp(-\Delta\tau\mathcal{H}_i)$ pris entre les configurations du « bas » et du « haut ».

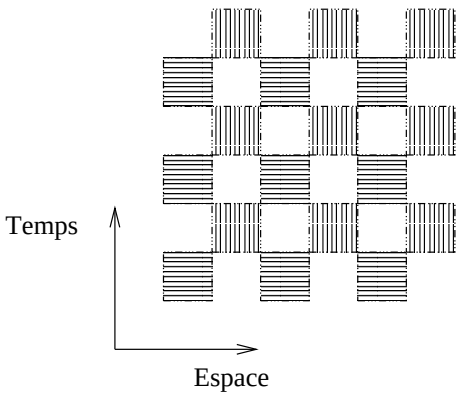

Figure II.7 – *Représentation de l'espace avec une dimension (de temps) supplémentaire (décomposition en échiquier).*

Un problème d'intérêt est alors, pour un opérateur A de calculer la valeur moyenne $\langle A\rangle = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(A\exp(-\beta\mathcal{H}))$. Le problème est nettement plus compliqué que dans le cas

classique et, de même que précédemment, on se ramène à :

$$\langle A\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{\Psi_1\cdots\Psi_{2m}} \langle\Psi_1|Ae^{-\Delta\tau\mathcal{H}_1}|\Psi_2\rangle\langle\Psi_2|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_2}|\Psi_3\rangle\cdots\langle\Psi_{2m}|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_2}|\Psi_1\rangle, \tag{26}$$

avec typiquement une erreur d'ordre $\Delta\tau^2$.

- Cette équation se simplifie si A est diagonal dans la base $(\uparrow,\downarrow)$ choisie. En effet, l'équation (26) devient :

  $$\langle A\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle} \langle\Psi_1|A|\Psi_1\rangle P_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle}. \tag{27}$$

  Or, comme l'algorithme engendre les configurations avec leur poids statistique, $\langle A\rangle$ s'obtient en moyennant comme dans le cas classique la valeur de A sur une configuration donnée (formule (23)).

- Si A n'est pas diagonal, mais conserve localement le spin et peut subir la même décomposition $A = A_1 + A_2$ que le hamiltonien ($A = \mathcal{H}$ par exemple), on obtient :

  $$\langle A\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle} \left(\frac{\langle\Psi_1|A_1e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_1}|\Psi_2\rangle}{\langle\Psi_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_1}|\Psi_2\rangle} + \frac{\langle\Psi_{2m}|A_2e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_2}|\Psi_1\rangle}{\langle\Psi_{2m}|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}_2}|\Psi_1\rangle}\right) P_{|\Psi_1\rangle\cdots|\Psi_{2m}\rangle}.$$

  Il suffit donc de faire la moyenne classique sur les éléments de matrice contenus dans les parenthèses précédentes. Cette décomposition de A est importante car il faut se souvenir que les éléments de matrice de $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ sont eux-mêmes calculés comme produits disjoints de facteurs sur les carrés de l'échiquier.

- Dans les cas où le spin n'est pas conservé localement (par exemple $A = S_j^- S_k^+$ avec $|j-k| > 1$, la procédure est un peu plus compliquée mais réalisable pratiquement : il faut insérer une nouvelle tranche de temps de Trotter (voir [153] par exemple) et utiliser un nouvel équivalent du poids de Boltzmann.

À partir de maintenant, la partie quantique est achevée, on est face à un problème classique. Le dernier problème est d'engendrer à partir d'une configuration de spin d'autres configurations de spin puis de les accepter ou de les rejeter avec par exemple le taux (22) vu précédemment en remplaçant les poids de Boltzmann par les produits d'éléments de matrice obtenus. On ne peut comme dans le cas d'Ising retourner un spin aléatoire car la composante du spin selon z est conservée à chaque tranche de temps $\Delta\tau$ et les éléments de matrice correspondants seraient nuls. Vu cette conservation, on peut tracer des lignes reliant les spins $\uparrow$ appelées world lines (qui ont donné son nom à la méthode [153]) à mesure que le temps s'écoule (voir figure II.8). Le mouvement le plus simple est de considérer un carré blanc avec des configurations identiques en « bas » et en « haut » et de lui appliquer un spin flip en « bas » et en « haut ». Si c'est possible (c'est-à-dire si les configurations « basse » et « haute » possèdent chacune un

spin ↑ et un spin ↓), alors cette nouvelle configuration a obligatoirement une probabilité non nulle d'être acceptée. Par contre, de cette manière, on ne décrit pas tous les états : le « winding number » $w = \sum_{x,\tau}(-1)^{x+\tau}s(x,\tau)$ est conservé. Ce dernier ne peut être modifié que par des mouvements non locaux, comme par exemple l'inversion de tous les spins le long d'une ligne de temps ou d'espace. Cependant, le taux d'acceptation de ces mouvements non locaux est très bas. Ainsi, en associant les deux types de mouvement, l'ensemble des configurations est entièrement parcouru.

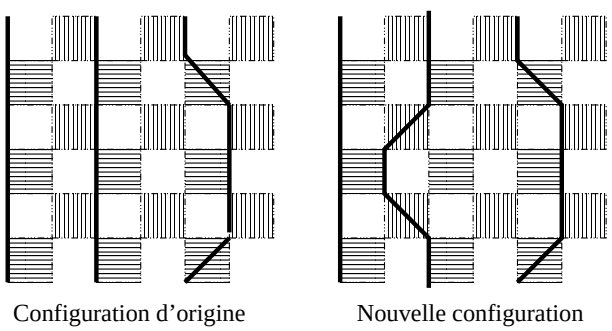

Figure II.8 – *Exemple de mouvement (local) élémentaire. Les lignes représentent les world lines des spins ↑.*

D'un point de vue pratique, on ne peut prendre $\Delta\tau$ aussi petit que l'on désire car alors le taux d'acceptation des nouvelles configurations locales (qui sont en fait constituées d'un spin flip) devient très petit. Il faut donc recommencer cette procédure pour différents $\Delta\tau$ et prendre la limite $\Delta\tau \to 0$.

Le principal problème de cette méthode est celui du signe moins. Le problème quantique a été transformé en problème classique et l'équivalent des poids de Boltzmann est représenté par des éléments de matrice non diagonaux (formule (25)). Cependant, rien ne garantit que ces éléments de matrice vont être séparément positifs, même si on sait que leur somme totale (qui est une trace) sera positive. Ainsi, dans les cas possédant de la frustration (par exemple la chaîne d'Heisenberg avec une interaction AF entre seconds voisins), le Monte-Carlo quantique doit être utilisé avec précaution.

Pour des problèmes de fermions et non de spin, d'autres versions du Monte-Carlo sont utilisées, comme par exemple la forme déterminantale (voir [155, 156] pour les fondements ou [157] et les références incluses pour des applications récentes). Brièvement, dans cette approche, les traces d'exponentielles d'opérateurs bilinéaires sont avantageusement changées en déterminants d'exponentielles de matrices [155]. Le terme d'interaction quartique entre fermions est ramené en terme quadratique par une transformation de Hubbard-Stratanovich, qui introduit des pseudospins d'Ising [156]. Des calculs de déterminants interviennent alors et un Monte-Carlo classique est ensuite effectué sur les spins d'Ising.

iii) Calcul des fonctions de corrélation dynamiques

Nous allons maintenant évoquer en quelques mots le calcul des fonctions de corrélation dynamiques par Monte-Carlo Quantique. Il est typiquement difficile de les obtenir. En effet, la transformée de Fourier temporelle des fonctions de corrélation $G(\tau)$ que l'on peut facilement évaluer conduit à des fréquences imaginaires (il ne faut pas oublier que le temps utilisé est lui-même imaginaire). Il est donc nécessaire de réaliser une continuation analytique de la fonction sur l'axe réel. Cela n'est pas aisé car on a affaire non à une fonction continue et bien définie mais à un ensemble discret de points avec des fluctuations. Ainsi, de nombreuses solutions peuvent être trouvées et une toute petite différence sur les données change notablement le spectre. La méthode la plus utilisée est la technique d'entropie maximale [158, 159, 160]. Elle consiste à calculer, pour obtenir une fonction spectrale $A(\omega)$ positive (dans le cas des fermions) et normée, la fonction de corrélation en temps imaginaire et à passer en temps réel tout en maximisant une quantité S naturellement appelée entropie :

$$S = \sum_i \left(A(\omega_i) - m(\omega_i) - A(\omega_i) \ln \frac{A(\omega_i)}{m(\omega_i)} \right), \tag{28}$$

où $m(\omega)$ est appelé modèle par défault, c'est-à-dire est une première estimation (régulière) de $A(\omega)$. En fait, la densité spectrale $A(\omega)$ est interprétée, vu ses propriétés, comme une densité de probabilité et ce qui est en général extrait des données est la densité spectrale la plus probable. Souvent, comme on ne connaît pas la forme de la solution (sinon il ne serait pas utile de faire un traitement numérique), $m(\omega)$ est choisie plate avec une amplitude satisfaisant la règle de somme.

2.3 Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité

Le but de ce résumé est de donner les principes du DMRG et reprend en grande partie la présentation donné par White dans les articles fondateurs [115, 161].

La méthode DMRG permet d'étudier (quasi) exactement des systèmes de grande taille (les états éliminés étant peu importants) mais ne tire néanmoins pas profit de toutes les symétries du problème : de part sa nature, il est impossible d'utiliser les translations. De plus, si les fonctions de corrélation spatiales sont accessibles, les temporelles ne le sont pas. En d'autres mots, il n'est pas possible d'obtenir les corrélations dynamiques par cette méthode.

i) Algorithme numérique de groupe de renormalisation

Immédiatement après la résolution numérique du problème Kondo par Wilson en 1975 grâce à une procédure de groupe de renormalisation [162], il y eut de nombreuses tentatives pour adapter cette méthode à des problèmes divers. Voici typiquement quelles seraient les étapes à suivre pour un problème quantique unidimensionnel, étant donné un morceau de chaîne (bloc) B :

1. Joindre deux blocs B et écrire le hamiltonien de BB qui comprend ainsi trois

types de termes : ceux liant des états du premier bloc, ceux liant des états du second bloc et enfin ceux qui connectent les deux blocs.

2. Diagonaliser le hamiltonien de BB et retenir les m vecteurs propres u^α, $\alpha = 1, \cdots, m$ de valeurs propres associées les plus basses. Ces m vecteurs sont utilisés pour décrire B' (BB→B').

3. Former alors tous les opérateurs d'intérêt pour le système BB et les réécrire dans la base tronquée des u^α qui représente le nouveau bloc B' (typiquement le nouveau hamiltonien est alors diagonal).

4. Remplacer alors B par B' et retourner à l'étape 1.

Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que le système soit assez grand pour avoir le comportement d'un système infini. Évidemment, plus le nombre m d'états conservés est important, meilleure est la convergence.

ii) Approche selon la matrice densité

Malheureusement, très vite, il est apparu que pour les modèles quantiques (unidimensionnels) —Hubbard ou Heisenberg par exemple— il n'y avait que peu d'espoir d'obtenir une précision raisonnable par ce genre de renormalisation dans l'espace réel. La principale difficulté réside dans le choix des vecteurs u^α à conserver. Comme le hamiltonien de BB n'a aucune connection avec le reste du réseau, ses états propres ne peuvent être satisfaisants sur les bords.

White et Noack ont proposé de garder les vecteurs propres de valeurs propres associées les plus basses mais pour différents types de conditions aux limites [163]. En effet, le reste du système applique au bloc B toutes sortes de conditions aux limites et un ensemble « complet » de vecteurs avec des conditions aux limites différentes en tient ainsi mieux compte. Néanmoins, cette proposition n'a pas donné de résultats satisfaisants.

White et Noack ont alors utilisé la méthode du superbloc. L'idée est de considérer un système plus grand que les blocs BB utilisés pour obtenir B', d'en obtenir les fonctions propres et de les projeter ensuite sur BB (en les gardant comme vecteurs de base). Cependant cette projection ne parvient pas à repérer les vecteurs les plus représentatifs.

La matrice densité apparaît alors assez naturellement dans ce cadre. En effet, considérons un bloc B à l'intérieur d'un système. On peut alors voir le reste du système comme un bain de chaleur pour le bloc B, avec une certaine température effective et pour décrire les propriétés du bloc B, il faut alors considérer sa matrice densité réduite :

$$\mathrm{Tr}_{\text{(univers sauf B)}}\, e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{total}}}.$$

Ainsi, pour décrire le bloc B fortement couplé á l'extérieur, il convient de prendre les états propres les plus probables de la matrice densité réduite. Une démonstration rigoureuse peut être trouvée dans [161].

iii) Algorithme DMRG (conditions aux limites ouvertes)

L'algorithme typique du DMRG va être l'application du groupe de renormalisation dans l'espace réel (voir section i)) en conservant certains états propres de la matrice densité réduite. Cet algorithme est défini par la forme du superbloc, la manière dont le bloc grandit et le nombres d'états propres du superbloc (états cibles) utilisés. Le superbloc peut être formé de deux blocs B plus deux sites et B'=B+site (noté B'=B•), c'est-à-dire que le bloc ne croît que par une seule face (conditions aux limites ouvertes). De plus, si on ne s'intéresse qu'aux propriétés du fondamental (dans un secteur de symétrie donné), il est nettement plus efficace de ne considérer qu'un seul état cible. On le choisit dans ce secteur lors de la première diagonalisation de superbloc. L'algorithme est le suivant :

1. Considérer un bloc B de départ et écrire tous les opérateurs pour le superbloc (B••B).

2. Diagonaliser le hamiltonien du superbloc (par Lanczos par exemple) et obtenir l'état cible $\Psi(i_1, i_2, i_3, i_4)$ (i_j est un indice se rapportant au bloc j). On peut à ce point calculer des valeurs moyennes.

3. Former la matrice densité réduite :

$$\rho(i_1, i_2; i'_1, i'_2) = \sum_{i_3, i_4} \Psi(i_1, i_2, i_3, i_4)\Psi(i'_1, i'_2, i_3, i_4)$$

   et garder ses m vecteurs propres de valeurs propres associées maximales u^α.

4. Obtenir les matrices des opérateurs dans le bloc B• et les réécrire dans la base tronquée u^α. On remplace B par le nouveau bloc B• et ainsi on forme un nouveau superbloc. Retour à l'étape 2.

Cet algorithme permet d'obtenir très précisément les propriétés du système infini dans le fondamental d'un certain secteur de symétrie (ou pour un état excité s'il est possible de le suivre sans ambiguïté lors de l'addition de sites). Il peut être adapté pour des conditions aux limites périodiques ou pour étudier des systèmes de taille finie.

3 Applications

Le but de cette section est de décrire d'un point de vue technique les moyens dont on dispose pour étudier spécifiquement les principaux modèles vus au début de ce chapitre. Des exemples portant sur les propriétés fondamentales de ces modèles seront ainsi abordés.

3.1 Chaîne d'Heisenberg frustrée et explicitement dimérisée

Ce hamiltonien peut être traité par Diagonalisation Exacte sur des anneaux possédant jusqu'à 32 sites ou par DMRG, de préférence sur des chaînes ouvertes. Le Monte-Carlo quantique, par contre, pose des problèmes dès que la frustration est non nulle.

La bosonisation notamment permet d'avoir une bonne compréhension de la chaîne d'Heisenberg. Cependant, l'évaluation de la valeur critique de la frustration α_c pour laquelle un gap de spin apparaît ou l'obtention de valeurs précises pour des quantités telles que le gap de spin rendent un traitement numérique indispensable.

Calcul de α_c

Le problème est que le gap s'ouvre très doucement (sa dérivée par rapport à la frustration est nulle à tout ordre) et la détermination numérique d'un gap nul ou très petit est alors délicate. Des valeurs de α_c comprises entre $0,2$ et $0,4$ ont été obtenues de cette manière [164]. Emery et Noguera ont proposé une méthode plus précise [165], pouvant s'adapter à la situation présente. Pour le modèle XY pur, le fondamental est donné par la bande demi remplie (figure II.9). Les deux états excités de plus basse énergie sont produits par le transfert d'un fermion R ou L au travers de la surface de Fermi. Ils sont dans le secteur de moment $2k_F = \pi$ par rapport au fondamental. Seul le terme Umklapp couple ces deux états de basse énergie (qui sont dégénérés en son absence). Ainsi, en étudiant le croisement des deux excitations de plus basse énergie,

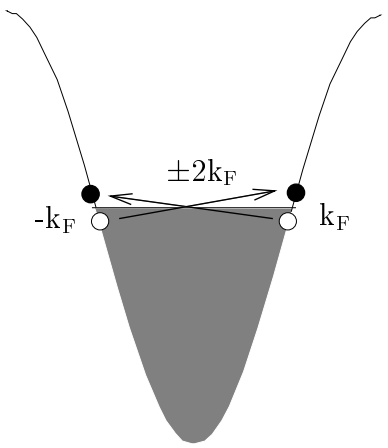

Figure II.9 – *Bande demi-remplie avec les deux excitations élémentaires à* $\pm 2k_F$.

qui sont en fait le singulet et le triplet, pour une chaîne de taille donnée (figure II.10), on obtient la valeur critique pour cette taille $\alpha_c(L)$ (voir figure II.11). Les effets de taille finie sont restreints et une dépendance de $\alpha_c(L)$ en $1/L^2$ est attendue [165]. La figure II.11 confirme cette analyse et la valeur $\alpha_c \simeq 0,241165 \pm 3.10^{-6}$ est communément admise [166, 112]. Une autre possibilité pour déterminer α_c est d'imposer des corrections logarithmiques nulles à la fonction de corrélation spin-spin [167, 168].

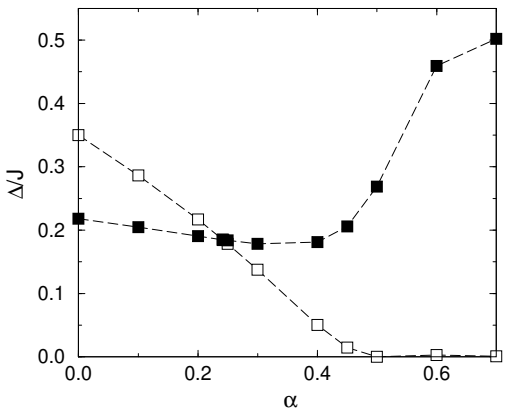

Figure II.10 – *Gaps* **de taille finie** *singulet-singulet* Δ^{00} *(□) et singulet-triplet* Δ^{01} *(■) en fonction de la frustration pour une chaîne périodique de longueur L=20 sites. On notera que* $\Delta^{00} = 0$ *au point MG* ($\alpha = 0,5$) *(voir précédemment).*

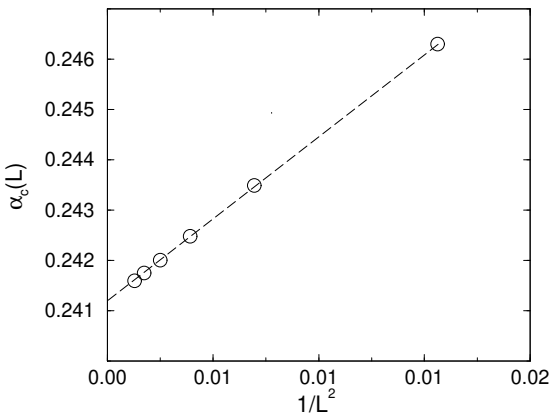

Figure II.11 – *Valeur critique de la frustration* α_c *en fonction de l'inverse de la taille de la chaîne au carré* $1/L^2$ *(conditions aux limites périodiques).*

Gap de spin de la chaîne frustrée et non explicitement dimérisée

Comme nous venons de le voir, le gap de spin s'ouvre très doucement à $\alpha_c \simeq 0,24$. Il est ensuite maximum un peu après le point MG, pour $\alpha \approx 0,6$, typiquement au même point que le paramètre d'ordre associé à la brisure de symétrie $d = \langle\Psi_0|\vec{S}_{2i}.\vec{S}_{2i+1} - \vec{S}_{2i-1}.\vec{S}_{2i}|\Psi_0\rangle$ sur un réseau avec des conditions aux limites ouvertes (où $|\Psi_0\rangle$ est le fondamental), comme on le constate sur les figures II.12 et II.13 obtenues par DMRG [128]. La région de l'espace des paramètres où $\alpha \gg 1$ représente un lien avec les échelles de spin. On a alors deux chaînes faiblement couplées par un couplage zigzag (figure II.2). Pour les échelles à barreaux « classiques », le terme de couplage est pertinent et produit un gap linéaire pour tout signe de ce couplage. Cependant, le couplage zigzag est marginal et produit un gap de spin de la forme $\Delta^{01} \propto \exp(-J_2/J_1)$ (dans le cas antiferromagnétique), conformément aux résultats numériques de la figure II.12 [128].

Il est à noter que le point MG est un point de désordre, c'est-à-dire qu'au-delà, les corrélations de spin dans l'espace réel n'oscillent plus avec une période 2. Les corrélations de spin dans l'espace réciproque ne sont quant à elles plus piquées à π qu'au-delà de $\alpha_L \simeq 0,52063(6)$ (point de Lifshitz) [169]. Ces deux points sont distincts à cause de la longueur de corrélation finie (les corrélations dans l'espace réciproque sont déterminées par le maximum réel du facteur de structure à temps égaux $S(q)$ alors que celles dans l'espace réel sont liées à la partie réelle des pôles complexes de $S(q)$) [116]. On peut noter l'analogie avec les chaînes de spin 1 où le rôle du point

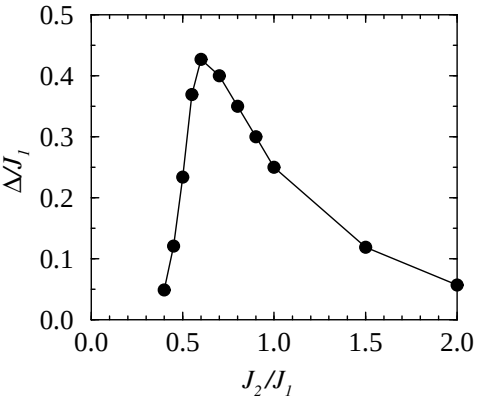

Figure II.12 – *Gap de spin en unité de $J_1 = J$ en fonction de la frustration $\alpha = J_2/J_1$ pour la chaîne d'Heisenberg frustrée obtenu par DMRG (figure extraite de la référence [128]).*

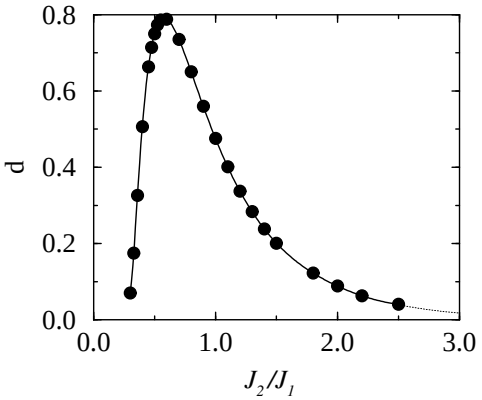

Figure II.13 – *Dimérisation d en fonction de la frustration $\alpha = J_2/J_1$ pour la chaîne d'Heisenberg frustrée obtenue par DMRG (figure extraite de la référence [128]).*

soluble de désordre (MG pour la chaîne 1/2) est joué par l'état Valence Bond Solid [105].

i) Diagramme de phase de la chaîne explicitement dimérisée

Chitra *et coll.* [170] ont dressé le diagramme de phase entier de ce modèle par DMRG. La ligne SS sépare le domaine commensurable du domaine incommensurable (pour les fonctions de corrélation spin-spin dans l'espace réel). Tous ces résultats sont résumés en figure II.14.

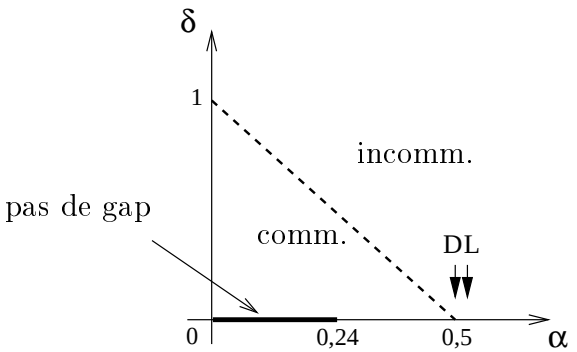

Figure II.14 – *Diagramme de phase de la chaîne d'Heisenberg frustrée et dimérisée dans le plan frustration-dimérisation ($\alpha - \delta$). La ligne en tirets représente la ligne de Shastry-Sutherland caractérisée par $2\alpha+\delta = 1$. Les points de désordre (D) et de Lifshitz (L) sont indiqués sur la ligne $\delta = 0$.*

3.2 Chaîne d'Heisenberg dans l'approximation adiabatique

Dans le modèle précédent, la distorsion du réseau est fixée extérieurement. Le hamiltonien suivant permet de prendre en compte la relaxation du réseau de manière adiabatique (voir page 44) :

$$\mathcal{H}_{\text{adiab}} = J\sum_i (1+\delta_i)\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} + \alpha J\sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+2} + \sum_i \frac{1}{2}K\delta_i^2.$$

Les variables classiques (δ_i) doivent être déterminées de façon à minimiser l'énergie du système, ce qui conduit explicitement à (dans le cadre de ce hamiltonien) :

$$J\langle \vec{S}_i.\vec{S}_{i+1}\rangle + K\delta_i = 0, \tag{29}$$

les valeurs moyennes étant calculées sur le fondamental du hamiltonien qui est lui-même fonction des (δ_i). Ce problème est donc profondément autocohérent : en effet, l'énergie du fondamental dépend des (δ_i) et ces mêmes (δ_i) influent sur cette même énergie.

La technique de résolution de l'équation précédente est itérative [138, 171] :

1. on part d'une distorsion (δ_i^0) aléatoire (ou alors se rapprochant de la solution si on pressent un certain type de solution);

2. on diagonalise le hamiltonien et on obtient le fondamental correspondant $|\Phi_0(\delta_i^0)\rangle$ qui dépend de la distorsion (δ_i^0);

3. on maximise alors l'énergie par rapport aux (δ_i) (voir équation (29) où les valeurs moyennes sont prises sur $|\Phi_0(\delta_i^0)\rangle$). On obtient ainsi une nouvelle distorsion (δ_i^1) (à laquelle on va retrancher la distorsion moyenne afin d'obtenir une distorsion totale nulle);

4. on remplace l'ancienne distorsion (δ_i^0) par les nouvelles valeurs (δ_i^1). On retourne à l'étape 2, muni de ce nouveau jeu de (δ_i).

La procédure est alors répétée jusqu'à la convergence de l'énergie et des (δ_i). Dans la pratique, l'énergie converge plus vite que la distorsion. Typiquement, la convergence est très rapide dans les régions exactement dimérisées, comme on peut le voir en figure II.15 sur un anneau de 11 sites. Quelques itérations suffisent à déterminer la dimérisation dans le bulk. Par contre, au voisinage d'une inhomogénéité (sur le lien 10-11 par exemple en figure II.15), la convergence est un peu plus lente, mais reste tout à fait abordable numériquement.

Ce traitement peut être réalisé par Diagonalisation Exacte, DMRG ou MCQ indifféremment avec les spécificités propres à chaque méthode. Par exemple, dans le dernier cas, on est restreint au cas non frustré ($\alpha = 0$) pour éviter le problème du signe moins.

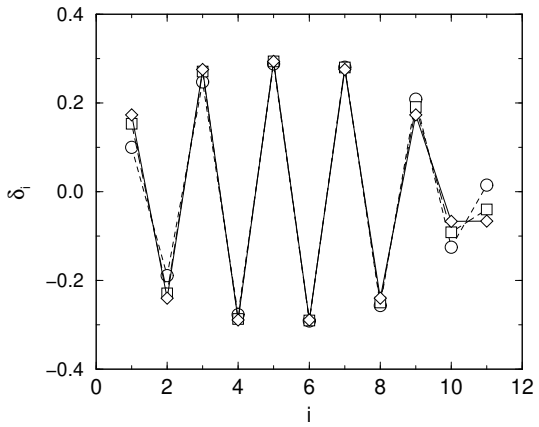

Figure II.15 – *Convergence de la distorsion adiabatique du réseau selon le nombre d'itérations (∘, □ et ⋄ correspondent à 5, 50 et 200 itérations respectivement) sur un réseau périodique de 11 sites avec $\alpha = 0$ et $K = J$.*

Il est à noter que la résolution numérique autocohérente d'un tel système va rompre l'invariance par translation du hamiltonien (la distorsion initiale est aléatoire). Ainsi, la convergence s'effectuera, dans le cas d'un anneau pair, vers l'un des deux fondamentaux. Cette situation est à opposer au cas des phonons dynamiques, où le fondamental du système obtenu numériquement sera une combinaison linéaire des différents fondamentaux éventuels du système.

Résultats numériques

La dimérisation δ du fondamental d'un anneau pair est indiquée en figure II.16. Le comportement attendu $\delta \propto K^{-3/2}$ est bien vérifié. La seule différence est que, pour une chaîne de longueur finie, une valeur critique de K existe pour créer la dimérisation. On remarquera que la présence de la frustration augmente fortement la dimérisation de la chaîne.

3.3 Chaîne d'Heisenberg couplée à des phonons dynamiques

Rappelons que le hamiltonien considéré est :

$$\mathcal{H}_{\rm dyn} = J \sum_i (1 + g(b_i^\dagger + b_i)) \vec{S}_i . \vec{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \vec{S}_i . \vec{S}_{i+2} + \mathcal{H}^0_{\rm ph}, \tag{30}$$

où g est le couplage magnéto-élastique et $b_i^\dagger$ (b_i) est l'opérateur de création (destruction) d'un phonon au lien i. Les phonons sont pris optiques et sans dispersion ; ainsi

$$\mathcal{H}^0_{\rm ph} = \Omega \sum_i b_i^\dagger b_i,$$

Ω étant la fréquence des phonons.

Néanmoins, ce hamiltonien reste très difficile à appréhender numériquement. En effet, la dimension de l'espace de Hilbert correspondant est infinie, même pour une

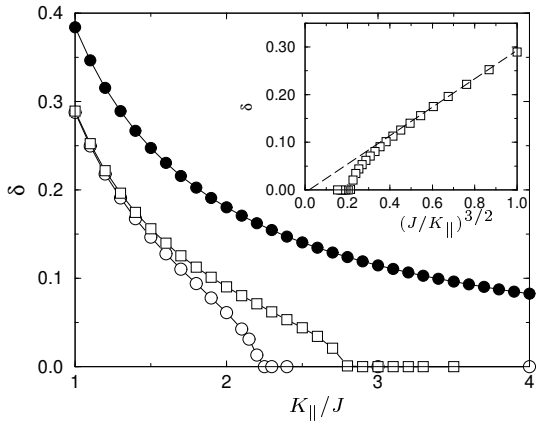

Figure II.16 – *Variation de la dimérisation δ en fonction de la raideur du réseau adiabatique $K_{\|}$ obtenue par Diagonalisation Exacte d'un anneau de 12 sites pour $\alpha = 0$ (○), $\alpha = 0,36$ (●) et d'un anneau de 16 sites pour $\alpha = 0$ (□). L'insert indique la dépendance de la dimérisation δ envers $K_{\|}^{-3/2}$. La ligne en tirets est un fit linéaire dans la zone où les effets de taille finie sont restreints.*

chaîne finie. Nous avons considéré une première approche en ne gardant que le mode π des phonons et en tronquant l'espace de Hilbert phononique. Ensuite, tous les modes de phonons ont été pris en compte en utilisant une base variationnelle non perturbative.

i) Approximation à un mode

Il ne reste donc qu'un seul mode de phonons à traiter. Si l'espace de Hilbert associé aux phonons est de taille infinie, par contre, de nombreux modes excités ont une contribution nulle. Ainsi, tronquer l'espace au niveau de ces modes inoccupés ne change rien. Cette procédure peut être aisément réalisée par Diagonalisation Exacte et est illustrée sur la figure II.17 où la convergence d'une énergie par site est tracée en fonction du nombre maximal $N_{\max}$ de phonons conservés pour deux tailles différentes. On remarque que le nombre de phonons à considérer pour obtenir des résultats précis dépend non seulement des paramètres du problème mais aussi de la taille L (typiquement, $N_{\max} \propto L$). Il est à noter que les énergies par site e_0 du singulet et du triplet sont identiques dans la limite thermodynamique. Si elles sont différentes sur la figure, c'est un effet de taille finie : l'énergie par site du singulet a fini de converger alors que celle du triplet diminue fortement avec la taille à cause du gap de spin Δ^{01} qui apporte une contribution principale en Δ^{01}/L.

Ainsi cette méthode de troncature est fondamentalement exacte et peut être aisément contrôlée en vérifiant qu'ajouter des modes de phonons laisse le résultat invariant.

Néanmoins, il apparaît que, dans le cadre du modèle présentement étudié, les résultats sont semblables à ceux de la chaîne dimérisée du point de vue des propriétés dynamiques à température nulle [172]. Nous ne nous étendrons pas sur cette équivalence et passons à l'étude complète des phonons dynamiques.

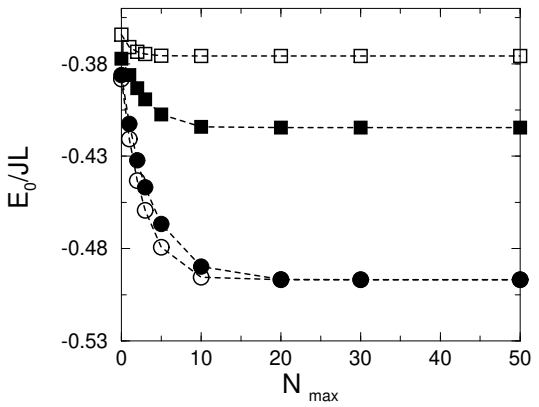

Figure II.17 – *Convergence de l'énergie par site (en unité de J) du fondamental de spin 0 (∘, •) et de spin 1 (□, ■) en fonction du nombre maximal $N_{\max}$ de phonons pour $\alpha = 0,36$, $g = 0,5$ et $\Omega = 0,3J$. Les symboles clairs (foncés) correspondent à une chaîne de 12 (20) sites (figure extraite de la référence [136], publication n° 2).*

ii) Traitement complet

Ainsi, conserver seulement le mode π des phonons ne permet pas d'avoir accès à toute la physique apportée par les phonons dynamiques. Il est donc nécessaire d'aller au-delà. Différentes approches ont par la suite été proposées : approche Monte-Carlo Quantique de type développement en séries stochastiques [173], approche par Diagonalisation Exacte en fixant un nombre maximal de phonons (indépendamment de leur vecteur d'onde) [174].

Nous avons choisi d'adapter une méthode introduite par Fehrenbacher [175, 176] pour l'étude du modèle t-J comprenant un couplage de type Holstein en Diagonalisation Exacte [177, 171]. En chaque lien i, une base phononique à deux états incluant le vide $|0_i\rangle$ et un état cohérent $|\tilde{1}_i\rangle$ est utilisée. La partie phononique du hamiltonien (30) est réécrite de la manière suivante :

$$\mathcal{H}_{\text{ph,dyn}} = J\lambda \sum_i (b_i + b_i^\dagger) A_i + \Omega \sum_i b_i^\dagger b_i ,$$

où A_i est un opérateur de valeurs propres 0 et 1, et λ une constante. Il est alors utile de considérer l'oscillateur déplacé (état cohérent) :

$$|\tilde{1}\rangle_i = \exp(-\eta^2/2)) \exp(\eta\ b_i^\dagger)|0\rangle_i ,$$

η étant un paramètre variationnel. En effet, si A_i est un scalaire pouvant prendre les valeurs 0 et 1, les vecteurs propres phononiques associés sont les deux états précédents avec $\eta = \eta_0 = -\lambda J/\Omega$. Dans le cas où A_i est un opérateur, cette base reste un très bon choix (figure II.18) : $\eta = \eta_0$ est le choix optimal du paramètre variationnel pour un faible couplage et est une bonne estimation pour un couplage quelconque. Désormais, nous utiliserons toujours cette valeur de η_0. Dans le cadre de notre étude, l'opérateur

A_i correspond généralement à $-(\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} - \frac{1}{4})$ (le signe moins et le $\frac{1}{4}$ ont été introduits afin de rendre 0 et 1 valeurs propres), ce qui introduit dans le hamiltonien un terme de dilatation globale non pertinent.

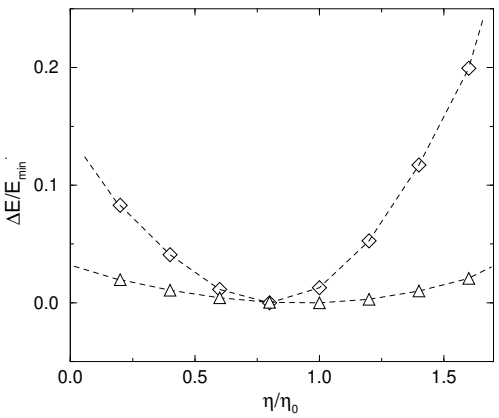

Figure II.18 – *Variation relative d'énergie du fondamental en fonction du paramètre variationnel η pour $\alpha = 0,5$, $g = 0,5$, $\Omega = J$ ($\triangle$, faible couplage) et $\alpha = 0$, $g = 1$ et $\Omega = J$ ($\Diamond$, couplage intermédiaire) sur un anneau de 4 sites (figure extraite de la référence [171], publication n° 6).*

D'un point de vue technique, il est pratique de considérer en chaque lien i la base phononique orthonormée formée des états $|\tilde{0}\rangle_i$ et $|\tilde{1}\rangle_i$. $|\tilde{0}\rangle_i$ est donc le vide au lien i $|0\rangle_i$ auquel on a retranché sa projection orthogonale sur le vecteur $|\tilde{1}\rangle_i$, soit explicitement :

$$|\tilde{0}\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{1-e^{-\eta^2}}}\left(|0\rangle - e^{-\eta^2} e^{\eta\, b_i^\dagger}|0\rangle\right).$$

Ainsi le codage des états phononiques utilise en chaque site un bit (comme pour celui des états de spin). Un problème de L spins couplés à des phonons dans l'approximation considérée est à peu près équivalent du point de vue de la taille de l'espace à $2L$ spins sans phonons (le problème est en fait légèrement plus complexe car la conservation du S^z total pour les spins n'a pas d'équivalent pour les phonons). Pour implémenter le hamiltonien, il reste à écrire sa partie phononique dans la base choisie $(|\tilde{0}\rangle_i, |\tilde{1}\rangle_i)$ qui correspond donc à une matrice 2×2. On obtient dans cette base par exemple l'expression :

$$b_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\dfrac{\eta e^{-\eta^2/2}}{1-e^{-\eta^2}} & \eta \end{pmatrix}.$$

Pour avoir une idée de son efficacité, cette méthode variationnelle est comparée à une troncature simple dans l'espace réel en gardant 2 ($|0\rangle_i$, $|1\rangle_i$) ou 8 modes ($|0\rangle_i$, $|1\rangle_i$, ... , $|7\rangle_i$) de phonons par site sur un anneau de 4 sites pour l'énergie par site du fondamental et le nombre moyen de phonons par site (figures II.19(a) et (b) respectivement). Il

apparaît que les résultats sont bien meilleurs que ceux obtenus en ne gardant que deux modes de phonons par site. En effet, le traitement est non perturbatif et ne sous-estime donc pas de façon dramatique l'action des phonons. En couplage quelconque, la dynamique des phonons reste qualitativement préservée. En fait, les paramètres utilisés pour décrire les composés restent dans le cadre des conditions de la figure II.19. La différence avec un traitement complet reste faible.

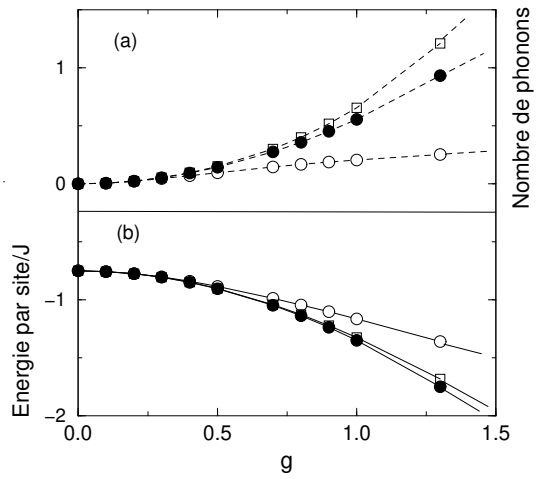

Figure II.19 – *(a) Nombre de phonons moyen par site et (b) énergie par site pour le fondamental sur un anneau de 4 sites en utilisant une troncature à 2 (○), 8 (●) phonons par site et l'approche par états cohérents avec $\eta = \eta_0$ (□) (figure extraite de la référence [171], publication n° 6).*

Étude du réseau

Il convient tout d'abord de s'intéresser aux phonons qui ont un rôle prépondérant dans ce hamiltonien. Le nombre moyen de phonons par site dans l'état fondamental est indiqué sur la figure II.20 en fonction de l'inverse de la taille L de l'anneau considéré. Il apparaît clairement que le nombre de phonons par site varie très peu et qu'à la limite thermodynamique, l'action des phonons reste bien définie.

Néanmoins, l'étude de l'effet exact des phonons sur la distorsion du réseau est nécessaire. On définit le facteur de structure du réseau à temps égaux sur le fondamental : $C(i) = 1/L \sum_j \langle u_{i+j} u_j \rangle_0$, où $u_i = g(b_i^\dagger + b_i)$ est l'opérateur déplacement au lien i. En fait, il est plus commode d'étudier la transformée de Fourier $C(q) = \sum_j C(j) \exp(iqr_j)$ qui décrit plus visuellement la distorsion. $C(q)$ est tracé pour plusieurs tailles en figure II.21. À la limite thermodynamique, le réseau est parfaitement dimérisé : le pic en $q = \pi$ diverge comme la taille L alors que les autres composantes sont constantes (cette divergence provient simplement de la définition utilisée : de façon équivalente, on aurait pu normer le pic en $q = \pi$ et faire tendre les autres composantes vers zéro). Il y a donc brisure spontanée de la symétrie de translation. On prévoit aisément deux fondamentaux

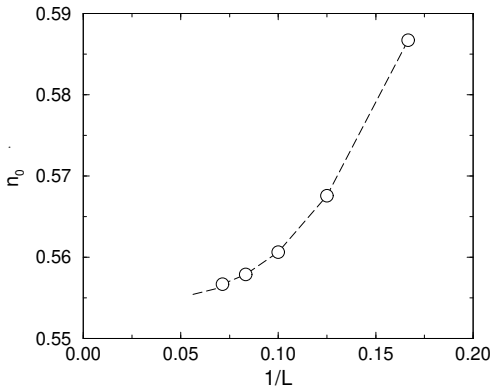

Figure II.20 – *Exemple typique de dépendance du nombre moyen de phonons par site* $n_0 = 1/L \sum_i \langle b_i^\dagger b_i \rangle_0$ *dans le fondamental en fonction de* $1/L$ *(*$\alpha = 0,36$*,* $g = 0,3$ *et* $\Omega = 0,3J$*).*

reliés par la translation élémentaire. Cette brisure de symétrie peut être caractérisée par le paramètre d'ordre δ^* défini à partir du facteur de structure du réseau :

$$(\delta^*)^2 = \lim_{L\to\infty} C(\pi)/L.$$

En effet, le second terme de cette égalité peut être réécrit comme $1/L^2 \sum_{ij} (-1)^{i-j} \langle u_i u_j \rangle_0$ qui redonne bien δ_0^2 pour $u_i = (-1)^i \delta_0$. Dans toute cette partie, la distorsion globale (c'est-à-dire à $q = 0$) de la chaîne provenant de la forme du hamiltonien utilisé a été soustraite pour ne garder que la partie pertinente des résultats. On notera que le plateau constant pour $0 < q < \pi$ provient simplement des fluctuations de point zéro des phonons qui contribuent typiquement par un terme égal à g^2 comme on va le voir. Lorsque q est différent du vecteur d'onde π de la distorsion, on a :

$$\begin{aligned} C(q) = \langle u_q u_{-q} \rangle_0 &= \frac{g^2}{L} \sum_{i,j} e^{iq(r_i - r_j)} \langle (b_i + b_i^\dagger)(b_j + b_j^\dagger) \rangle_0 \\ &\simeq \frac{g^2}{L} \sum_{i,j} e^{iq(r_i - r_j)} \langle 0 | (b_i + b_i^\dagger)(b_j + b_j^\dagger) | 0 \rangle = g^2, \end{aligned}$$

où la moyenne sur le fondamental est évaluée sur le vide des phonons. Ainsi, les corrélations au vecteur d'onde q considéré sont négligées. Cette approximation donne un résultat correct (voir figure II.21), sauf évidemment pour $q = \pi$.

Transition vers un état dimérisé

Nous avons montré que le réseau se dimérise spontanément. À cette brisure spontanée de symétrie correspondent donc une dégénérescence du fondamental et l'ouverture d'un gap de spin. Sur la figure II.22, les premier et second gaps singulet-singulet ainsi que le gap triplet-triplet sont indiqués en fonction de l'inverse de la taille L de l'anneau considéré. Le premier gap singulet (qui correspond à la différence d'énergie

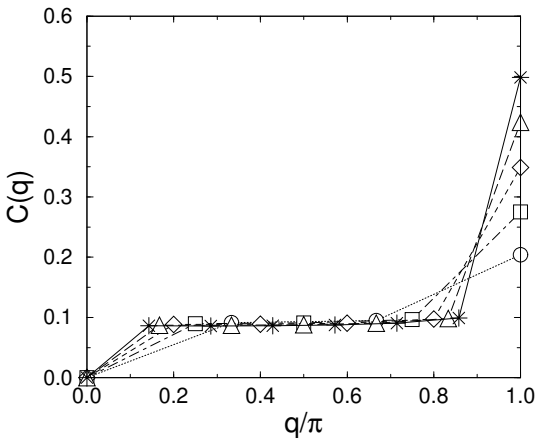

Figure II.21 – *Facteur de structure du réseau à temps égaux $C(q)$ pour les tailles $L = 6$ ($\circ$), 8 ($\square$), 10 ($\diamond$), 12 ($\triangle$) et 14 ($*$) sites ($\alpha = 0,36$, $g = 0,3$ et $\Omega = 0,3J$).*

de deux niveaux de symétries distinctes $q = 0$ et $q = \pi$) semble disparaître dans la limite thermodynamique : les deux fondamentaux (singulets) des deux secteurs sont alors dégénérés. Par contre, le gap singulet-singulet suivant noté Δ^{00} (qui correspond à la différence de deux niveaux d'énergie dans un même secteur) est différent de zéro. Il y a donc bien ouverture d'un gap (singulet-singulet et singulet-triplet).

Le paramètre d'ordre du réseau δ^*, le (deuxième) gap singulet-singulet Δ^{00} et le gap singulet-triplet Δ^{01} sont tracés en fonction du couplage magnéto-élastique sur la figure II.23 à fréquence Ω fixée. Typiquement, les trois grandeurs augmentent à mesure que le couplage croît et leur comportement est similaire, ce qui correspond au fait que δ^*, Δ^{00} et Δ^{01} sont associés à la brisure spontanée de symétrie.

Diagramme de phase

La question naturelle qui se pose est de savoir précisément dans quelle région de l'espace des paramètres la transition spontanée vers un état dimérisé a lieu et s'il existe des valeurs critiques de g ou Ω. Pour $\alpha > \alpha_c$, la réponse est simple car le fondamental est déjà dimérisé, même en l'absence de phonons. Il reste à traiter le cas $\alpha \leq \alpha_c$. L'étude directe de la dimérisation δ^* ou du gap de spin ne permet pas de conclure car la transition vers la phase dimérisée se réalise continûment par rapport aux paramètres (la transition est du type KT et la dérivée des paramètres d'ordre est nulle à tous les ordres au point de transition) et il est donc difficile de différencier numériquement une valeur nulle d'un paramètre d'ordre d'une valeur très faible.

Groupe de renormalisation

Pour $\alpha \leq \alpha_c$, un argument de groupe de renormalisation similaire à celui proposé par Zimanyi, Kivelson et Luther [178] a été utilisé à faible couplage, c'est-à-dire plus explicitement lorsque $g^2 J/\Omega \ll 1$ [177]. On se ramène tout d'abord à un problème

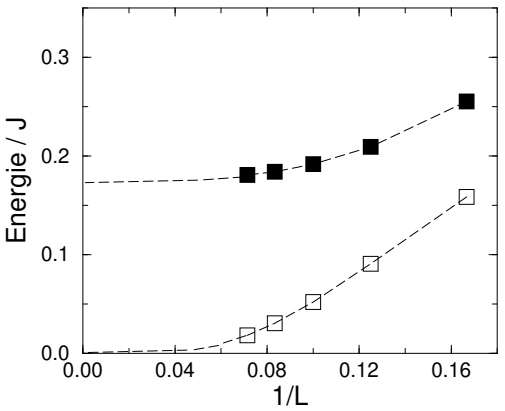

Figure II.22 – *Premier (□) et second (■) écarts singulet-singulet en fonction de $1/L$ pour $\alpha = 0$, $g = 0,45$ et $\Omega = 0,3J$). L'absence de frustration permet de se placer dans le cas le moins favorable pour observer l'apparition d'une phase dimérisée avec gaps.*

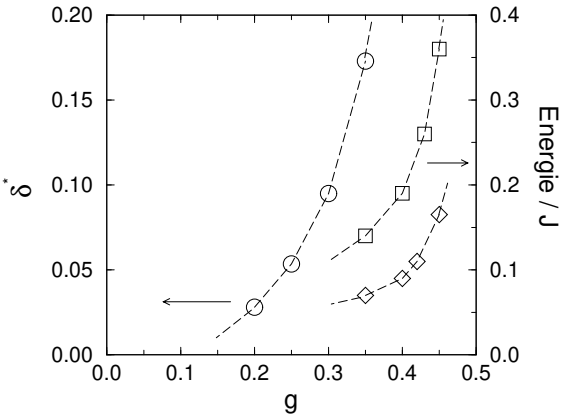

Figure II.23 – *Variation de la dimérisation δ^* (○) et des gaps singulet-singulet Δ^{00} (◇) et singulet-triplet Δ^{01} (□) en fonction du couplage magnéto-élastique g pour $\alpha = 0$ et $\Omega = 0,3J$ (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

de fermions sans spin par la transformation de Jordan-Wigner [9]. Le modèle sans phonon ne possède —par symétrie SU(2) et absence d'excitation de charge— qu'une interaction instantanée, marginalement non pertinente (pour $\alpha < \alpha_c$) notée h, de valeur nue h_0 positive (l'interaction est répulsive). Une intégration sur les phonons engendre une interaction attractive électron-électron retardée $\tilde{h}$ de valeur nue $\tilde{h}_0 \approx -cg^2J/\Omega$ [179, 180], où c est une constante positive. On renormalise alors les deux types d'interactions jusqu'à des énergies de l'ordre de la fréquence Ω. En effet, au-dessous de cette échelle typique, toutes les interactions sont essentiellement instantanées et la nouvelle valeur de l'interaction instantanée est obtenue en ajoutant l'interaction retardée renormalisée $\tilde{h}(\Omega)$ à celle instantanée $h(\Omega)$. Le hamiltonien effectif de basse énergie a la même forme que celui sans phonon dont on connaît les propriétés : si la nouvelle interaction instantanée a changé de signe ($h(\Omega) + \tilde{h}(\Omega) < 0$), alors le système est spontanément dimérisé.

Les équations de renormalisation sont [178] :

$$\begin{cases} h' = -h^2 \\ \tilde{h}' = -\frac{3}{2}h\tilde{h} - \tilde{h}^2, \end{cases}$$

les dérivées étant prises par rapport au logarithme de l'inverse de l'échelle d'énergie.

Ces équations sont exactement intégrables :

$$\begin{cases} h(t) = \dfrac{h_0}{1+h_0 t} \\ \tilde{h}(t) = \dfrac{(1+h_0 t)^{-3/2}}{1/\tilde{h}_0 + 2/h_0 - 2/h_0(1+h_0 t)^{-1/2}}. \end{cases} \tag{31}$$

En fait, ce scénario de dimérisation a toujours lieu pour un couplage suffisamment élevé, par exemple explicitement $g^2 > \Omega h_0/(2cJ)$ dans la limite des faibles Ω. Néanmoins, il est nécessaire que le couplage reste suffisamment faible pour que le traitement utilisé soit valide. Une étude numérique est indispensable pour établir précisément un diagramme de phase. Numériquement, on vérifie que la dimérisation a effectivement lieu dans une très vaste région de l'espace des paramètres.

Résultats par Diagonalisation Exacte

L'étude précédente suggère l'existence d'une valeur critique du couplage pour toute fréquence. Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme de phase exact obtenu numériquement. Similairement au cas de la chaîne d'Heisenberg frustrée, il n'est pas possible, en étudiant le gap de spin ou la dimérisation, d'obtenir les valeurs critiques précisément. La procédure de groupe de renormalisation précédente indique que l'action des phonons peut, à petit couplage, être ramenée à une frustration effective. Une méthode précise de détermination du diagramme de phase est alors d'étudier le croisement du singulet et du triplet à $\Delta q = \pi$ vue précédemment (page 42). Il est à noter que l'étude du singulet est rendue difficile à petite fréquence car des excitations de nature phononique au-dessus du fondamental sont indistinguables des excitations magnétiques singulets. Par contre, pour le premier état triplet, aucune confusion n'est possible. Le diagramme de phase ainsi obtenu pour $\alpha = 0$ est indiqué en figure II.24. Les résultats sont cohérents avec ceux du groupe de renormalisation au paragraphe précédent. Des estimations directes du gap de spin par exemple encadrent bien les valeurs critiques. On constate que la zone pour laquelle $g \propto \sqrt{\Omega}$ quand $\Omega \ll J$ (voir paragraphe précédent) est effectivement assez restreinte et que les évaluations numériques sont donc nécessaires.

Il est important de noter que l'existence d'une valeur critique du couplage est une caractéristique du modèle avec phonons dynamiques. En effet, on note l'apparition d'une dimérisation pour toute valeur du couplage dans le modèle adiabatique. Les fluctuations quantiques déstabilisent l'ordre dimérisé.

Une étude similaire [181] a été menée pour un hamiltonien avec des phonons sur sites plutôt que sur liens, c'est-à-dire plus explicitement comportant un terme spin-phonon du type :

$$\mathcal{H}_{\text{spin-phonon}} = gJ[(b_{i+1}^\dagger + b_{i+1}) - (b_i^\dagger + b_i)]\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1}.$$

Les résultats sont qualitativement les mêmes : pour toute fréquence finie existe un couplage critique fini nécessaire à l'apparition de la phase dimérisée possédant un gap de spin (avec $\alpha < \alpha_c$).

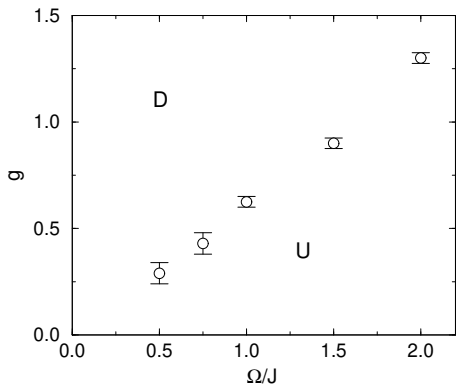

Figure II.24 – *Diagramme de phase dans le plan (Ω, g) du modèle spin-phonon dynamique pour $\alpha = 0$ séparant les phases uniforme (U) et dimérisée (D).*

4 Conclusion partielle

Nous avons donc dans ce chapitre posé la forme des principaux modèles spin-Peierls et résumé les principales caractéristiques de leur fondamental.

Un gap de spin s'ouvre dans la chaîne d'Heisenberg frustrée ($\alpha > 0,24$) par une brisure spontanée de symétrie de translation. De plus, dès qu'une dimérisation explicite de la chaîne est ajoutée, un gap de spin apparaît quelle que soit la frustration.

Lorsque les degrés de liberté de spin sont couplés adiabatiquement au réseau, on observe une distorsion de période 2, rendant le modèle équivalent, en ce qui concerne les propriétés du fondamental, à la chaîne explicitement dimérisée.

La prise en compte du caractère quantique des degrés de liberté de réseau change quelque peu la situation. En effet, pour une fréquence donnée, un couplage fini est nécessaire afin de dimériser la chaîne et ouvrir un gap de spin.

Maintenant que les propriétés fondamentales des modèles spin-Peierls ont été abordées, il convient de s'intéresser aux états excités. C'est le sujet du chapitre suivant

Chapitre III

Propriétés de basse énergie des chaînes spin-Peierls

Dans le chapitre précédent ont été introduits les principaux modèles spin-Peierls. Nous allons maintenant nous intéresser aux excitations de basse énergie. Pour la chaîne d'Heisenberg, depuis Des Cloizeaux et Pearson [37] en 1962, la forme des excitations de plus basse énergie est connue. En 1981, Faddeev et Takhtajan [182] ont décrit ces excitations comme paires de deux excitations de spin 1/2 appelées spinons. En 1981, pour la chaîne de Majumdar-Ghosh, Shastry et Sutherland [140] ont introduit la notion de soliton, sorte de défaut magnétique topologique apparaissant entre les deux fondamentaux possibles de la chaîne. Nakano et Fukuyama [142] ont en 1982 étendu la notion de soliton aux composés spin-Peierls en étudiant par bosonisation les excitations d'une chaîne de spin couplée adiabatiquement au réseau. La notion de soliton a quelque peu été abandonnée dans le cadre des composés spin-Peierls jusqu'à ce que Khomskii *et coll.* [30] proposent en 1996 une interprétation plaisante de la transition spin-Peierls en terme de confinement-déconfinement des solitons à la Kosterlitz-Thouless.

Le chapitre a pour principal objet l'étude des excitations de basse énergie dans les modèles spin-Peierls. L'excitation élémentaire est typiquement caractérisée comme un soliton, dans les différents modèles. Nous nous intéressons d'abord au modèle le plus simple, c'est-à-dire la chaîne d'Heisenberg frustrée et éventuellement explicitement dimérisée. La structure des états de basse énergie ainsi que leur position par rapport au continuum est alors détaillée. Ensuite, nous abordons la chaîne d'Heisenberg couplée adiabatiquement (deuxième partie) et dynamiquement (troisième partie) au réseau. Essentiellement, les fonctions d'onde solitoniques et les énergies de liaison entre solitons sont obtenues. Tout au long de ce chapitre, les résultats sont interprétés à la lumière des expériences réalisées sur le composé $CuGeO_3$.

1 Chaîne d'Heisenberg dimérisée

1.1 Chaîne d'Heisenberg

Des Cloizeaux et Pearson [37] ont obtenu exactement la forme des états excités de spin 1 pour la chaîne d'Heisenberg périodique. Ceux-ci ont, dans la limite thermodynamique, une énergie comprise entre $\omega_{\min}(q) = \pi J/2 \sin(q)$ et $\omega_{\max}(q) = \pi J \sin(q/2)$. Ensuite, Faddeev et Takhtajan [182] ont interprété ces états excités comme combinaison de deux excitations élémentaires appelées spinons qui n'interagissent pas (à distance suffisante), toujours dans la limite thermodynamique et ont une énergie : $\omega(q) = \pi J/2 \sin(q)$. Ces spinons portent un spin 1/2 et apparaissent par paires dans la chaîne. Ils ont une énergie minimale nulle conformément à l'absence de gap dans le spectre de la chaîne d'Heisenberg. Il est à noter que la relation de dispersion est linéaire à basse énergie. À impulsion q fixée, un continuum d'excitations à deux spinons commence à $\omega_{\min}(q)$ et s'achève à $\omega_{\max}(q)$ (voir figure III.1). La similitude avec la figure I.10 est spectaculaire, indiquant le bon caractère « chaîne de spin unidimensionnelle » du composé $CuGeO_3$. Une conséquence de la non-interaction à longue distance entre spinons est typiquement que des états excités singulets de même énergie que ceux de spin 1 existent aussi. Ces spinons libres ont été mis en évidence expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons par exemple sur le composé $KCuF_3$ [183].

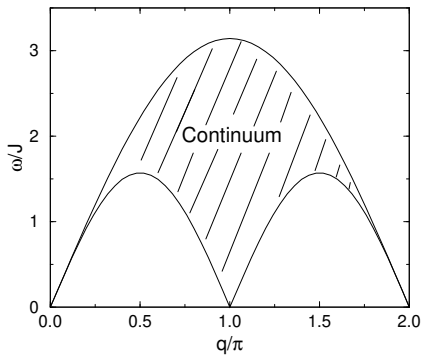

Figure III.1 – *Bornes inférieure et supérieure du continuum singulet et triplet à deux spinons de la chaîne d'Heisenberg.*

1.2 Chaîne de Majumdar-Ghosh (ou plus généralement frustrée avec $\alpha > \alpha_c$)

i) Solitons

Pour la chaîne MG, Shastry et Sutherland ont développé la notion de soliton [140]. Appelons A et B les deux fondamentaux précédemment énoncés pour la chaîne MG. Si l'on part du fondamental A (B) et que l'on passe à l'autre fondamental B (A), un spin non apparié apparaît alors comme défaut topologique : c'est un soliton

s (antisoliton $\bar{s}$) qui porte un spin 1/2 (voir figure III.2). Evidemment, les solitons se propagent, acquérant une dispersion. Il est à noter que, contrairement au cas de la chaîne Delta [184, 185], solitons et antisolitons jouent un rôle parfaitement équivalent. Shastry et Sutherland ont ensuite calculé avec grande précision les excitations de

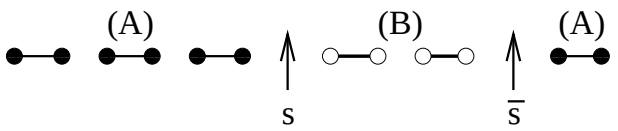

Figure III.2 – *Image du soliton comme défaut topologique et spin isolé entre les deux fondamentaux A et B.*

la chaîne à l'aide de fonctions variationnelles faisant intervenir un soliton et un antisoliton comme sur la figure III.2. En fait, l'image des solitons se généralise pour la chaîne frustrée jusqu'un peu au-delà du point MG ($\alpha_c \lesssim \alpha \lesssim 0,6$).

Sur des chaînes de longueur paires, les solitons et antisolitons n'apparaissent pas isolés mais en paires de spin 0 ou 1 ou encore sous forme de combinaisons de ces paires. Ainsi le gap singulet-triplet (singulet-singulet) n'est rien d'autre que l'énergie minimale pour créer une paire $s\bar{s}$ de spin 1 (0). Contrairement au cas des spinons de la chaîne d'Heisenberg, les solitons ont alors une énergie minimale de création.

Une manière naturelle de créer un soliton isolé dans l'état fondamental est de considérer une chaîne de longueur impaire. De plus, pour visualiser le soliton, il est nécessaire de briser artificiellement l'invariance par translation par exemple en utilisant des conditions aux limites ouvertes. Il est néanmoins essentiel de vérifier que cette ouverture de la chaîne ne présente aucun autre effet indésirable comme la formation d'états liés soliton-bord. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

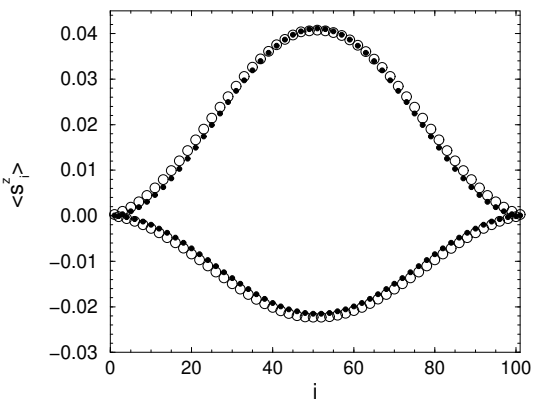

Figure III.3 – $\langle S_i^z \rangle$ *(∘) en fonction du site i sur le fondamental de longueur 101 obtenu par DMRG avec conditions aux limites ouvertes pour une chaîne MG. La comparaison avec une onde stationnaire est indiquée par* • *(figure extraite de la référence [186], publication n° 5).*

Au point MG, le soliton se comporte exactement comme une onde stationnaire, *i.e.* comme une particule dans une boîte, ainsi que le montre la comparaison en figure III.3 [186]. Très grossièrement, l'image du soliton comme spin non apparié permet de le

situer préférentiellemt dans les régions où $\langle S_i^z \rangle$ est maximal.

ii) Relation de dispersion du soliton

On va maintenant définir l'énergie minimale d'un soliton comme la différence d'énergie entre une chaîne impaire (pour laquelle le soliton apparaît naturellement) et une chaîne paire (le fondamental d'une chaîne paire constitué typiquement d'une succession de singulets déconnectés joue un peu le même rôle que le « vide » en théorie quantique des champs, c'est-à-dire que les énergies sont repérées par rapport à lui). Plus quantitativement, l'énergie minimale du soliton (c'est-à-dire le gap pour créer un soliton) sur une chaîne de taille $L = 2p + 1$ dans un secteur de symétrie k vaut :

$$E_{\min}(2p+1, k) = E_0(2p+1, \frac{1}{2}, k) - E_0^*(2p+1), \tag{32}$$

où $E_0(L, S^z, k)$ est l'énergie du fondamental d'une chaîne de longueur L dans le secteur de symétrie k, de spin total selon l'axe z S^z et $E_0^*(2p+1)$ celle du fondamental d'une chaîne de longueur paire mais interpolée à la taille impaire $2p + 1$ (voir figure III.4). On s'attend pour un système antiferromagnétique à avoir les excitations de plus basse

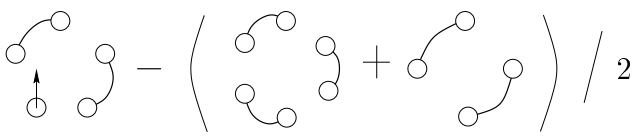

Figure III.4 – *Schéma représentatif du calcul de l'énergie minimale d'un soliton comme la différence entre l'énergie d'un anneau de taille impaire forçant l'apparition d'un soliton et celle d'un anneau pair interpolé à la même taille. Sur ce schéma, l'interpolation la plus simple (une moyenne) a été considérée.*

énergie dans le secteur π. Cependant, comme le soliton se déplace de façon effective par deux sites, son minimum d'énergie a lieu autour de $k_0 = \pm\pi/2$ (voir figure III.5). On a alors typiquement [186],

$$E_{\min}(k) \simeq \sqrt{v_s^2(k \pm k_0)^2 + E_{\min}^2}$$

où v_s est une vitesse typique. La théorie n'est strictement invariante de Lorentz qu'au point critique α_c. Néanmoins, à basse énergie, le soliton se comporte comme une particule relativiste de masse $E_{\min}$, donc avec une relation de dispersion quadratique à basse énergie [186]. En fait, cette relation de dispersion à basse énergie que nous avons dérivée ici juste en évoquant quelques critères physiques peut être obtenue par bosonisation [142].

Numériquement, cette relation de dispersion quadratique à basse énergie est bien vérifiée. De plus, on remarque que le soliton est bien défini autour de $k = \pi/2$ (voir figure III.5), c'est-à-dire qu'un gap existe au-dessus de l'état solitonique (voir flèche en figure III.5).

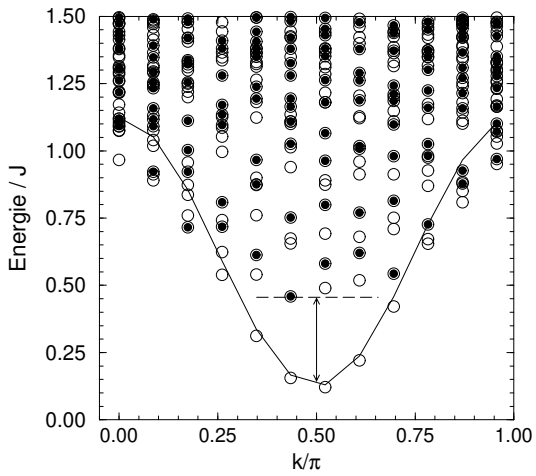

Figure III.5 – *Relation de dispersion du soliton obtenue par Diagonalisation Exacte pour une chaîne fermée de 21 sites au point MG. Les niveaux d'énergie ont été calculés dans le secteur $S^z = 1/2$ (○) et $S^z = 3/2$ (●). La ligne indique la relation variationnelle de* Shastry *et* Sutherland *[140]: $\omega_{\mathrm{sol}} = (J/2)(5/4 + \cos(2k))$. La flèche indique le gap au-dessus de l'état solitonique (figure extraite de la référence [186], publication n° 5).*

On s'intéresse maintenant à l'énergie minimale nécessaire pour créer un soliton qui se définit naturellement comme $E_{\mathrm{min}} = \lim_{L\to\infty} \min_k(E_{\mathrm{min}}(L,k))$. Par exemple, pour la chaîne d'Heisenberg, l'équivalent du soliton est le spinon dont l'énergie minimale est nulle (la chaîne d'Heisenberg ne comporte aucun gap), comme on le constate sur la figure III.6 quand la taille de la chaîne augmente. La dépendance envers la taille du réseau est alors en $1/L$ à des corrections logarithmiques près. Sur une chaîne fermée de

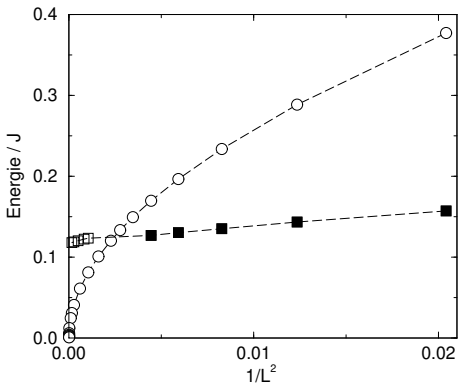

Figure III.6 – *Énergie minimale du spinon de la chaîne d'Heisenberg par Ansatz de Bethe (○) ou du soliton de la chaîne MG par Diagonalisation Exacte (■) et DMRG (□) en fonction de $1/L^2$ (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

longueur L, la forme relativiste de l'énergie (équation (33)) engendre des corrections d'ordre $1/L^2$ quand l'énergie minimale est finie :

$$E_{\min}(L) = E_{\min} + \frac{(v_s k_0)^2}{2E_{\min}L^2} + \mathcal{O}(\frac{1}{L^3}), \tag{33}$$

dues au fait que $\pi/2$ n'est un vecteur du réseau réciproque qu'à $1/L$ près. Pour la chaîne de MG, l'énergie minimale du soliton est évaluée à $0,1170(2)J$ par Diagonalisation Exacte ou DMRG [177] et sa vitesse à $0,43-0,45J$ (voir figure III.6). La première est à comparer à $0,125J$ ($0,11701J$), valeur obtenue par les fonctions variationnelles de Shastry et Sutherland à deux (quatre) solitons [140].

iii) États liés de solitons ?

Une question essentielle est de savoir si ces excitations élémentaires peuvent former des états liés. De manière générale, les états à deux solitons peuvent être de spin 0 ou 1. Dans la suite, nous distinguerons typiquement ces deux cas. L'énergie de liaison dans l'état a, notée $E^a_{\text{liaison}}(L)$, est alors naturellement définie comme la différence d'énergie de la paire moins celles du soliton et de l'antisoliton séparés :

$$E^a_{\text{liaison}}(L) = \Delta^a(L) - 2E_{\min},$$

Δ^a étant le gap associé pour créer une paire soliton-antisoliton dans l'état singulet ou triplet et E^a_{liaison} l'énergie de liaison correspondante. Pour la chaîne frustrée (non explicitement dimérisée), on obtient des énergies de liaison nulles (voir figure III.7 au point MG dans le cas du triplet). Le soliton et l'antisoliton n'interagissent pas, à part une répulsion à courte distance, et vont avoir tendance à se situer en des points maximalement éloignés de la chaîne (voir par exemple le haut de la figure III.12 quand $\delta = 0$). Comme conséquence immédiate, on en déduit par exemple que le gap singulet-triplet est égal au gap singulet-singulet (et aussi par conséquent à deux fois l'énergie

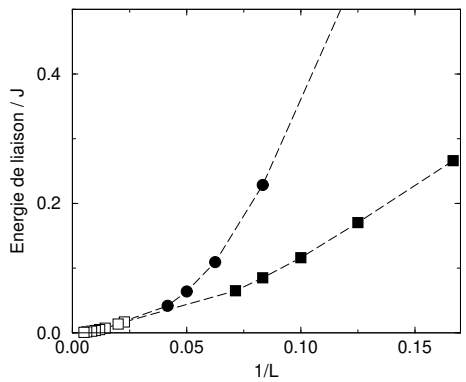

Figure III.7 – *Énergie de liaison de la paire soliton-antisoliton de la chaîne MG dans l'état triplet par Diagonalisation Exacte (■) ou DMRG (□) et dans l'état singulet par Diagonalisation Exacte (•) ou DMRG (○) en fonction de $1/L$ (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

minimale pour créer un soliton). Cela semble être le cas au moins jusqu'à une frustration de l'ordre de $0,7$ [187].

iv) Dynamique

Le facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$, qui correspond expérimentalement à la diffusion de neutrons, et obtenu à partir de la formule (20) avec $A = S^z(q)$ (c'est-à-dire la transformée de Fourier de la composante z du spin local) est tracé en figure III.8 par Diagonalisation Exacte d'un anneau de 28 sites. La structure de basse énergie

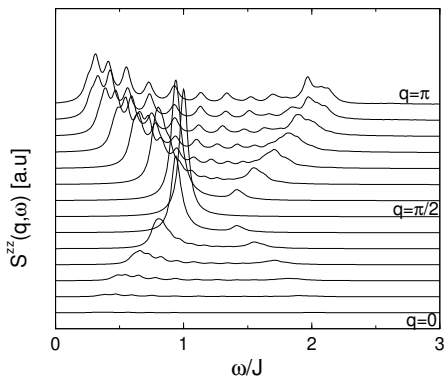

Figure III.8 – *Facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ de la chaîne MG.*

rappelle la solution de Des Cloizeaux et Pearson de la chaîne d'Heisenberg. Les deux principales différences sont la présence d'un gap à $q = 0$ et $q = \pi$ et le fait que, à cause de la frustration, le maximum obtenu à $q = \pi/2$ ait une énergie $\omega = J$ au lieu de $\pi J/2$. De plus, toujours à $q = \pi/2$, il est intéressant de noter que tout le poids est contenu dans un seul pic (correspondant au triplet Caspers-Magnus [119]), ce qui indique la présence d'un état lié de haute énergie. Ce point n'est pas contradictoire avec l'analyse précédente en termes de solitons qui exclut la présence d'états liés **de basse énergie**, *i.e.* autour de $q = 0$ et $q = \pi$. La non-invariance de Lorentz de la théorie est alors cruciale car sa présence impliquerait l'équivalence des propriétés pour tout q. Cet état lié de haute énergie devrait toujours exister pour des valeurs proches de $\pi/2$.

On remarquera que la relation de dispersion de la première excitation de spin 1 (c'est-à-dire le plus bas pic dans $S^{zz}(q,\omega)$ pour chaque q) semble avoir son minimum en $q = \pi$ jusqu'à une valeur de la frustration comprise strictement entre le point de désordre MG $\alpha = 0,5$ et le point de Lifshitz [188].

1.3 Chaîne explicitement dimérisée

Le calcul direct de l'énergie de liaison d'une paire $s\bar{s}$ n'est plus possible dans ce cas car il impliquerait de considérer des chaînes fermées impaires, ce qui est incom-

patible avec la présence d'un terme de période 2 dans le hamiltonien. Par contre, un argument simple permet de bien appréhender la physique. Les interactions entre solitons sont totalement différentes du cas précédent, sans dimérisation explicite. En effet, le terme de dimérisation lève la dégénérescence entre les deux fondamentaux A et B, et A (par exemple) reste le seul fondamental. Si une paire soliton-antisoliton séparée par une distance r intervient, l'état B existe sur une distance r et l'énergie est augmentée d'une quantité de l'ordre de typiquement δr par rapport au vrai fondamental (voir figure III.9). Il y a donc confinement (c'est-à-dire une interaction divergeant à l'infini) des paires soliton-antisoliton, ce qui rend les paires $s\bar{s}$ semblables aux paires $q\bar{q}$ dans les noyaux, soumises à un potentiel attractif linéaire dû à l'interaction forte (voir figure III.11). Le fondamental (non dégénéré) est un singulet. Au-dessus existe un potentiel linéaire dans lequel une échelle d'états liés triplets et singulets alternés (et non un continuum) prend place [129]. Le premier état excité est un triplet (souvent appelé magnon) d'énergie par rapport au fondamental le gap de spin Δ^{01}. Ces états liés existent jusqu'à l'énergie $2\Delta^{01}$. En effet, lorsqu'une paire $s\bar{s}$ excitée atteint cette énergie, il devient alors plus favorable de créer une seconde paire $s\bar{s}$ (figure III.10) et le continuum (à deux paires) prend place à cette énergie. Ces paires sont séparées par le vrai fondamental et n'interagissent **pas** dans la limite thermodynamique, mis à part une répulsion à courte portée. L'appellation du premier état lié singulet (à 30 cm^{-1}) « état lié de magnons » dans les expériences de diffusion Raman est donc incorrecte. Ce premier état est bien un état lié, mais de solitons.

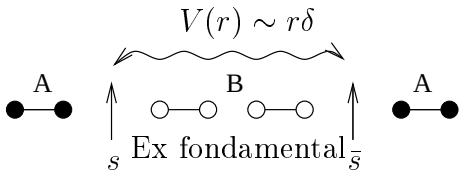

Figure III.9 – *Image du potentiel linéaire entre un soliton et un antisoliton.*

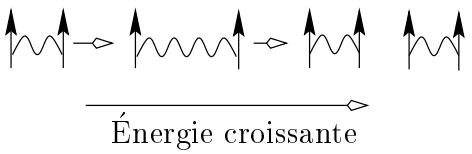

Figure III.10 – *Illustration de la création d'une seconde paire $s\bar{s}$ quand on « tire » sur une paire $s\bar{s}$.*

Selon cette analyse, le début du continuum est donc caractérisé par le premier état de spin 2, synonyme de deux paires distinctes $s\bar{s}$. Cette situation est résumée sur le schéma III.11. Il est à noter que lorsque la dimérisation δ diminue, le potentiel devient plus plat et la distance typique entre les états liés diminue, ce qui augmente leur nombre. Dans la limite $\delta \to 0$, les états liés deviennent infiniment proches et on retourne dans le cas de la chaîne frustrée pour laquelle le continuum commence au-delà de la première excitation.

Cette situation est illustrée quantitativement sur la figure III.12 où $\langle S_i^z \rangle$ est tracé en fonction de la position pour le fondamental de spin 1 dans une chaîne paire : une paire $s\bar{s}$ est donc présente. Typiquement, un maximum de $\langle S_i^z \rangle$ représente un soliton

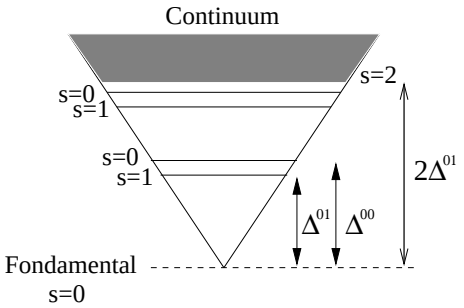

Figure III.11 – *États liés singulets et triplets dans le potentiel linéaire dans le référentiel du centre de masse ($k = 0$). Bien entendu, chacun des niveaux possède une dispersion (non montrée ici par conséquent). Le continuum commence au premier état de spin 2.*

centré en ce point. Pour une dimérisation nulle, les solitons sont situés au quart et aux trois quarts de la chaîne (onde stationnaire). On constate que lorsque la dimérisation augmente, la paire $s\bar{s}$ voit son extension spatiale diminuer notablement conformément à ce qui précède. Pour une forte dimérisation, la notion de soliton n'est plus adaptée et la paire $s\bar{s}$ forme une paire insécable appelée magnon. Notons qu'une méthode type approximation harmonique autocohérente sur le hamiltonien bosonisé correspondant (c'est-à-dire sine-Gordon à double fréquence, voir page 42) permet de retrouver qualitativement l'allure de ces fonctions d'onde solitoniques [189].

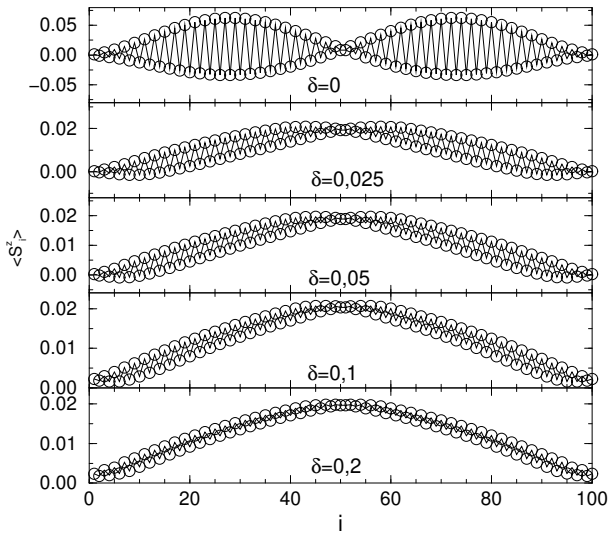

Figure III.12 – *Fonction d'onde $\langle S^i_z \rangle$ dans de fondamental de spin 1 obtenu par DMRG sur une chaîne ouverte de 100 sites pour $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,\ 0,025,\ 0,05,\ 0,1$ et $0,2$ respectivement. Les chaînes commencent et finissent par un lien fort (figure extraite de la référence [186], publication n° 5).*

Le spectre d'un système explicitement dimérisé comprend des états liés bien définis sous le continuum. De manière à visualiser plus concrètement ces états liés $s\bar{s}$, le spectre d'une chaîne périodique de longeur $L = 28$ obtenu par Diagonalisation Exacte est indiqué sur la figure III.13. Les paramètres $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$ sont choisis de façon à minimiser la longueur de corrélation magnétique ξ, donc par conséquent les effets de taille finie (proximité du point de MG, dimérisation pas trop petite) et à maximiser le nombre d'états liés $s\bar{s}$ sous le continuum (soit dimérisation pas trop grande). Néanmoins, à la limite thermodynamique, ces résultats sont génériques : **plusieurs** états liés $s\bar{s}$ (au moins cinq pour ce jeu de paramètres) existent sous le continuum. L'image donnée précédemment est parfaitement en accord avec ces résultats exacts.

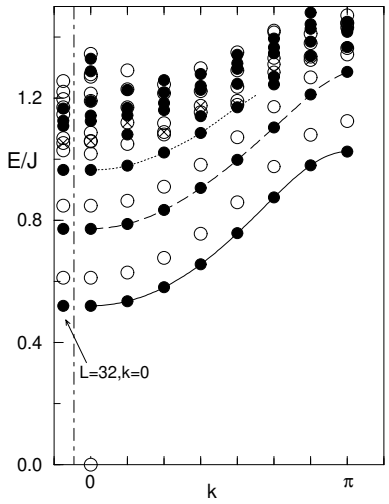

Figure III.13 – *Niveaux d'énergie les plus bas de spin 0 (○), 1 (●) et 2 (⊗) obtenus par Diagonalisation Exacte d'un anneau de 28 sites pour les paramètres $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$ labellés selon leur vecteur d'onde k. Leurs énergies sont repérées par rapport au fondamental. La colonne de gauche indique les niveaux d'un anneau de 32 sites, dans le secteur $k = 0$ (figure extraite de la référence [186], publication n° 5).*

Il est à noter que dans le cas peu frustré, l'analyse précédente en terme de confinement dû à un potentiel répulsif *linéaire* n'est plus valable. La dimérisation explicite ne peut en effet plus être considérée comme une perturbation. Des arguments dimensionnels montrent que les solitons et antisolitons sont confinés en paires par un potentiel $\propto \sqrt{r}$ [139] (voir page 43).

i) États liés triplets

Dans le paragraphe précédent, des états liés $s\bar{s}$ triplets ont été mis en évidence dans le spectre d'excitation. Il reste à savoir s'ils peuvent bien être détectés expérimentalement (par diffusion inélastique de neutrons par exemple), c'est-à-dire s'ils possèdent un poids appréciable dans le facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$.

Analyse : Le facteur de structure dynamique est indiqué en figure III.14 pour les

paramètres $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$ permettant d'observer au moins trois états liés triplets. La structure de basse énergie est donc bien définie et séparée du continuum ($\delta \neq 0$). Le comportement d'échelle du poids des quatre premiers pics en figure III.15 confirme cette analyse. Le poids du quatrième tend vers zéro à la limite thermodynamique, contrairement aux trois premiers, ce qui indique le début du continuum. Les branches de triplets sont le plus facilement observables autour de $q = \pi$. Pour un composé plus frustré que $CuGeO_3$, plusieurs états liés pourraient donc être mis en évidence sous le continuum mais toutefois avec une intensité assez faible [186]. En effet, on note que la majeure partie du poids est répartie dans le premier pic et l'observation expérimentale de plusieurs états liés peut être difficile à réaliser.

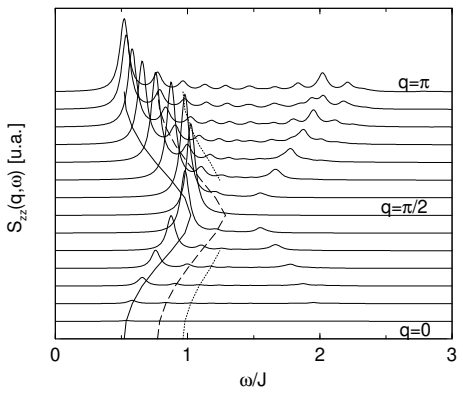

Figure III.14 – *Facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ d'une chaîne dimérisée de 28 sites pour des paramètres « optimaux » $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$. Les lignes continue, à tirets et pointillée indiquent les trois états liés. Un élargissement $\varepsilon = 0,05J$ a été utilisé (figure extraite de la référence [186], publication n° 5).*

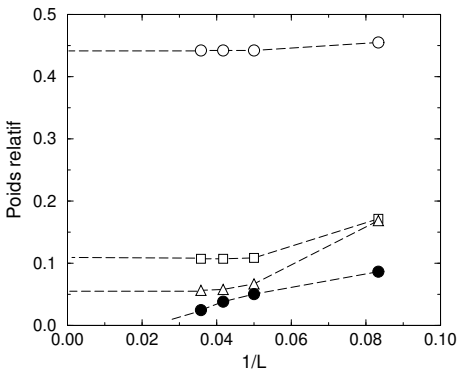

Figure III.15 – *Poids relatif des premier (○), deuxième (□), troisième (△) et quatrième (●) pics présents dans le facteur de structure dynamique de la figure précédente III.14 en fonction de l'inverse de la taille du réseau.*

Application à $CuGeO_3$: Dans le cas de paramètres adapté au cas de $CuGeO_3$, la longueur de corrélation magnétique ξ est nettement plus importante que précédemment et le nombre d'états liés est difficile à déterminer. Cependant, le bas du spectre triplet est pratiquement convergé pour L=28 sites. Au moins un état lié existe ($\delta \neq 0$) et possède un poids important dans le facteur de structure dynamique, notamment autour de $q = \pi$ [190, 191, 192] (voir figure III.16. De plus, il a été mis en évidence expérimentalement par neutrons [35]. On remarque un maximum de la structure de basse énergie pour $\omega/J \simeq 1,2$ J. L'accord avec les points expérimentaux de Regnault

et coll. [34] est très bon (voir figure III.17) et cela confirme la valeur de la frustration du composé, introduite de façon totalement indépendante pour reproduire la variation de la susceptibilité magnétique à haute température. En effet, le maximum de la structure de basse énergie varie de $\omega_{\max} = J$ pour une forte frustration $\alpha = 0,5$ à $\omega_{\max} = \pi J/2 \simeq 1,6J$ pour une chaîne non frustrée, en passant donc par $\omega_{\max} \simeq 1,2J$ pour $\alpha \simeq 0,36$. Une remarque intéressante est la structure en double gap de $CuGeO_3$. Celle-ci peut ainsi être expliquée par la chaîne d'Heisenberg frustrée et explicitement dimérisée. Nous avons vu que le continuum commençait (pour des raisons de stabilité de la paire $s\bar{s}$) exactement à deux fois le gap de spin, et ce rapport de 2 a bien été observé [35].

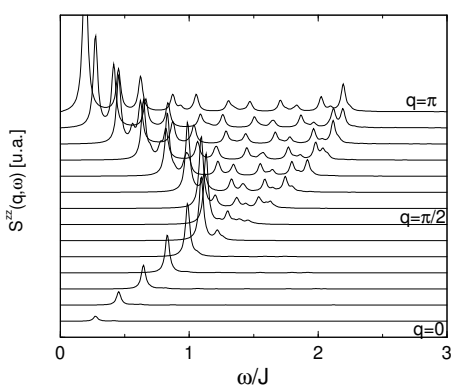

Figure III.16 – *Facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ d'une chaîne dimérisée de 28 sites pour des paramètres correspondant à $CuGeO_3$ ($\alpha = 0,36$ et $\delta = 0,014$). Un élargissement $\varepsilon = 0,05J$ a été utilisé.*

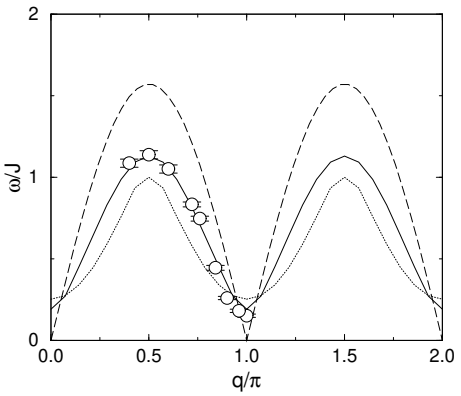

Figure III.17 – *Relation de dispersion des excitations de spin 1 de basse énergie pour la chaîne d'Heisenberg (ligne avec tirets), la chaîne MG (ligne en pointillés) et la chaîne utilisant des paramètres adaptés à $CuGeO_3$ (ligne continue). Les points expérimentaux de* Regnault *et coll. [34] sont aussi indiqués, en prenant $J = 160$ K.*

ii) États liés singulets

Similairement à l'analyse des états liés triplets, nous allons étudier la possibilité d'observer expérimentalement les états liés singulets par diffusion Raman. La théorie de Fleury-Loudon [193] suggère que l'opérateur Raman à considérer dans la formule (20) est proportionnel à : [194, 113]

$$A = H_R = \sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+1} + \gamma \sum_i \vec{S}_i.\vec{S}_{i+2}, \tag{34}$$

en omettant la partie commutant avec le hamiltonien qui produit un pic non pertinent à fréquence nulle et où γ est un paramètre microscopique. En fait, il apparaît que le spectre Raman ainsi obtenu est indépendant, à des différences mineures près, de la valeur de γ considérée pour les paramètres que nous avons considérés [195]. Nous avons donc utilisé $\gamma = 0$ par la suite.

Analyse : Le spectre Raman d'une chaîne de 28 sites pour les paramètres $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$ est indiqué en figure III.18. L'intensité Raman est nulle jusqu'au pic principal d'énergie $\omega = \Delta^{00}$. Ce pic correspond au premier état lié singulet (foir figure III.13) et représente la structure la plus importante du spectre. Les deux pics suivants correspondant aux autres états liés ont une intensité typiquement plus faible. L'étude des poids relatifs des premiers pics en fonction de la taille L permet, comme dans le cas des neutrons, de conclure en faveur de la nature liée de ces trois premiers états, en accord avec l'étude du paragraphe précédent. On constate en figure III.19 que les deux premiers pics ont un poids clairement non nul à la limite thermodynamique. Le troisième a un poids non nul mais infinitésimal et ne peut être vu expérimentalement. Le quatrième, quant à lui, s'annule pour les grandes tailles et marque bien le début du continuum. Ensuite commence donc une large bande correspondant au continuum. Les oscillations présentes dans le continuum sont un effet de taille finie.

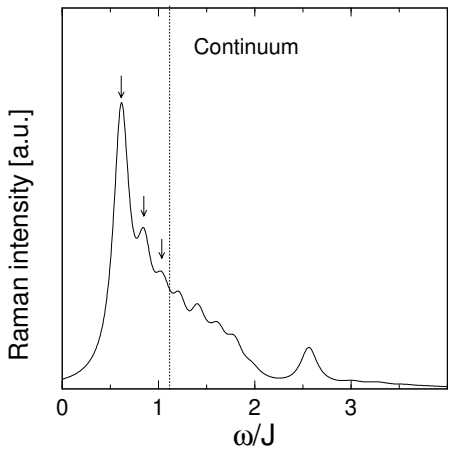

Figure III.18 – *Spectre Raman d'un anneau de 28 sites pour les paramètres $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$ avec un élargissement $\varepsilon = 0,1J$. Les flèches indiquent les trois états liés singulets vus précédemment (figure extraite de la référence [196], publication n° 9).*

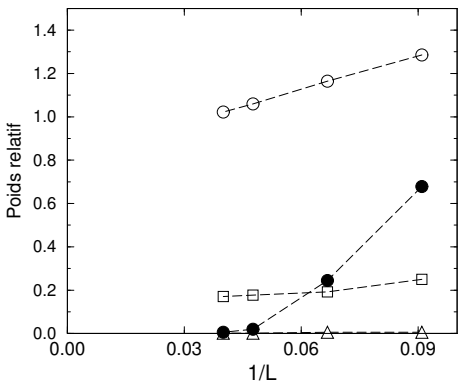

Figure III.19 – *Poids relatif des premier (○), deuxième (□), troisième (△) et quatrième (●) pics présents dans le facteur de structure dynamique de la figure précédente III.18 en fonction de l'inverse de la taille du réseau (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

Ainsi, plusieurs états liés singulets pourraient être détectés pour un composé *a priori* plus frustré que $CuGeO_3$.

Application à $CuGeO_3$: Encore une fois, les paramètres correspondant ne permettent pas de conclure à propos du nombre d'états liés sous le continuum vu la longueur de corrélation importante (mais il en existe au moins un). On note une intensité Raman nulle jusqu'à un état lié, ce qui a été détecté expérimentalement [48]. Son interprétation assez répandue en tant qu'état lié de deux magnons (chacun d'entre eux étant lui-même un état lié de spin 1) [48, 50, 51, 52, 172, 54, 194] n'est donc pas la mieux adaptée vu le caractère libre des magnons et une caractérisation en termes d'état lié soliton-antisoliton semble plus réaliste.

2 Modèle adiabatique

Considérons un modèle de spin, couplé adiabatiquement au réseau unidimensionnel sous-jacent. Les excitations élémentaires du système acquièrent alors une composante magnétique et une composante élastique, contrairement aux solitons de Shastry et Sutherland de la chaîne MG qui sont purement magnétiques. En l'absence de couplage interchaîne, les variations brusques de la distorsion du réseau et de l'aimantation sur site coïncident.

2.1 Bosonisation

Il est intéressant de revenir tout d'abord à l'approche de basse énergie dans la limite continue proposée par Nakano et Fukuyama [142] et d'étudier les excitations élémentaires selon cette approche. Reconsidérons donc le hamiltonien (13) obtenu pour une modulation adiabatique du réseau :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\rm ad} &= \int \frac{dx}{2\pi}\left(uK(\pi\Pi)^2 + \frac{u}{K}(\partial_x\Phi)^2\right) + g\int dx\cos(4\Phi)\\ &+ c\int dxu\sin(2\Phi) + \int dx\frac{K_\parallel}{2}u^2. \end{aligned} \tag{35}$$

Le hamiltonien double sine-Gordon n'est *a priori* pas intégrable. Par contre, l'approximation harmonique autocohérente permet d'en extraire des résultats. Cette approche consiste à séparer le champ $\Phi(x)$ en une partie classique $\Phi_0(x)$ et une autre prenant en compte les fluctuations quantiques $\hat{\Phi}(x)$, c'est-à-dire $\Phi = \Phi_0 + \hat{\Phi}$. Dans la pratique, l'approximation harmonique (ou gaussienne) revient à changer $\cos(\hat{\Phi})$ en $\exp(-\langle\hat{\Phi}^2\rangle/2)[1-(\hat{\Phi}^2-\langle\hat{\Phi}^2\rangle)/2]$. La méthode est appelée autocohérente car les valeurs moyennes du genre $\langle\hat{\Phi}^2\rangle$ doivent être calculés sur le fondamental qui dépend du choix de Φ_0. La partie linéaire en $\hat{\Phi}$ doit alors être nulle dans le hamiltonien, ce qui mène à [142, 197, 111] :

$$-2\frac{u}{K}\partial_x^2\Phi_0 - g\sin(4\Phi_0)e^{-8\langle\hat{\Phi}^2\rangle} + cu\cos(2\Phi_0)e^{-2\langle\hat{\Phi}^2\rangle} = 0. \tag{36}$$

Le champ de distorsion u est obtenu à partir de sa condition d'équilibre :

$$c\sin(2\Phi_0)e^{-2\langle\hat{\Phi}^2\rangle} + K_{\|}u = 0. \tag{37}$$

Ces deux équations peuvent être réunies en :

$$\partial_x^2(4\Phi_0) + \frac{1}{\xi_s^2}\sin(4\Phi_0) = 0, \tag{38}$$

avec [198]

$$1/\xi_s^2 = \frac{2K}{u}[ge^{-8\langle\hat{\Phi}^2\rangle} + \frac{c}{2K_{\|}}e^{-4\langle\hat{\Phi}^2\rangle}]. \tag{39}$$

ξ_s représente la largeur du soliton. Intuitivement, on comprend que lorsque la raideur du réseau $K_{\|}$ augmente, ξ_s augmente. De même, une forte frustration aura tendance à réduire la largeur du soliton. Ces deux comportements sont bien vérifiés par la formule (39).

La résolution la plus simple de l'équation (38) est celle obtenue sur un réseau infini en partant d'un fondamental $\Phi_0 = \pm\pi/2$ en $x = \pm\infty$ et en arrivant sur l'autre fondamental $\Phi_0 = \mp\pi/2$ en $x = \mp\infty$. Dans ce cas, un défaut topologique survient au milieu de la chaîne. La solution est explicitement (voir page 40 pour l'expression bosonisée des opérateurs de spin) :

$$\begin{cases} u(x) = u_0 \mathrm{th}(\dfrac{x}{\xi_s}) \\ \langle S^z_{\mathrm{unif}}(x)\rangle \propto \dfrac{1}{\mathrm{ch}(x/\xi_s)} \\ \langle S^z_{\mathrm{alt}}(x)\rangle \propto \dfrac{1}{\mathrm{ch}(x/\xi_s)}, \end{cases} \tag{40}$$

où u_0 est l'amplitude de la dimérisation dans le fondamental. Ce genre de solution est évidemment typiquement adapté aux chaînes ouvertes contenant un soliton ou plusieurs bien séparés.

La solution précédente ne représente qu'un cas particulier de résolution adaptée à des conditions aux limites bien particulières avec un seul soliton. On peut s'intéresser aux états à plusieurs solitons, par exemple en présence d'un champ magnétique. Ainsi, les solutions périodiques de (38) sont (voir par exemple [199]) :

$$\begin{cases} u(x) \propto \mathrm{sn}(\dfrac{x}{k\xi_s}, k) \\ \langle S^z_{\mathrm{unif}}(x)\rangle \propto \mathrm{dn}(\dfrac{x}{k\xi_s}, k) \\ \langle S^z_{\mathrm{alt}}(x)\rangle \propto \mathrm{cn}(\dfrac{x}{k\xi_s}, k), \end{cases} \tag{41}$$

où sn, dn et cn sont les fonctions elliptiques de Jacobi de module k. On remarquera que la largeur d'un soliton est la même pour les composantes magnétique et élastique. Bien entendu, cette forme de solution (41) englobe le cas plus simple précédent (40).

2.2 Résolution exacte

Un point essentiel est que, lors de la résolution autocohérente, le système évolue vers l'une des solutions localement minimales en énergie. Par exemple, les solitons sont ancrés autour d'un site donné du réseau et ne se propagent pas comme dans les modèles entièrement quantiques (chaîne explicitement dimérisée ou couplée à des phonons dynamiques). En conséquence, la visualisation des excitations ne nécessite pas l'artifice utilisé précédemment des conditions aux limites ouvertes (alors nécessaire pour rompre l'invariance par translation).

La fonction d'onde typique $\langle S_i^z \rangle$ ($\circ$) ainsi que la distorsion δ_i ($\square$) d'un soliton est montrée en figure III.20 pour des paramètres menant à une faible largeur solitonique. Le soliton est identifiable par le maximum de la projection du spin sur l'axe z ou par une distorsion du réseau nulle. Les liens forts ($\delta_i > 0$) correspondent aux liens sur lesquels un singulet a tendance à se former alors que les liens faibles $\delta_i < 0$ sont les liens inter-singulets. Une distorsion nulle indique donc une rupture locale de l'ordre spin-Peierls, c'est-à-dire un soliton. Son extension spatiale est bien finie, contrairement au modèle purement de spin, et sa largeur varie comme par exemple comme $\sqrt{K_{\|}}$ pour $\alpha < \alpha_c$ [111] en accord avec (39). On constate en figure III.20 que le fit en th pour la partie élastique et en 1/ch pour la partie magnétique donne de très bons résultats, malgré la faible extension spatiale du soliton. Plus généralement, les allures des parties élastique et magnétique du soliton sont bien reproduites par les fonctions elliptiques de Jacobi (voir par exemple la figure III.21 pour le cas à deux solitons [200]). Cependant

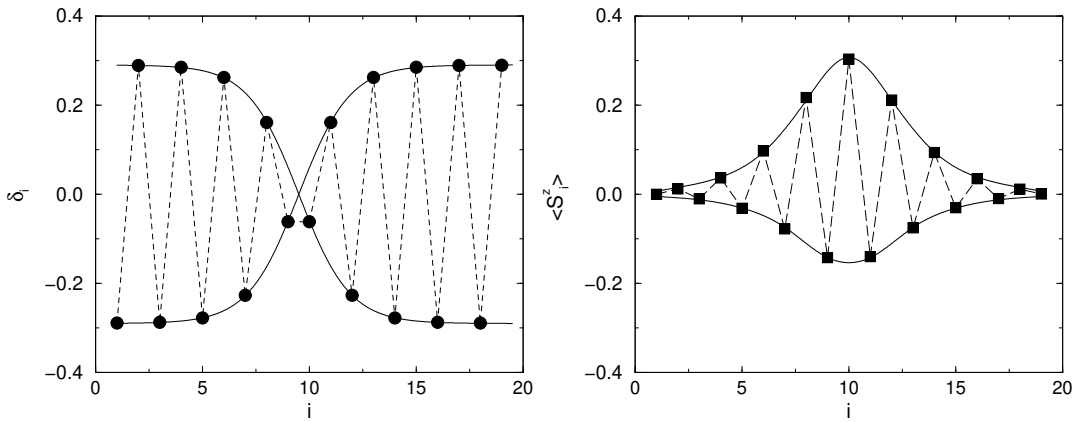

Figure III.20 – *Distorsion δ_i (•, à gauche) et composante selon z du spin local $\langle S_i^z \rangle$ (■, à droite) du fondamental (dans le secteur $S^z = 1/2$) obtenues par Diagonalisation Exacte d'un anneau de 19 sites couplé adiabatiquement au réseau. Les paramètres sont $\alpha = 0$ et $K_{\|} = J$. Les lignes continues indiquent un fit sur un réseau de même taille en cotangeante hyperbolique pour la partie élastique ($\xi_e \simeq 2,4$ sites) et en inverse de cosinus hyperbolique pour la partie magnétique ($\xi_m \simeq 2,0$) uniforme et alternée (voir équation (40) pour la dérivation).*

un fit indépendant des parties élastique et magnétique mène à des largeurs solitoniques élastique ξ_e et magnétique ξ_m différentes, contrairement au traitement en bosonisation.

2.3 États liés de solitons

De façon préliminaire, étudions tout d'abord la fonction d'onde d'un couple soliton-antisoliton, par exemple de même S^z. Le fondamental de spin 1 d'une chaîne de 110 sites est représenté en figure III.21 pour des paramètres présentant un léger recouvrement des solitons (en raison de la taille du réseau par rapport à celle des solitons). Typiquement, le fondamental semble être identique aux fondamentaux de deux chaînes impaires mises bout à bout. On remarque que le soliton et l'antisoliton sont situés de façon à être maximalement éloignés. Ainsi, lorsque la taille typique du réseau devient plus grande que la largeur d'un soliton, l'interaction à longue portée entre le soliton et l'antisoliton s'annule.

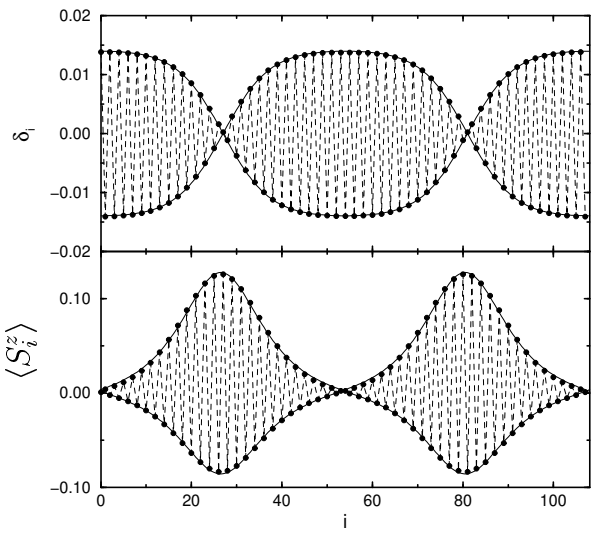

Figure III.21 – *Distorsion δ_i (haut) et composante selon z du spin local $\langle S_i^z \rangle$ (bas) du fondamental dans le secteur $S^z = 1$ obtenues par DMRG sur un anneau de 110 sites couplé adiabatiquement au réseau. Les paramètres sont $\alpha = 0,35$ et $K_{||} = 18J$, menant à une dimérisation de cœur de $0,014$, ce qui correspond typiquement au composé $CuGeO_3$. Les lignes continues sont des fits réalisés avec les fonctions elliptiques de Jacobi (figure extraite de la référence [200]).*

De manière plus quantitative, une analyse semblable à celle menée pour la chaîne de spin (sans phonons) en terme d'énergie de liaison peut être entreprise ici. La seule différence est que le soliton ne se propage plus le long de la chaîne et est centré en un point donné. Les corrections ne sont donc plus d'ordre $1/L^2$. La présence d'une longueur de corrélation magnétique finie ξ et la dépendance en $1/L$ pour les petites tailles suggèrent d'utiliser la loi d'échelle exponentielle suivante (par exemple pour le

gap Δ^{01}) : [172, 136, 113]

$$\Delta^{01}(L) = \Delta^{01} + \frac{A}{L}\exp(-L/L_0), \tag{42}$$

où A est une constante, L_0 est une longueur typique de l'ordre de la longueur de corrélation magnétique ξ et Δ^{01} la valeur dans la limite thermodynamique. Cette loi d'échelle permet de réaliser des extrapolations très précises . Les résultats obtenus sont alors identiques à ceux obtenus par exemple en utilisant la transformation de Shanks qui permet d'éliminer systématiquement une composante exponentielle (voir par exemple [201] et les références citées). Par exemple, dans le cadre des résultats de la figure III.22, le gap de spin est estimé à $0,396J$ par la loi d'échelle (42) alors que l'extrapolation de Shanks donne $0,399J$. Cela donne un ordre de grandeur de l'erreur commise lors de l'extrapolation.

On constate (voir figure III.22) que le gap de spin est égal à deux fois la masse du soliton. L'énergie de liaison de la paire $s\bar{s}$ disparaît dans la limite thermodynamique (ou tout du moins est inférieure à $0,003J$, c'est-à-dire $1,5\%$ de l'énergie minimale d'un soliton). Ainsi, conformément à l'argument qualitatif précédent, l'excitation de spin 1 est exactement composés de deux solitons sans interaction à longue distance dans la limite thermodynamique.

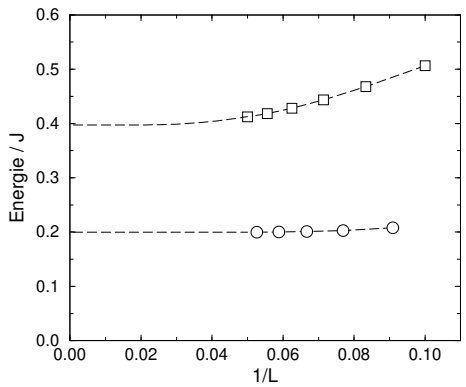

Figure III.22 – *Énergie minimale d'un soliton (∘) et gap de spin Δ^{01} (□) en fonction de $1/L$ obtenus par Diagonalisation Exacte pour des chaînes fermées de spin couplées à des phonons adiabatiques. Les paramètres $\alpha = 0$ et $K_{||} = J$ sont utilisés. Les lignes en tirets indiquent un fit selon la loi d'échelle (42).*

2.4 Comparaison avec les expériences de RMN

Nous avons donc vu que le traitement par bosonisation de la chaîne spin couplée adiabatiquement au réseau permet de retrouver indépendamment les composantes élastiques et magnétiques du soliton. Cependant, la résolution exacte donne deux largeurs solitoniques, une associée à chaque composante du soliton. Pour des paramètres adaptés à $CuGeO_3$, le rapport $\xi_e/\xi_m = 1,33$ pourrait expliquer le rapport des largeurs

solitoniques obtenues expérimentalement par rayons X et RMN $\xi_e/\xi_m(\mathrm{exp}) \approx 1,4$ [200]. Néanmoins, les longueurs elles-mêmes (et non leur rapport) ne présentent qu'un accord moyen théorie-expérience, les valeurs expérimentales étant plus grandes. On notera que ce rapport augmente sensiblement avec la frustration et que la valeur observée confirme la présence d'une importante frustration dans le composé $CuGeO_3$.

Cependant, la plus grande différence entre le profil solitonique théorique et expérimental (obtenu par RMN) réside dans le rapport R entre les amplitudes des composantes alternée et uniforme : $R_{\mathrm{exp}} \approx 1,4$ [60] alors que $R_{\mathrm{th}} \approx 4,5$ [200]. Il a été proposé que le mouvement de point zéro des phasons contribue à moyenner localement l'aimantation sur site et donc à réduire fortement R [200]. Dans l'approche continue, le hamiltonien est invariant par toute translation. La phase incommensurable brise cette invariance et les phasons sont les bosons de Goldstone associés à cette brisure. Ainsi, le soliton oscille autour de sa position d'équilibre (de même que des atomes autour de leur position moyenne dans un cristal). Cela a tendance à moyenner les composantes du soliton si on suppose que les mesures de RMN ont lieu sur une échelle de temps plus longue que ces oscillations. Cet aspect quantique n'est typiquement pas pris en compte dans un traitement adiabatique du réseau.

L'effet qualitatif du caractère tridimensionnel du composé a de même été étudié. Il apparaît que les couplages interchaînes élastique [198, 202] et magnétique [203, 199] augmentent la largeur solitonique. Cela pourrait expliquer les différences entre les largeurs observées et calculées sur des modèles purement unidimensionnels.

3 Modèle spin-phonon complet

Khomskii *et coll.* ont repris l'idée de solitons dans le contexte de la transition spin-Peierls [30] qui apparaît alors comme une transition confinement-déconfinement des solitons. Nous avons vu que, pour la chaîne statiquement dimérisée, les excitations élémentaires (solitons) avaient une énergie minimale finie et s'attiraient. Par contre, pour une chaîne couplée adiabatiquement au réseau, l'énergie de liaison est nulle. La question est de savoir ce qu'il en est pour une chaîne couplée à des phonons dynamiques.

3.1 Énergie minimale des solitons

Il convient tout d'abord de vérifier que les solitons sont bien définis, c'est-à-dire qu'il faut une énergie minimale E_{min} pour les créer. Les mêmes définitions ainsi que la technique numérique décrites précédemment sont utilisées. La figure III.23 représente l'énergie minimale en fonction de l'inverse au carré de la taille L de la chaîne. Cette dépendance vis-à-vis de L s'interprète à partir d'une relation de dispersion relativiste du soliton à basse énergie (voir formule (33)) pour plus de détails). La figure III.23 suggère que l'énergie minimale est non nulle dans une vaste région de l'espace des paramètres incluant les cas les plus défavorables ($\alpha = 0$, ($\circ$)), des paramètres physiquement acceptables pour le composé $CuGeO_3$ ($\square$) et d'autres minimisant les effets de taille finie ($\triangle$). Ainsi, en présence de phonons dynamiques, les solitons sont bien

définis.

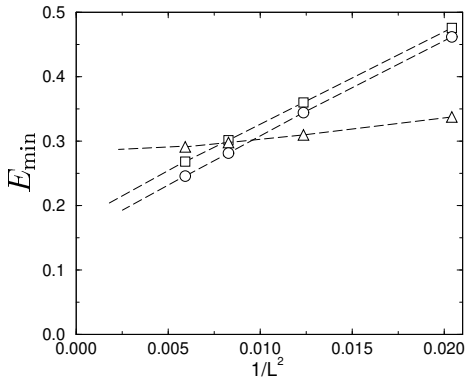

Figure III.23 – *Énergie minimale du soliton dans le cadre du modèle spin-phonon dynamique obtenue par Diagonalisation Exacte en fonction de* $1/L^2$ *pour les paramètres* $\alpha = 0$, $g = 0,45$, $\Omega = 0,3J$ *(*$\circ$*),* $\alpha = 0,36$, $g = 1$, $\Omega = J$ *(*$\square$*) et* $\alpha = 0,5$, $g = 0,4$, $\Omega = 0,3J$ *(*$\triangle$*) (figure extraite de la référence [177], publication n^o 4).*

Le problème spin-phonon complet est très difficile à appréhender et la taille des réseaux considérés ne permet pas d'obtenir de « beaux » profils solitoniques contrairement au cas adiabatique, rendant difficile la comparaison avec les profils de raie obtenus en RMN. Cependant, il semble que le rapport entre la partie alternée et uniforme du soliton soit inférieur dans le cas dynamique par rapport au cas adiabatique, ce qui peut fournir un début d'explication aux différences entre les expériences et les résultats théoriques obtenus dans le cas adiabatique (unidimensionnel). Le traitement étant ici entièrement quantique, on n'a pas à rajouter *a posteriori* les fluctuations de point zéro des phasons.

3.2 Énergie de liaison des solitons

Cette énergie a été calculée dans l'état triplet $s\bar{s}$. En effet, il faut prendre des précautions pour le calcul de l'énergie de l'état singulet car d'autres excitations de nature phononique indistingables (du point de vue des symétries élémentaires) d'états $s\bar{s}$ peuvent survenir. La figure III.24 indique qu'elle disparaît à la limite thermodynamique, avec les comportements de taille finie exponentiels indiqués précédemment (voir formule (42)). La courbe la plus intéressante est celle obtenue autour du point MG ($\alpha = 0,5$). En effet, la longueur de corrélation magnétique est alors minimale et la forte frustration amplifie le couplage spin-réseau. L'applatissement exponentiel pour les grandes tailles commence à être visible et l'énergie de liaison est clairement nulle. Pour des paramètres correspondant davantage au composé $CuGeO_3$, les effets de taille finie sont plus importants et tous les points obtenus sont dans la partie linéaire.

Il est à noter que ces résultats sont cohérents avec le traitement de groupe de renormalisation réalisé précédemment dans la limite de faible couplage (page 71). En effet, le hamiltonien effectif obtenu dans ce cas est celui d'une chaîne de spin pure

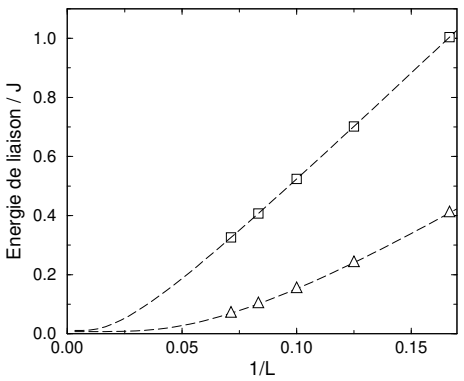

Figure III.24 – *Énergie de liaison de la paire soliton-antisoliton pour l'état triplet dans le cadre du modèle spin-phonon dynamique obtenue par Diagonalisation Exacte en fonction de* $1/L$ *pour les paramètres* $\alpha = 0,36$, $g = 1$, $\Omega = J$ *(□) et* $\alpha = 0,5$, $g = 0,4$, $\Omega = 0,3J$ *(△) (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

(*i.e.* sans phonons) frustrée (et non explicitement dimérisée). Or, on a vu que dans ce cas les excitations élémentaires solitoniques n'étaient pas liées. Néanmoins une étude numérique était nécessaire pour des couplages arbitraires non pris en compte par la procédure de renormalisation utilisée.

3.3 Dynamique et comparaison avec l'expérience

Considérons le facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ obtenu en figure III.25 pour des paramètres permettant d'obtenir un gap de spin raisonnable. La structure de basse énergie est mal définie, c'est-à-dire très large. Ce résultat est cohérent avec l'étude précédente qui a montré qu'il n'existait pas d'états liés de basse énergie. Cependant, cela n'est pas en accord avec les expériences de Aïn *et coll* qui ont observé la présence d'un état lié autour de $q = \pi$ pour $CuGeO_3$ (figure I.9, page 12). De plus, la relation de dispersion des excitations de basse énergie est déplacée vers les hautes énergies alors que, expérimentalement, la valeur $\omega_{\max}/J \simeq 1,2$ [34] a été mesurée. L'accord avec les expériences n'est donc pas satisfaisant. Cela suggère que le modèle de phonons dynamiques utilisé ici est encore trop simpliste.

3.4 Effet d'un couplage interchaîne

Le modèle considéré jusqu'à présent est purement unidimensionnel. Cependant, les phonons possèdent un caractère tridimensionnel certain dont il faut tenir compte.

Il convient donc de considérer un couplage interchaîne élastique de la forme [129]:

$$\mathcal{H}_\perp = K_\perp \sum_i \sum_{(\gamma,\gamma')} u_i^\gamma u_i^{\gamma'},$$

où (γ,γ') sont des indices repérant les chaînes adjacentes et $K_\perp$ est le couplage interchaîne. En effet, une chaîne donnée dans le cœur du solide est soumise à un potentiel

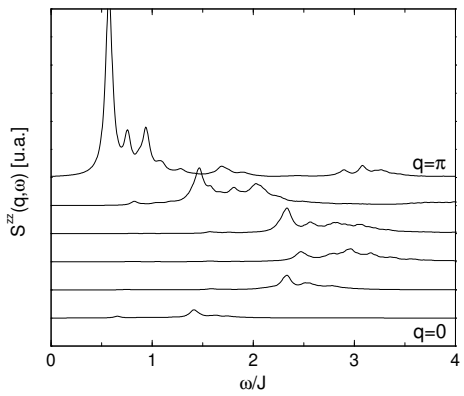

Figure III.25 – *Facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ d'une chaîne de 12 sites couplée à des phonons dynamiques obtenu par Diagonalisation Exacte pour $\alpha = 0$, $g = 0,3$ et $\Omega = 0,2J$. Une largeur $\varepsilon = 0,04J$ a été utilisée (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

créé par ses Z voisines qui sont dans l'état spin-Peierls et qui la pousse à se mettre en opposition de phase. Ce couplage interchaîne peut être traité en champ moyen pour les chaînes adjacentes (c'est-à-dire que l'on a pour celles-ci $u_i^{\gamma'} \leftrightarrow \langle u_i^{\gamma'} \rangle = (-1)^i u_0$) et exactement pour la chaîne considérée, ce qui permet de conserver une grande partie de la dynamique des phonons le long de la chaîne. Le hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_{\perp,\mathrm{MF}} = \lambda \sum_i (-1)^i (b_i^\dagger + b_i),$$

où $\lambda = ZK_\perp u_0$.

En rajoutant un couplage interchaîne (dynamique), l'un des deux fondamentaux du modèle purement unidimensionnel devrait être favorisé et ainsi les solitons devraient être liés en paires, comme cela est le cas expérimentalement. Cependant, l'analyse précédente en terme d'énergie de liaison ne peut plus être menée car le nouveau terme du hamiltonien est explicitement dimérisé et ne peut donc être utilisé que sur des anneaux pairs (un exemple de traitement plus complet du couplage interchaîne sera donné plus loin dans la partie IV.3). Nous allons en fait directement nous intéresser au facteur de structure dynamique pour des paramètres donnant le même gap de spin que précédemment en figure III.25 avec un couplage interchaîne non nul (figure III.26). Ainsi, par comparaison avec la figure III.25, on s'aperçoit que l'ajout d'un couplage interchaîne rend les excitations de basse énergie bien définies (très fines). De plus, elles sont alors situées à des énergies typiquement proches de celles constatées expérimentalement.

Plus quantitativement, les premier et second moment du facteur de structure dynamique à $q = \pi/2$ sont tracés en figure III.27 en fonction du couplage interchaîne λ. Les différentes valeurs de λ ont été choisies de manière à ce que le gap de spin reste constant. Typiquement, on constate que la présence d'un couplage interchaîne même faible déplace les excitations à plus basse énergie, vers des valeurs plus phy-

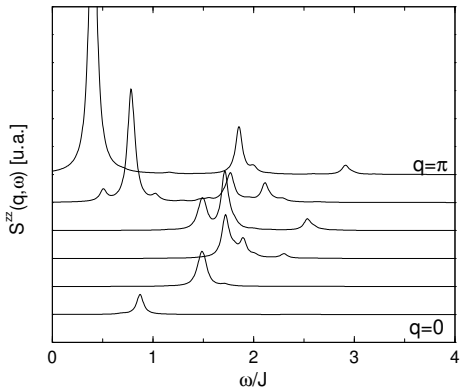

Figure III.26 – *Facteur de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ d'une chaîne de 12 sites couplée à des phonons dynamiques tridimensionnels obtenu par Diagonalisation Exacte pour $\alpha = 0$, $g = 0,08$, $\Omega = 0,2J$ et $\lambda = 0,1J$. Une largeur $\varepsilon = 0,04J$ a été utilisée (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

siques. De même, le second moment diminue nettement lorsque le couplage interchaîne est branché, ce qui suggère que l'excitation correspondante est alors bien définie.

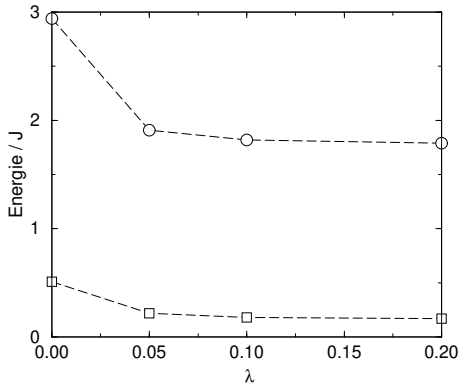

Figure III.27 – *Premier $\langle\omega\rangle$ ($\circ$) et second $(\langle\omega^2\rangle - \langle\omega\rangle^2)^{1/2}$ ($\square$) moments du facteur de structure dynamique $S^{zz}(\pi/2,\omega)$ en fonction du couplage interchaîne λ qui est varié de manière à garder un gap de spin constant avec les même paramètres que les figures précédentes III.25 et III.26 (figure extraite de la référence [177], publication n° 4).*

4 Conclusion partielle

Les excitations élémentaires des chaînes spin-Peierls peuvent donc être vues typiquement comme des défauts topologiques appelés solitons qui séparent deux types de distorsions. Dans le cas où des degrés de liberté phononiques sont présents, le soliton possède à la fois une composante magnétique et une composante élastique, les deux

étant bien entendu fortement liées.

Dans la chaîne d'Heisenberg frustrée (mais non explicitement dimérisée), les solitons ne forment pas d'états liés de basse énergie. La présence d'une dimérisation explicite crée un potentiel de confinement entre les solitons et les lie en paires. Particulièrement, une échelle d'états liés triplets et singulets alternativement a été mise en évidence sous le continuum qui commence à une énergie égale exactement à deux fois le continuum.

Pour la chaîne couplée à des phonons, aucun état lié de basse énergie n'a été observé pour un modèle strictement unidimensionnel. Par contre, la prise en compte du caractère tridimensionnel des phonons par un couplage interchaîne élastique traité en champ moyen crée des états liés.

Chapitre IV

Étude des impuretés dans les systèmes spin-Peierls

Typiquement, le dopage en impureté dans les chaînes de spin permet de sonder des propriétés fondamentalement différentes de celles du composé pur, notamment dans les systèmes possédant un gap dans leur spectre d'excitations. L'exemple le plus connu, pour les chaînes de spin, est sans doute la chaîne de spin 1 de longueur finie, c'est-à-dire dopée avec des impuretés non magnétiques qui coupent les chaînes. Des spins 1/2 effectifs apparaissent en bout de chaîne [204], comme le montre simplement l'image VBS, et leur interaction diminue exponentiellement avec la longueur de la chaîne [205]. Ce résultat peut apparaître comme une simple curiosité, mais l'interaction entre ces spins 1/2 domine la physique de basse température, vu la présence d'un gap de spin. Ces spins 1/2 ont d'ailleurs été mis en évidence expérimentalement, en premier lieu sur le composé NENP [204].

Dans le cadre des composés spin-Peierls, les expériences sur des matériaux dopés concernent typiquement $CuGeO_3$, et commencent à avoir lieu sur NaV_2O_5. Rapidement, des expériences réalisées sur des composés dopés en impuretés non magnétiques sur les sites de cuivre ont observé la diminution de la température critique [62] et l'apparition d'une nouvelle phase antiferromagnétique [64]. De façon beaucoup plus surprenante, Regnault *et coll.* [66] ont montré la coexistence entre les ordres (à longue portée) spin-Peierls et antiferromagnétique pour un dopage en silicum sur les sites de germanium. Ce résultat s'est par la suite révélé générique pour tous les types de dopages. D'un point de vue théorique, quelques études ont été menées. Fukuyama *et coll.* [197] ont étudié, par bosonisation, des chaînes avec conditions aux limites particulières. Ils ont obtenu une coexistence entre les ordres spin-Peierls et antiferromagnétique, avec des résultats néanmoins surprenants. Mostovoy, Khomskii et Knoester [206] ont, en considérant un désordre xxx et en traitant le couplage magnétique interchaîne en champ moyen, interprété la forme du diagramme de phase température-dopage des composés spin-Peierls. Cependant, peu de résultats ont été obtenus, notamment sur les excitations de basse énergie de tels systèmes.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'introduction d'impuretés dans les com-

posés spin-Peierls en utilisant les modèles étudiés dans les chapitres précédents. Plus précisément, nous étudions l'occurence d'états liés entre solitons et impuretés. Dans un premier temps, les effets dus à une seule impureté sont pris en compte. Pour cela, on considère un anneau isolé sur lequel une impureté a été placée. Nous distinguons le cas des chaînes explicitement dimérisées (section 1) de celui des chaînes où le réseau s'ajuste localement (section 2). Les fonctions d'ondes des états liées ainsi que des calculs d'énergie de liaison sont présentés. Ensuite, dans un second temps, nous traitons un plan de chaînes couplées dopé par des impuretés non magnétiques, tout en incluant la relaxation du réseau (section 3).

1 Impuretés dans une chaîne explicitement dimérisée

Le problème d'un composé spin-Peierls dopé par des impuretés, non magnétiques par exemple, est très complexe. La modélisation la plus simple envisageable est de considérer des chaînes explicitement dimérisées avec conditions aux limites ouvertes pour mimer la présence d'une telle impureté coupe alors la chaîne. Deux situations très différentes interviennent alors selon la parité du nombre de spins du chaînon.

Par convention, nous appellerons L le nombre de sites de spins 1/2 en sections 1 et 2. La taille effective du système total spins 1/2 plus impureté est alors $L+1$.

1.1 Chaîne impaire

Dans ce cas, un spin non apparié est présent, ce qui conduit à la formation d'un soliton. Considérons par exemple que la chaîne débute par un lien faible $J(1-\delta)$. On comprend que la configuration la plus favorable énergétiquement est celle où tous les liens forts $J(1+\delta)$ sont satisfaits (c'est-à-dire que grossièrement on a un singulet formé sur chacun d'eux). Ainsi le soliton se retrouve sur le site numéro un, « collé » à l'impureté. Imaginons que le soliton se déplace (par sauts de deux sites). Pour cela, il doit briser un singulet sur un lien fort et en former sur un lien faible. Au total, cela nécessite donc une énergie supplémentaire proportionnelle à la dimérisation explicite δ et au nombre de sauts (c'est-à-dire à la distance à l'impureté). On voit alors que le soliton est confiné dans un (demi-) puits de potentiel linéaire de pente proportionnelle à δ centré sur l'impureté située à côté du lien faible. La position d'équilibre est atteinte quand l'énergie magnétique perdue est égale au gain d'énergie cinétique.

Une analyse semblable à celle menée pour le couple soliton-antisoliton dans un potentiel linéaire est suivie ici [171, 77, 195]. Les états propres liés du hamiltonien explicitement dimérisé peuvent être vus comme les états propres d'une particule dans un puits de potentiel linéaire (voir figure IV.1). Ces états liés existent jusqu'à ce qu'il soit énergétiquement plus favorable de créer une paire $s\bar{s}$ plutôt que d'exciter le soliton en l'éloignant de l'impureté, c'est-à-dire plus explicitement jusquà une énergie Δ^{01} au-dessus du fondamental (de la chaîne impaire). Un quasi-continuum commence alors à cette énergie. Par quasi-continuum, nous entendons un continuum de niveaux, non pas à deux (ou plus) particules comme on l'entend généralement, mais dû à la dispersion de

la paire $s\bar{s}$ alors créée (la paire $s\bar{s}$ peut être considérée comme une particule dans une boîte, voir page 81). En effet, l'ouverture de la chaîne a brisé l'invariance par translation et tous les anciens états $s\bar{s}$ labellés par leur nombre d'onde k sont désormais dans le même (unique) secteur de symétrie. Le continuum proprement dit —à deux particules— débute quand deux paires $s\bar{s}$ peuvent être créées, soit à $2\Delta^{01}$. On se reportera à la figure IV.1 pour une récapitulation.

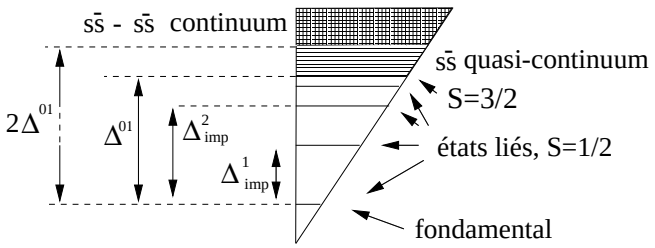

Figure IV.1 – *États liés de spin 1/2 dans le demi-potentiel linéaire. Le quasi-continuum commence à une énergie Δ^{01} au premier état de spin 3/2 et le continuum à $2\Delta^{01}$. Dans le cas de la figure, quatre états liés existent, ce qui permet trois transitions de spin 0 pour des énergies Δ^1_{imp}, Δ^2_{imp} et Δ^3_{imp} (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

De manière plus quantitative, la fonction d'onde d'un soliton $\langle S^z_i \rangle$ dans le fondamental est indiquée en figure IV.2 [207, 186, 139]. L'interprétation qualitative précédente est corroborée. L'extension spatiale du soliton est indiscutablement finie, et cela d'autant plus que la dimérisation explicite de la chaîne δ est importante. De plus, la frustration α, qui accroît les effets de la dimérisation explicite, contribue aussi à diminuer l'extension spatiale du soliton.

Le spectre des niveaux d'énergie d'une chaîne impaire (pour $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$ en figure IV.3) obtenu par Diagonalisation Exacte ou DMRG confirme aussi cette analyse. Les raisons du choix de ces paramètres sont les mêmes que dans le chapitre précédent : faible longueur de corrélation (α et δ importants) et présence de plusieurs états liés (δ suffisamment faible). Ainsi dans ce cas, quatre états liés existent sous le quasi-continuum et l'écart d'énergie entre le fondamental et le quasi-continuum vaut exactement le gap, c'est-à-dire $0,5200J \pm 10^{-4}J$. [171]. Les fonctions d'onde correspondant aux états liés et au premier état du quasi-continuum sont tracées en figure IV.4 [195]. Les états liés sont bien constitués d'un soliton attaché à l'impureté. Le soliton s'éloigne du bord quand son énergie augmente, Ces états possèdent bien une extension spatiale finie. Par opposition, le premier état du quasi-continuum a une structure plus complexe. Il est constitué très exactement d'un soliton dans l'état fondamental plus une paire soliton-antisoliton, comme le montre très clairement la figure IV.4 en juxtaposant la fonction d'onde de cet état à l'addition de celles de ses constituants. Cet état, qui comprend une partie soliton-antisoliton, s'étend alors sur toute la longueur disponible de la chaîne.

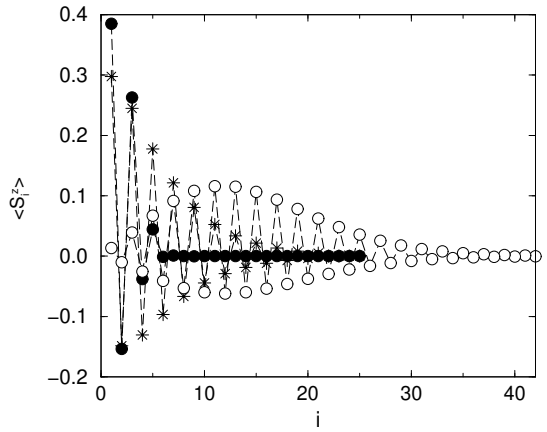

Figure IV.2 – *Fonctions d'onde $\langle S_i^z \rangle$ du fondamental obtenues par Diagonalisation Exacte d'une chaîne ouverte de 25 sites pour $\alpha = 0,5$, $\delta = 0,1$ (•) et $\alpha = 0,5$, $\delta = 0,025$ (∗) et par DMRG sur une chaîne ouverte de 41 sites pour $\alpha = 0$, $\delta = 0,1$ (○) (figure extraite de la référence [186], publication n° 5).*

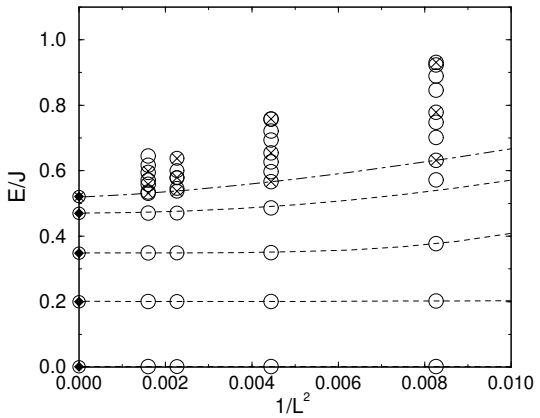

Figure IV.3 – *Niveaux d'énergie de la chaîne impaire (mesurés par rapport à l'énergie du fondamental) dans les secteurs $S^z = 1/2$ (○) et $S^z = 3/2$ (⊗) en fonction de $1/L^2$ obtenus par Diagonalisation Exacte. Les lignes pointillées indiquent le fit en $(1/L^2, 1/L^3)$ et les comparaisons avec le DMRG sont indiquées (⧫) (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

1.2 Chaîne paire

Le cas des chaînes paire se déduit directement de l'étude menée pour le cas pur et pour les chaînes impaires ouvertes.

Considérons tout d'abord une chaîne débutant et finissant par un lien fort $J(1+\delta)$. Le fondamental est typiquement constitué de singulets sur les liens forts (entre les sites 1–2, 3–4, ..., $L-1$–L). Ainsi, il est typiquement semblable au fondamental de la chaîne pure (périodique). La seule différence vient de l'absence d'invariance par

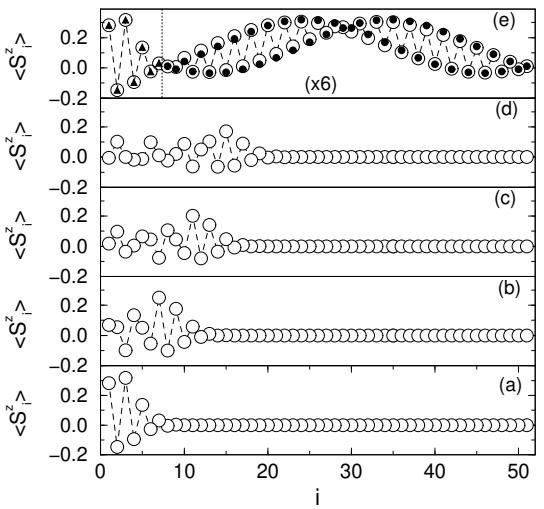

Figure IV.4 – *Fonctions d'onde $\langle S_i^z \rangle$ obtenues par DMRG des cinq états les plus bas en énergie pour une chaîne de 51 sites avec les mêmes paramètres qu'en figure IV.3 (dans les secteurs $S^z = 1/2$ pour (a,b,c,d) et $S^z = 3/2$ pour (e)). Le fondamental du secteur $S^z = 3/2$ (e) peut être consideré comme la juxtaposition du fondamental absolu (obtenu en (a)) (▲) et d'une paire $s\bar{s}$ (●) sur les sites restants (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

translation : tous les niveaux d'énergie sont présents dans le même secteur de symétrie. Cela explique pourquoi, pour visualiser les fonctions d'ondes des solitons dans le cas pur, on a précédemment utilisé des chaînes ouvertes avec liens forts sur les bords (voir figure III.12).

Le cas de la chaîne commençant et finissant par un lien faible est plus intéressant. Le fondamental réalisé quand les liens forts sont satisfaits isole deux solitons contre les bords de la chaîne et cette dernière est alors considérée comme la juxtaposition de deux chaînes impaires. Les états excités du système sont alors la superposition de ceux des deux demi-chaînes [195].

1.3 Dynamique et comparaison avec les expériences

Il reste à savoir si les états liés de basse énergie étudiés au paragraphe précédent peuvent être mis en évidence expérimentalement. Par exemple, sur une chaîne impaire, des transitions Raman peuvent *a priori* avoir lieu entre le fondamental et les états liés pour des énergies $\omega = \Delta^1_{\rm imp}, \Delta^2_{\rm imp}, \ldots$ Étudions le poids associé à ces transitions est fini. Le spectre Raman d'une chaîne ouverte de 25 sites obtenu par Diagonalisation Exacte toujours en utilisant $\gamma = 0$ (voir formule (34)) est comparé à celui d'un anneau de 24 sites en figure IV.5 pour $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$. On remarque que la structure de basse énergie de la chaîne ouverte comporte des pics correspondant aux états liés de bord. Pour ces paramètres, trois pics Raman de basse énergie sont typiquement possibles (voir figure IV.1). Leur poids (normalisé à la concentration d'impuretés) ainsi

que celui du quatrième pic sont tracés en figure IV.6 en fonction de $1/L$. Typiquement, les deux premiers pics ont une contribution non nulle, correspondant bien à des états liés. Le troisième pic possède un poids très petit, quoique non nul, mais difficilement observable. Par contre, le poids du quatrième disparaît, ce qui indique bien sa nature d'état du quasi-continuum. La partie du spectre à plus haute énergie est très similaire sur les chaînes ouvertes et fermées. Elle est composée d'états liés de volume sous le continuum.

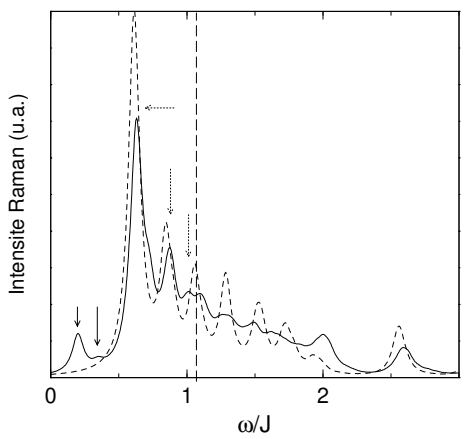

Figure IV.5 – *Intensité Raman calculée par Diagonalisation Exacte d'une chaîne ouverte de 25 sites (traits pleins) et d'une chaîne fermée de 24 sites (pointillés) pour les paramètres $\alpha = 0,5$ et $\delta = 0,05$. Les deux flèches en traits pleins indiquent les états (excités) liés de bord de basse énergie alors que celles en pointillés représentent les états (excités) liés de volume, présents aussi sur les chaînes pures (c'est-à-dire fermées). La séparation verticale marque le début du continuum de volume (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

Martins, Dagotto et Riera ont montré par Diagonalisation Exacte que l'ouverture de chaînes explicitement dimérisées provoquait l'apparition d'états dans le gap et donc de poids spectral à basse énergie dans le facteur de structure dynamique [208]. La diminution du gap de spin a bien été constatée expérimentalement sur $CuGeO_3$ dopé en Zn par l'étude de la susceptibilité magnétique ou par diffusion de neutrons [62, 64] et sur $CuGeO_3$ dopé en Si [66]. Ces résultats s'interprétent aussi de manière similaire en termes de transitions entre états liés de bord.

Application à $CuGeO_3$: Des expériences de diffusion Raman sur $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$ ont mis en évidence l'apparition d'une résonance de basse énergie $\Delta^1_{\rm imp}(\exp)\simeq 15$ cm^{-1} due à la présence d'impuretés, sous l'état lié observé pour le composé pur à $\Delta^{00}(\exp)\simeq 30$ cm^{-1}. L'étude précédente incluant le calcul explicite des spectres Raman ne peut être réalisée avec précision pour des paramètres plus adaptés pour $CuGeO_3$. En effet, les effets de taille finie sont très importants et ne permettent pas de conclure quanti-

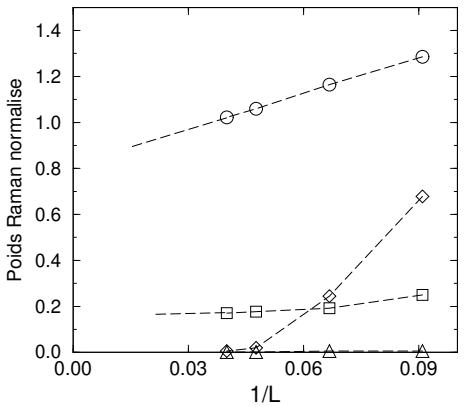

Figure IV.6 – *Poids relatif des quatre pics de plus basse énergie dans le spectre Raman de la chaîne ouverte de la figure IV.5 normalisé à la concentration d'impuretés. La présence de deux états liés de bord observables peut en être déduite (○,□). Un troisième état lié a un poids presque nul mais fini (△). Le quatrième pic représente le premier état du quasi-continumm (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

tativement. Néanmoins, les énergies des différents états liés peuvent être obtenues par DMRG même si les poids spectraux restent inaccessibles par cette méthode. Trois états liés de bord sont mis en évidence sous le quasi-continuum avec les deux énergies de transition associées $\Delta^1_{\rm imp} \simeq 0,116J$ et $\Delta^2_{\rm imp} \simeq 0,175J$. De même, les gaps singulet-triplet et singulet-singulet sont précisément déterminés : $\Delta^{01} \simeq 0,1802J$ et $\Delta^{00} \simeq 0,2529J$. Ainsi, pour le composé $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$, deux nouveaux pics à des énergies 13 cm^{-1} et 20 cm^{-1} sont donc attendus, en prenant $J \simeq 160$ K$\simeq 112$ cm^{-1}. Expérimentalement, un pic a été observé à 15 cm^{-1}, en bon accord avec le calcul, vu la simplicité du modèle considéré. Ce résultat a été retrouvé en considérant les niveaux d'énergie dans un demi-puits de potentiel linéaire [77]. Le second pic attendu, qui devrait avoir une intensité beaucoup plus faible, pourrait ne pas avoir été distingué du bruit. Remarquons que le modèle du demi-puits linéaire ne permet pas de retrouver l'existence de cette seconde résonance sous le continuum [77].

2 Impuretés dans une chaîne avec relaxation du réseau

La situation est notablement plus compliquée d'un point de vue théorique dans le cas où la relaxation du réseau est permise. En effet, on a vu dans la section précédente que le caractère figé de la dimérisation créait des états liés de bord. Cependant, le réseau s'ajuste localement aux distorsions magnétiques signalées par la présence de solitons. Nous allons voir que le comportement des excitations élémentaires est alors très différent. Nous nous intéresserons ici plus généralement au cas des impuretés magnétiques et au dopage sur les sites de germanium. La situation considérée dans

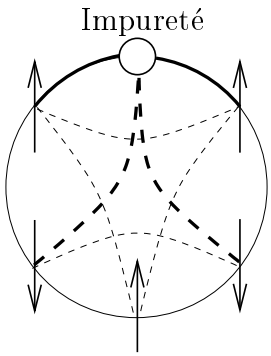

Figure IV.7 – *Exemple d'un anneau de $L = 5$ sites comprenant de plus une impureté. Les liens entre premiers (seconds) voisins sont indiqués par une ligne continue (avec tirets). Les liens impliquant l'impureté sont tracés en gras.*

cette partie est celle de la figure IV.7 : on utilisera des anneaux dans lesquels l'un des spins 1/2 a été substitué par une impureté, magnétique ou non, affectant ainsi deux liens premiers voisins et deux liens seconds voisins. Rappelons que les modèles utilisés dans cette partie sont la chaîne de spin couplée adiabatiquement (équation (12)) ou dynamiquement (équation (16)) au réseau unidimensionnel sous-jacent. On précisera explicitement la prise en compte du caractère tridimensionnel du composé.

2.1 Impuretés non magnétiques

Nous allons typiquement reprendre les grandes étapes de l'étude menée sur les chaînes explicitement dimérisées.

i) Chaîne paire

Rappelons tout d'abord que l'état spin-Peierls est caractérisé par une succession de liens forts (sur lesquels se forme préférentiellement un singulet de spin) et de liens faibles. Pour une chaîne comportant un nombre pair de spins 1/2 et une impureté non magnétique se succède un nombre impair de liens. Comme le nombre de spins 1/2 est pair, un fondamental de type dimérisé est envisageable et, de manière à minimiser l'énergie totale, on imagine bien que le premier et le dernier lien de la chaîne soient forts. En effet, commencer et finir la chaîne par un lien faible est nettement moins favorable énergétiquement.

Phonons unidimensionnels adiabatiques : La figure IV.8 obtenue par Monte-Carlo Quantique sur une chaîne de 80 sites pour $\alpha = 0$ et $K =_{\|} J$ ($\bullet$) ou $3J$ ($\circ$) confirme l'interprétation qualitative qui précède. La distorsion obtenue est très proche de la modulation uniforme $\delta_i = (-1)^i \delta_0$. Assez naturellement, l'amplitude de la modulation du réseau varie de manière croissante avec le couplage proportionnel à $1/K_{\|}$ ($\delta \propto K^{-3/2}$ dans le cas d'une chaîne fermée peu frustrée). De plus, on note que des liens sensiblement plus forts existent tout contre l'impureté [209, 171].

Phonons unidimensionnels dynamiques : La distorsion $\delta_i = g\langle b_i + b_i^\dagger \rangle$ obtenue par Diagonalisation Exacte d'une chaîne de spins couplée à des phonons dynamiques

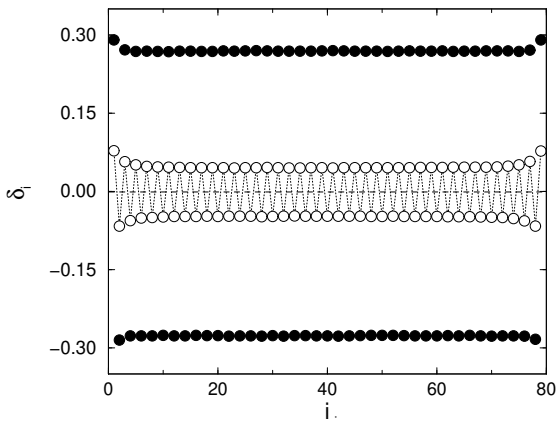

Figure IV.8 – *Distorsion δ_i obtenue par Monte-Carlo Quantique ($T = 0,05J$) sur une chaîne de 80 sites comportant une impureté de spin 0 au site 0 en fonction de la position i. Les paramètres $\alpha = 0$ et $K_parallel = J$ (•) ou $K_{||} = 3J$ (○) ont été utilisés (figure extraite de la référence [171], publication n° 8).*

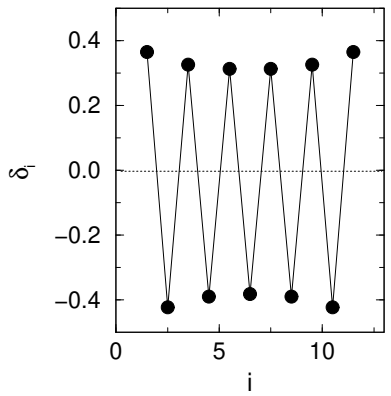

Figure IV.9 – *Distorsion $\delta_i = g\langle b_i + b_i^\dagger \rangle$ d'une chaîne de L=12 sites couplée à des phonons dynamiques obtenue par Diagonalisation Exacte pour les paramètres $\alpha = 0,36$, $g = 0,8$ et $\Omega = J$ (figure extraite de la référence [171], publication n° 8).*

comportant une impureté de spin 0 est tracée en figure IV.9. Les résultats sont tout à fait semblables à ceux obtenus dans le cas adiabatique. La distorsion est quasi uniforme, avec des liens forts contre l'impureté. De plus, l'amplitude de ces mêmes liens est alors légèrement plus importante que dans le volume.

ii) Chaîne impaire

Dans le cas d'un nombre impair de spins 1/2, on force l'apparition d'un soliton magnéto-élastique. Contrairement au cas de la chaîne explicitement dimérisée, il possède deux composantes à priori distinctes, liées respectivement aux degrés de liberté magnétique et élastique.

Phonons unidimensionnels adiabatiques : Considérons donc une chaîne impaire,

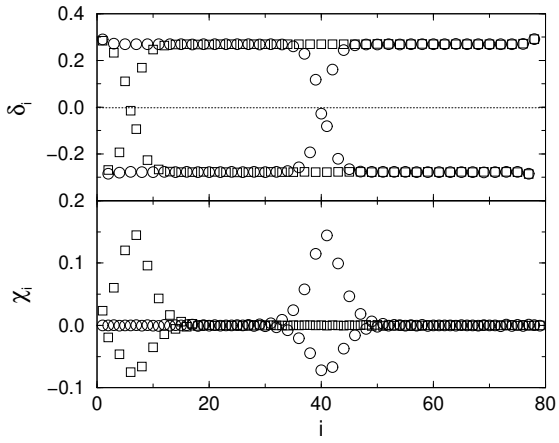

Figure IV.10 – *Distorsion δ_i et susceptibilité magnétique locale χ_i obtenue par Monte-Carlo Quantique ($T = 0,05J$) sur une chaîne de 81 sites comportant une impureté de spin 0 (au site 0) en fonction de la position i. Les deux courbes correspondent aux mêmes paramètres $\alpha = 0$ et $K_parallel = J$, mais pour deux simulations Monte-Carlo succesives (figure extraite de la référence [209], publication n° 7).*

comportant une impureté de spin 0 au site 0. Tout d'abord, on constate en figure IV.10 que les deux composantes du soliton sont liées. À $T \neq 0$ (MCQ), on considérera la susceptibilité $\chi_i = 1/T \sum_j \langle S_i^z S_j^z \rangle$. En effet, le programme « world line » utilisé nécessite l'emploi de chaînes paires et ainsi un spin 1/2 totalement déconnecté du reste de la chaîne peut être retourné et seules les valeurs moyennes des corrélations spin-spin dont pertinentes. En d'autres termes, la valeur de $\langle S_i^z \rangle$ est toujours mesurée ici par rapport à la composante totale $\sum_j S_j^z$, quantité fluctuante à T finie et quand $T \to 0$, χ_i tend vers $\langle S_i^z$. Du point de vue magnétique, la présence d'un soliton est typiquement indiquée par le maximum de $\langle S_i^z \rangle$ ou, de manière équivalente, de la susceptibilité magnétique locale χ_i (voir figure IV.10). En ce même point, la distorsion élastique δ_i s'annule (elle n'est ni forte, ni faible, contrairement à l'alternance de l'état spin-Peierls). Les deux composantes du soliton sont donc similairement localisés. On veut vérifier que, loin du soliton, la distorsion est régulière et de même amplitude que dans le cas pur (ou pair, voir figure IV.8). Une constation plus intéressante est que les programmes Monte-Carlo, lancés successivement avec des paramètres identiques, mènent à des distorsions solitoniques parfaitement semblables, mais centrées en des lieux différents. En d'autres mots, le soliton se situe indifféremment en n'importe quel point de la chaîne, pas trop près de l'impureté. Ainsi, en dehors d'un potentiel répulsif à courte portée (de l'ordre de la largeur du soliton ξ_s), le soliton et l'impureté semblent ne pas interagir. On notera de plus que la partie uniforme de la susceptibilité est nettement plus petite que la partie alternée.

De manière plus quantitative, on peut calculer par Diagonalisation Exacte l'énergie de liaison soliton-impureté, de même manière que l'on a évalué l'énergie de liaison soliton-antisoliton précédemment (voir page 80). L'énergie de liaison E_{liaison} est la

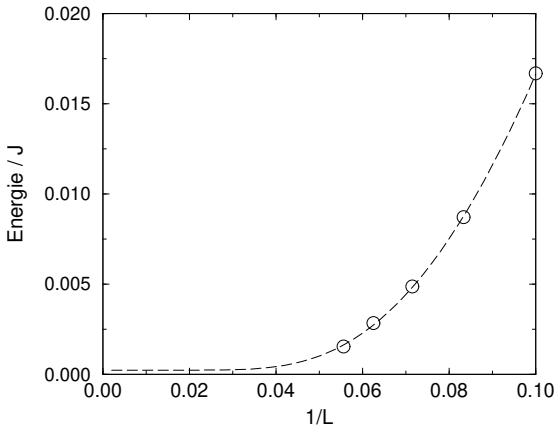

Figure IV.11 – *Énergie de liaison impureté de spin 0-soliton pour une chaîne de spin couplée adiabatiquement au réseau unidimensionnel en fonction de l'inverse de la taille du réseau ($\alpha = 0$ et $K_{\|} = J$). La ligne indique un fit par la loi exponentielle (42).*

différence entre l'énergie d'une chaîne contenant le soliton et l'impureté moins celles de chaînes ne contenant que le soliton ou que l'impureté. Formellement, on obtient alors, sachant qu'un nombre impair $L = 2p + 1$ de spins 1/2 force l'apparition d'un soliton et que l'énergie de référence (« du vide ») est celle d'une chaîne pair pure (donc avec conditions aux limites périodiques) :

$$\begin{aligned} E_{\text{liaison}}(2p+1) &= [E_0^{\text{imp}}(2p+1) - E_0^*(2p+1)] \\ &\quad -E_{\min}(\text{soliton}) - E_{\min}(\text{impureté}), \end{aligned} \tag{74}$$

où $E_0^{\text{imp}}(2p+1)$ est l'énergie du fondamental d'une chaîne comportant $2p+1$ spins 1/2 plus une impureté et $E_0^*(2p+1)$ est l'énergie du fondamental d'une chaîne paire sans impureté, interpolée pour le nombre de sites impair $2p+1$. $E_{\min}(\text{soliton})$ est l'énergie minimale du soliton, avec la même définition que pour l'étude préliminaire du soliton dans la chaîne frustrée :

$$E_{\min}(\text{soliton}) = \lim_{p\to\infty}[E_0(2p+1) - E_0^*(2p+1)],$$

$E_0(2p+1)$ étant le fondamental d'une chaîne (fermée) pure de $2p+1$ sites. Parallèlement, on définit :

$$E_{\min}(\text{impureté}) = \lim_{p\to\infty}[E_0^{\text{imp}}(2p) - E_0(2p)].$$

En effet, on a alors directement accès à l'énergie due à la présence de l'impureté. L'énergie de liaison soliton-impureté est indiquée en figure IV.11 en fonction de l'inverse de la taille du réseau $1/L$ pour $\alpha = 0$ et $K_{\|} = J$. Il convient tout d'abord de remarquer que les énergies considérées sont très petites (l'énergie minimale d'un soliton pour ces mêmes paramètres est de l'ordre de $0,2J$). Conformément à l'analyse précédente, cette énergie de liaison s'annule dans la limite thermodynamique.

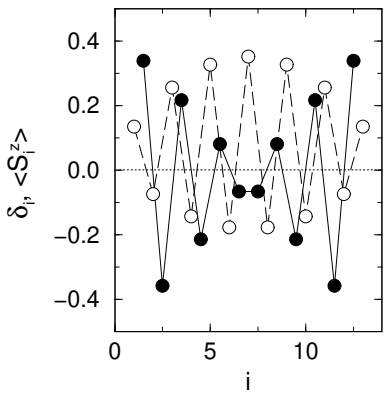

Figure IV.12 – *Distorsion $\delta_i = g\langle b_i + b_i^\dagger\rangle$ (•) et composante du spin local selon z $\langle S_i^z\rangle$ (○) d'une chaîne ouverte de L=13 sites couplée à des phonons dynamiques obtenues par Diagonalisation Exacte pour les paramètres $\alpha = 0,36$, $g = 0,8$ et $\Omega = J$ (figure extraite de la référence [171], publication n° 8).*

Phonons dynamiques : Les résultats typiques obtenus par Diagonalisation Exacte pour une chaîne comportant une impureté de spin 0 sont montrés en figure IV.12. La distorsion du réseau $\delta_i = g\langle b_i + b_i^\dagger\rangle$ et la variation de la composante selon z du spin $\langle S_i^z\rangle$ sont très similaires qualitativement au cas adiabatique. La différence principale est que par symétrie, le soliton apparaît toujours au centre de la chaîne (pour un nombre de sites de la forme $L = 4p' + 1$) ou symétriquement sur les deux sites voisins du centre (pour L de la forme $L = 4p' + 3$) —dans ce dernier cas, un soliton placé au centre de la chaîne isole $2p' + 1$ sites de part et d'autre, ce qui empêche la création d'un nombre maximal de paires de singulets. En effet, la résolution par Diagonalisation Exacte d'un système avec phonons dynamiques ne brise explicitement aucune symétrie, contrairement au cas du Monte-Carlo ou de la la résolution autocohérente. Par contre, le rapport entre la composante uniforme et de la composante alternée du profil magnétique du soliton semble dépendre fortement du caractère dynamique du phonon.

Le fait que le soliton se fixe au milieu de la chaîne loin de l'impureté suggère encore une fois qu'ils n'interagissent pas (à la limite thermodynamique). La dépendance d'échelle de l'énergie de liaison entre le soliton et l'impureté non magnétique est tracée en figure IV.13 pour différents paramètres choisis de façon à minimiser la longueur de corrélation ou à décrire $CuGeO_3$. On remarque que la dépendance fonction de la taille du réseau est plutôt de la forme $1/L^2$, ce qui à comparer à la loi d'échelle (42) vérifiée par l'énergie de liaison dans le cas adiabatique. Cela suggère que les méchanismes impliqués sont assez différents dans les deux cas. Finalement, cette énergie semble s'annuler à la limite thermodynamique, conformément à ce qui précède.

La fonction de corrélation spin-spin dans l'espace réel $S_{ii}^{zz}(\omega)$ est définie comme :

$$S_{ii}^{zz}(\omega) \propto \langle S_i^z | \frac{1}{\omega + E_0 - \mathcal{H}} | S_i^z \rangle. \tag{75}$$

$S_{ii}^{zz}(\omega)$ ainsi que sa transformée de Fourier, c'est-à-dire le facteur de structure dyna-

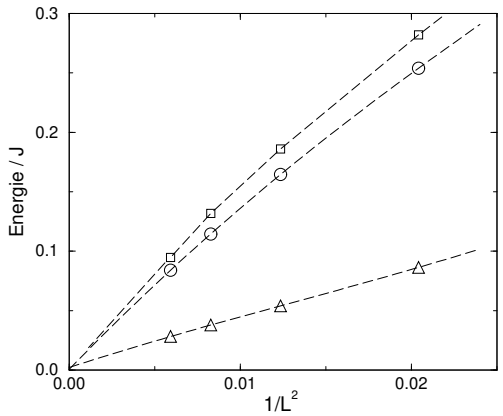

Figure IV.13 – *Énergie de liaison soliton-impureté non magnétique pour une chaîne couplée à des phonons dynamiques obtenue par Diagonalisation Exacte en fonction de* $1/L^2$. *Les paramètres utilisés sont* $\alpha = 0$, $g = 0,45$, $\Omega = 0,3J$ ($\circ$), $\alpha = 0,36$, $g = 1$, $\Omega = J$ ($\square$), $\alpha = 0,5$, $g = 0,4$, $\Omega = 0,3J$ ($\triangle$) *(figure extraite de la référence [209], publication n° 7).*

mique $S^{zz}(q,\omega)$ sont indiqués en figure IV.14 pour une chaîne de 11 sites couplée à des phonons dynamiques comportant une impureté de spin 0. La présence d'un gap de spin de l'ordre de J est le point le plus marquant du spectre. Cependant, du poids spectral apparaît à faible énergie. Il peut être attribué à l'excitation solitonique qui se comporte comme un objet de spin 1/2 faiblement couplé au reste de la chaîne. Plus précisément, si on numérote les sites de 1 à L (l'impureté étant placée au site 0), le poids de basse énergie est observable pour les positions impaires $i = 2n + 1$, avec le plus gros pic situé sur les sites voisins du centre. Cela s'interprète qualitativement par le fait que le soliton se déplace le long de la chaîne par bonds de 2 sites. Cela explique de même pourquoi dans l'espace des moments, le plus fort poids à faible énergie est observé pour q le plus proche de π. Cette dernière caractéristique a aussi été observée en employant une dimérisation fixe [208]. En fait, on remarquera que q n'est pas un bon nombre quantique vu que la chaîne est ouverte et que l'invariance par transaltion est brisée. Cependant, il est toujours possible d'étudier les corrélations spin-spin dans l'espace réel et de calculer leur transformée de Fourier.

iii) Prise en compte du caractère tridimensionnel des phonons dans le cas adiabatique

L'étude précédente a montré la non interaction entre les excitations élémentaires solitoniques et les impuretés non magnétiques dans les modèles strictement unidimensionnels spin-phonon. Cependant, des mesures de susceptibilité magnétique dans le composé $CuGeO_3$ dopé en Zn ont montré que typiquement chaque impureté présente provoquait l'apparition d'un moment magnétique localisé qui contribue à basse température selon une loi de Curie-Weiss [67]. Ces résultats apparaissent comme incompatibles. Nous allons donc améliorer le modèle en prenant en compte le caractère tridimensionnel des

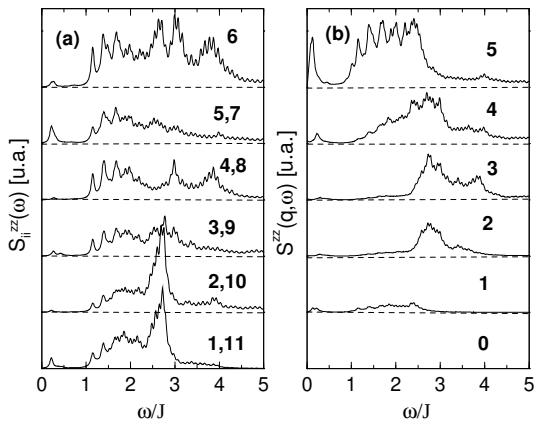

Figure IV.14 – *(a) Fonction de corrélation spin-spin dans l'espace réel $S_{ii}^{zz}(\omega)$ sur les sites indiqués sur la figure et (b) fonction de structure dynamique $S^{zz}(q,\omega)$ (les valeurs de q sont données en unités de $2\pi/L$) obtenues par Diagonalisation Exacte sur une chaîne de $L = 11$ sites comprenant en outre une impureté de spin 0. Le site 1 correspond au premier site contre l'impureté située au site 0 et le site 11 est le dernier (figure extraite de la référence [209], publication n° 7).*

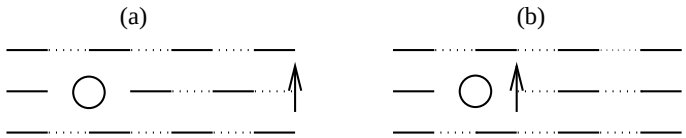

Figure IV.15 – *Explication du rôle du potentiel élastique interchaîne dans le cadre d'une impureté non magnétique. Si par exemple les chaînes adjacentes ont une dimérisation en phase ($K' < 0$), l'introduction d'une impureté va créer un soliton et une opposition de phase des distorsions entre l'impureté et le soliton (a). Ainsi, le potentiel interchaîne va avoir tendance à rapprocher le soliton de l'impureté pour obtenir des chaînes en phase (b).*

phonons. Un nouveau terme de couplage élastique interchaîne apparaît alors. Nous le traiterons en champ moyen (voir page 45), ce qui conduit à : $\mathcal{H}_\perp = K' \sum_i (-1)^i \delta_i$ (en section 3, un traitement plus élaboré du couplage interchaîne sera proposé). L'introduction d'une impureté dans une chaîne donnée va décaler la distorsion de cette chaîne d'un site et créer un soliton (figure IV.15a). Néanmoins, cette chaîne au cœur du solide, ressent l'influence de ces voisines. Ainsi, afin d'être en phase (ou en opposition de phase comme dans $CuGeO_3$) avec ces dernières sur la distance la plus grande possible, la chaîne a alors tendance à voir le soliton se rapprocher de l'impureté, formant un état lié (figure IV.15b). Il reste toutefois à vérifier que ce scénario se réalise effectivement.

Chaîne impaire : Commençons par considérer un morceau de chaîne comportant un nombre impair de spins entre deux impuretés non magnétiques. Lorsque le couplage interchaîne K' est nul, nous avons vu que le soliton pouvait être centré en divers points du réseau, par exemple au milieu (figure IV.16a). Lorsque K' augmente, un

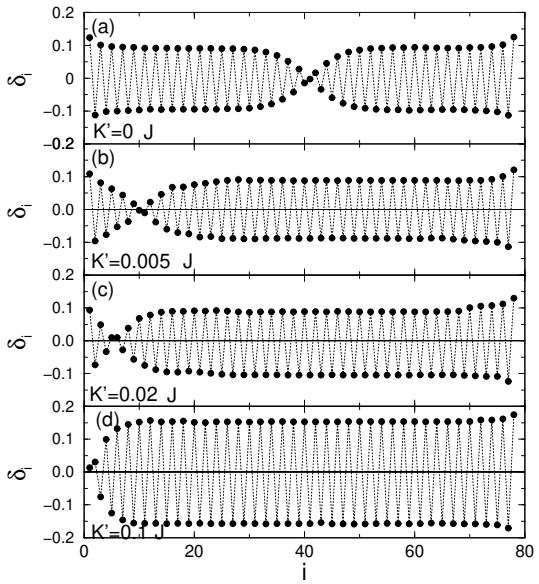

Figure IV.16 – *Distorsion δ_i obtenue par Monte-Carlo Quantique ($T = 0,05J$) sur une chaîne ouverte de 81 sites comportant une impureté de spin 0 au site 0 en fonction de la position i. Les paramètres $\alpha = 0$ et $K = 2J$ ont été utilisés. Le couplage élastique interchaîne K' est indiqué sur la figure (figure extraite de la référence [171], publication n° 8).*

potentiel linéaire de confinement se crée entre le soliton et l'impureté du côté où le potentiel tend à former un lien faible. Ce potentiel s'équilibre avec la répulsion à courte distance entre le soliton et l'impureté. Effectivement, c'est bien ce que l'on constate en figure IV.16 où le confinement augmente graduellement avec K' jusqu'à fixer le soliton tout contre l'impureté. De plus, l'amplitude de la distorsion augmente typiquement avec le couplage interchaîne. On remarque aussi que la distorsion du réseau du côté opposé au soliton est sensiblement plus forte au voisinage de l'impureté. Ces résultats sont typiquement très différents de ceux de la référence [197], obtenus analytiquement dans l'approximation continue. On notera aussi que la présence du soliton renforce les corrélations antiferromagnétiques au voisinage de l'impureté [171].

Chaîne paire : Le cas des bouts de chaînes comportant un nombre pair de spins est aussi très intéressant. Deux cas doivent être distingués. En effet, sue le morceau de chaîne isolé se forme une distorsion dimérisée, avec des liens forts sur les bords. Si le potentiel interchaîne a tendance à favoriser aussi les liens forts sur les bords, alors la distorsion va seulement être amplifiée. Par contre, si ce n'est pas le cas, il va y avoir compétition entre ces deux phénomènes. À très faible couplage, la distorsion reste à peu près identique (par rapport au cas où $K' = 0$). Cela coûte alors typiquement une énergie proportionnelle à $K'L$ car la chaîne n'est pas en phase avec ses voisines. Pour un couplage un peu plus grand, au contraire, le système aura tendance à créer une paire de défauts solitoniques, rendant la plus grande partie possible de la chaîne en phase avec le potentiel extérieur. Chacun des solitons se rapproche d'un bord au fur et à mesure que le couplage interchaîne augmente (voir figure IV.17). L'énergie à payer

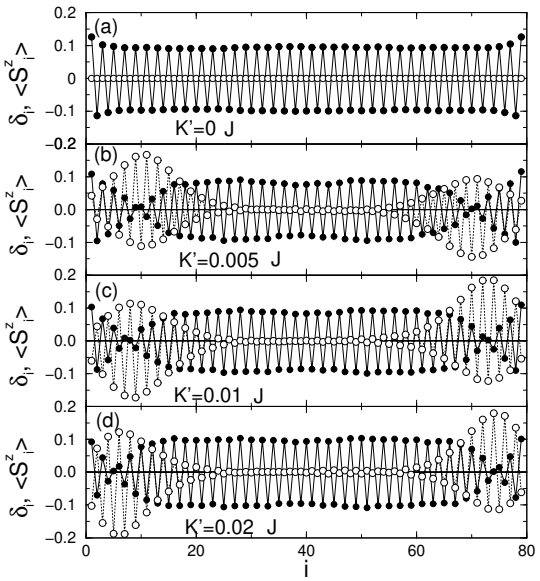

Figure IV.17 – *Distorsion δ_i (•) et composante selon z du spin local $\langle S_i^z \rangle$ (○) obtenues par Monte-Carlo Quantique ($T = 0,05J$) sur une chaîne ouverte de 80 sites comportant une impureté de spin 0 au site 0 en fonction de la position i. Les paramètres $\alpha = 0$ et $K = 2J$ ont été utilisés. Le couplage élastique interchaîne K' est indiqué sur la figure (figure extraite de la référence [171], publication n° 8).*

pour créer cette paire est de l'ordre du gap de spin Δ^{01}. Ainsi, ce simple raisonnement qualitatif suggère l'existence d'une valeur critique du couplage K'_c qui dépend de la longueur de la chaîne considérée : $K'_c(L) \propto \Delta^{01}/L$. Cela implique que pour des chaînes suffisamment courtes (pour un couplage interchaîne donné) aucun soliton n'apparaisse. On peut donc imaginer que pour le composé $CuGeO_3$ très dopé en Zn, le nombre de moments localisés devienne nettement inférieur au nombre d'impuretés introduites.

Nous allons enfin nous intéresser aux corrélations antiferromagnétiques. On définit la fonction de corrélation alternée spin-spin à temps égaux :

$$C(|i-j|) = A \sum_{i,j} \langle \vec{S}_i . \vec{S}_j \rangle (-1)^{i-j}, \tag{76}$$

où A est une constante déterminée de telle façon que $C(0) = 1$. En figure IV.18, on constate un net renforcement des corrélations antiferromagnétiques quand un couple soliton-antisoliton a été créé par le potentiel de confinement. En revanche, pour une chaîne strictement unidimensionnelle, les corrélations en présence d'une impureté sont pratiquement identiques à celles en l'absence d'impureté. Ce résultat est cohérent avec le renforcement des corrélations antiferromagnétiques dans le voisinage d'une impureté pour une dimérisation fixe [210, 207]. Ce phénomène doit pouvoir être observé par exemple par diffusion inélatique de neutrons dans les composés dopés. Néanmoins, comme une seule impureté est considérée, il n'explique pas la présence d'un ordre antiferromagnétique à longue portée dans $CuGeO_3$ dopé. Nous aborderons cette question plus loin.

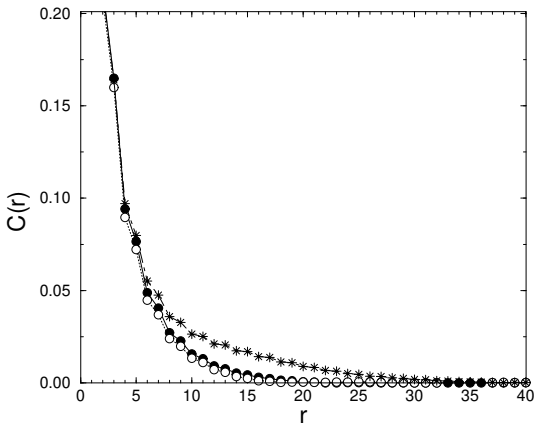

Figure IV.18 – *Fonction de corrélation alternée spin-spin à temps égaux $C(r)$ obtenue par Monte-Carlo Quantique ($T = 0,05J$) pour les paramètres $\alpha = 0$ et $K = 2J$ d'une chaîne ouverte de $L = 80$ sites. La chaîne est soit sans impureté (donc périodique) unidimensionnelle ($K' = 0$) (•), soit comporte une impureté de spin 0 avec $K' = 0$ (∘) ou $K' = 0,02J$ (∗)) (figure extraite de la référence [171], publication n° 8).*

iv) Dynamique. Diffusion Raman

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux effets des fluctuations du réseau ainsi que du couplage interchaîne sur le spectre Raman.

L'obtention du spectre Raman est alors un peu plus complexe que pour le modèle explicitement dimérisé. Dans le cas d'un couplage spin-réseau adiabatique, le fondamental Φ_0 contient une partie magnétique et dépend de sa dimérisation $\delta_0(i)$. Comme l'opérateur Raman ne dépend que de la partie de spin (en supposant que le temps caractéristique de relaxation de réseau est plus grand que l'échelle de temps de fluctuation de spin), les états propres Φ_n intervenant dans le calcul (voir la formule (21)) possèdent la même distorsion $\delta_0(i)$ que Φ_0. Ainsi, une fois que Φ_0 est obtenu par la méthode autocohérente habituelle, la distorsion est considérée comme gelée et le calcul est mené typiquement comme dans le cas décrit en page 86.

Les paramètres utilisés en figure IV.19 ont été choisis de manière à permettre une comparaison avec les spectres obtenus en page 104 dans le cadre du modèle explicitement dimérisé, c'est-à-dire que $\alpha = 0,5$ et que les différents couples $(K_{\|}, K')$ mènent à une dimérisation $\delta \simeq 0,05$. On se rappellera que lorsque $K' \to \infty$ en faisant varier $K_{\|}$ de manière à garder une dimérisation constante, le modèle adiabatique est équivalent au modèle explicitement dimérisé. C'est effectivement ce que l'on observe en figure IV.19. La courbe correspondant au plus fort couplage interchaîne (ligne continue) possède deux pics de poids associé appréciable à des énergies très proches de celles du modèle explicitement dimérisé. De plus, le premier pic porte la majorité du poids. Lorsque l'intensité du couplage interchaîne diminue, deux phénomènes se produisent. Tout d'abord, les énergies caractéristiques des pics diminuent et on observe un transfert de poids spectral du premier pic vers le second. Ainsi, pour un couplage interchaîne

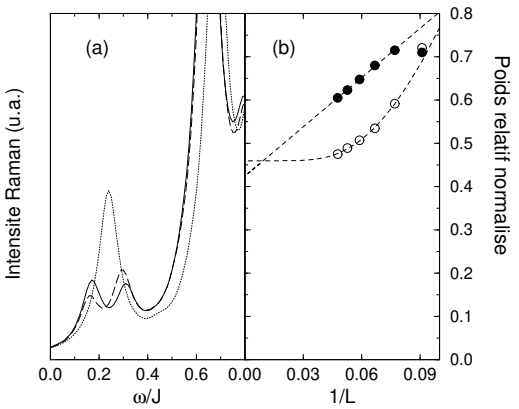

Figure IV.19 – *(a) Intensité Raman calculée par Diagonalisation Exacte avec un largeur $\varepsilon = 0,05J$ sur une chaîne ouverte de 21 sites dans le modèle adiabatique pour une frustration $\alpha = 0,5$. Seule la partie de basse énergie corrspondant aux états liés de bord est tracée. Les lignes en pointillés (avec tirets, continues) correspondent respectivement à $K' = 0$ $(0,1J,\ 0,2J)$. Les valeurs de $K_{\|}$ ont été choisies pour que la dimérisation de la chaîne soit $\delta \simeq 0,05$. (b) Poids relatif normalisé à la concentration d'impureté des deux pics de plus basse énergie pour $K' = 0,2J$ en fonction de $1/L$ (figure extraite de la référence [195], publication n° 10).*

nul, la grande majorité du poids spectral se retrouve dans le second pic, qui est le seul visible dans le spectre (ligne en pointillés en figure IV.19).

Rappelons tout d'abord qu'Els *et coll.* [77] ont mis en évidence sur le composé $CuGeO_3$ dopé en Zn une résonance à 15 cm^{-1}, sous la résonance du composé pur à $\simeq 30$ cm^{-1}. Il est alors vraisemblable d'attribuer la résonance observée à 15 cm^{-1} au second pic de basse énergie observé en figure IV.19. Dans ce cas, on prévoit alors un autre pic d'intensité plus faible, à une énergie un peu plus basse (≈ 10 cm^{-1}). Cette interprétation est à confronter à celle déduite du modèle explicitement dimérisé qui prévoit un autre pic à énergie sensiblement plus élevée (≈ 20 cm^{-1}) en plus de celui à 15 cm^{-1}. Des expériences de diffusion Raman avec une meilleure résolution pourraient permettre d'évaluer directement l'influence des relaxations du réseau et donner une idée de l'ordre de grandeur du couplage interchaîneK'.

2.2 Impuretés de spin 1

Jusqu'à maintenant, nous avons seulement considéré l'introduction dans la chaîne d'impuretés non magnétiques telles que Zn^{2+} ou Mg^{2+} dans le cas de $CuGeO_3$ par exemple. Nous allons maintenant nous intéresser au cas des impuretés de spin 1 (typiquement $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$) et étudier l'interaction entre ces impuretés et les excitations élémentaires de la chaîne. Par raison de simplicité, nous supposerons que l'intégrale d'échange entre premiers et seconds voisins n'est pas affectée par cette substitution.

Phonons adiabatiques : Nous allons considérer le cas d'une chaîne comportant un nombre impair de spins (pour créer un soliton) ainsi qu'une impureté de spin 1, placée

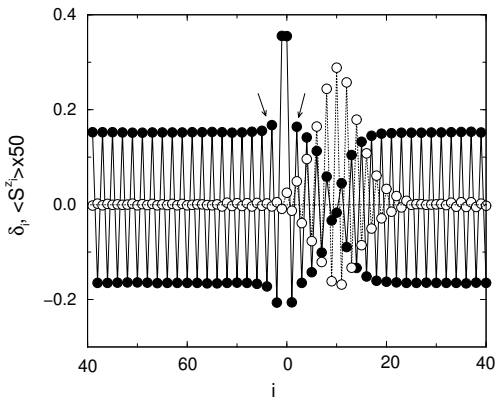

Figure IV.20 – *Distorsion δ_i (•) et composante selon z du spin local $\langle S_i^z \rangle$ (○) d'une chaîne de 79 sites plus une impureté de spin 1 placée au site 0 en fonction de la position i par Monte-Carlo Quantique ($T = 0,05J$). Les paramètres $\alpha = 0$ et $K = 1,5J$ ont été utilisés. Les flèches indiquent les deux liens entourant l'objet à 3 spins formés par l'impureté et ses deux plus proches voisins (figure extraite de la référence [209], publication n° 7).*

au site 0. La distortion et la susceptibilité magnétique locales d'une telle chaîne sont représentées en figure IV.20. En première approximation, le spin 1 et ses deux plus proches voisins de spin 1/2 sont très liés (voir les deux liens entourant l'impureté de spin 1) et forment un singulet, c'est-à-dire se comportent typiquement comme une impureté de spin 0. Cet objet à trois spins est en effet plus faiblement couplé aux autres spins 1/2. Les liens suivants, indiqués par des flèches, sont plus intenses que la valeur moyenne, comme au voisinage de l'impureté de spin 0. Cependant, on constate que le soliton reste toujours au voisinage de l'impureté, indépendamment de la simulation Monte-Carlo. Cela suggère une légère attraction entre le soliton et l'impureté de spin 1.

Phonons dynamiques : Nous allons maintenant essayer de montrer qu'une impureté de spin 1 et un soliton interagissent, dans le cadre plus large des phonons dynamiques (on ne se restreint plus aux petites fréquences phononiques). L'énergie de liaison impureté de spin 1-soliton obtenue par Diagonalisation Exacte est tracée en figure IV.21 pour divers paramètres, pouvant correspondre à $CuGeO_3$ ou choisis de façon à obtenir une faible longueur de corrélation magnétique, en fonction de l'inverse de la taille du réseau. Les résultats semblent indiquer une faible énergie de liaison, en accord avec l'étude précédente. Quoi qu'il en soit, la forme de la loi d'échelle est très différente de celle obtenue pour l'énergie de liaison dans le cas de l'impureté de spin 0 et on peut donc penser que les mécanismes physiques impliqués sont très différents.

Interprétation : Les résultats précédents sur les impuretés de spin 1 sont cohérents avec les observations expérimentales de lois de Curie. En effet, dans le matériau $CuGeO_3$ dopé au Ni, un intéressant cross-over a été observé à basse température entre deux comportements différents [67]. On interprète alors ce comportement de basse température par la formation d'un singulet effectif autour du site occupé par le Ni, pouvant à son

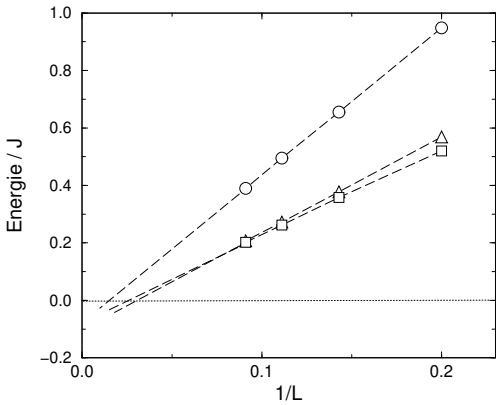

Figure IV.21 – *Énergie de liaison soliton-impureté de spin 1 pour une chaîne couplée à des phonons dynamiques obtenue par Diagonalisation Exacte en fonction de* $1/L$*. Les paramètres utilisés sont* $\alpha = 0$*,* $g = 0,45$*,* $\Omega = 0,3J$ *(*$\circ$*),* $\alpha = 0,36$*,* $g = 1$*,* $\Omega = J$ *(*$\square$*),* $\alpha = 0,5$*,* $g = 0,4$*,* $\Omega = 0,3J$ *(*$\triangle$*) (figure extraite de la référence [171], publication* n^o *8).*

tour lier un soliton de spin 1/2. Au contraire, à plus haute température, l'impureté se comporte plutôt comme un spin 3/2.

2.3 Impuretés de spin 1/2

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux impuretés de spin 1/2, c'est-à-dire lorsque les ions cuivres sont remplacés par une impureté de même spin , par exemple du cobalt. La manière la plus simple de modélider cette situation est d'affecter les deux intégrales d'échange entre premiers (seconds) voisins comprenant l'impureté. Celle-ci prend alors la valeur $J'(1+\delta_i)$ $(\alpha J')$ et on pose $J' = yJ$ où J est l'intégrale d'échange non perturbée. Nous allons donc étudier la formation éventuelle d'états liés soliton-impureté dabns ces systèmes et décrire les fonctions d'one solitoniques.

Déjà, quelques valeurs particulières de y mènent à des cas précédemmment étudiés. Le cas le plus simple est pour $y = 1$. L'impureté est alors elle-même un cuivre. Dans le fondamental, « l'impureté » est un spin lié à un soliton et il faut fournir une énergie égale au gap de spin Δ^{01} pour les dissocier donc $E_{\text{liaison}} = -\Delta^{01}$. Si $y = 0$, on a affaire à un spin totalement déconnecté du reste de la chaîne et celui-ci est donc semblable à une impureté non magnétique. Dans ce cas, conformément à l'étude précédente, il ne devrait pas y avoir d'états liés et $E_{\text{liaison}} = 0$. Enfin, dans la limite $y \to -\infty$, l'impureté ressemble à un spin 3/2 et on s'attend à $E_{\text{liaison}} < 0$. Le terme « ressembler » est employé car le réseau peut s'ajuster localement entre les trois spins reliés par des liens du type $yJ(1+\delta_i)$.

L'énergie de liaison (définie exactement comme dans le reste de la thèse) a été obtenue par Diagonalisation Exacte en figure IV.22. L'allure de la courbe est bien celle à laquelle on s'attendait. Il est important de noter que l'énergie de liaison semble être non nulle dès que $y \neq 0$ (dans la limite thermodynamique). Par contre, sur un réseau

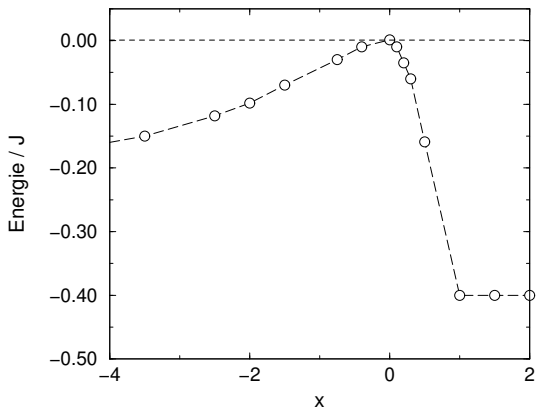

Figure IV.22 – *Énergie de liaison soliton-impureté de spin 1/2 pour une chaîne couplée adiabatiquement au réseau obtenue par Diagonalisation Exacte en fonction de y, rapport entre l'intégrale d'échange spin 1/2-impureté (sur deux liens successifs) et l'intégrale spin 1/2-spin 1/2. Les paramètres utilisés sont $\alpha = 0$ et $K_{\|} = J$.*

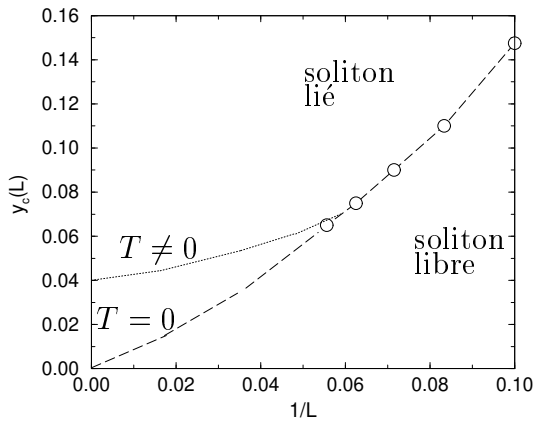

Figure IV.23 – *Évaluation du paramètre critique $y_c(L)$ pour une taille donnée à température nulle par Diagonalisation Exacte. Les paramètres utilisés sont $\alpha = 0$ et $K_{\|} = J$. Une courbe hypothétique à température finie est aussi indiquée.*

de taille finie, il existe une valeur critique $y_c(L)$ au-dessus de laquelle le soliton est lié. Cette valeur peut être aisément évaluée par Diagonalisation Exacte en regardant à quelle valeur de y le soliton s'attache ou se détache de l'impureté. La figure IV.23 montre la variation de y_c en fonction de l'inverse de la taille du réseau. À température finie, on s'attend à ce que le soliton reste libre même à la limite thermodynamique pour de petits y. En effet, si les fluctuations thermiques sont de l'ordre de l'énergie de liaison, le soliton se détache et est libre de se propager à l'intérieur de la chaîne. Pour $y > 1$, la situation est quelque peu différente. La distorsion du réseau s'ajuste de manière à former un lien fort et un lien faible sur les deux liens de l'impureté. Ainsi, un spin 0 effectif est formé par l'impureté et l'un de ses deux voisins et ce spin 0 est

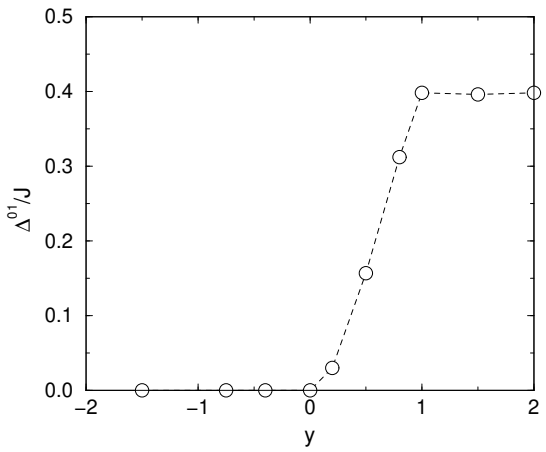

Figure IV.24 – *Variation du gap de spin Δ^{01} obtenu par Diagonalisation Exacte en fonction de y, variation relative de l'intégrale d'échange sur deux liens successifs. Les paramètres utilisés sont $\alpha = 0$ et $K_{||} = J$.*

très isolé par rapport au reste de la chaîne. L'excitation élémentaire d'un tel système consiste alors à briser un singulet sur un lien normal (cela nécessite moins d'énergie que de briser le singulet formé sur l'impureté) et donc l'énergie de liaison telle que nous l'avions définie vaut exactement $-\Delta^{01}$ pour tout y supérieur à 1. Une grandeur d'intérêt intervenant par exemple dans la mesure de la susceptibilité magnétique peut alors être le gap de spin $\Delta^{01}(y)$, défini comme l'énergie à apporter pour passer au triplet de plus basse énergie. Déjà, on sait que $\Delta^{01}(0)$=0 car le spin isolé peut être retourné sans effort. D'après ce que l'on a vu, $\Delta^{01}(y \geq 1) = \Delta^{01}$: il est en effet plus facile de briser un singulet sur les liens normaux. Et si y inf a 0??????. Dans la région intermédiaire ($0 < y < 1$), le soliton s'accroche de plus en plus à l'impureté et le gap de spin doit croître. La courbe IV.24 confirme précisément cette analyse.

2.4 Dopage en Si sur les sites de Ge (hors chaînes)

Ce cas peut être modélisé d'une manière simple reliée à l'insertion d'une impureté de spin 1/2. En effet, le germanium influe sur l'angle Cu-O(2)-Cu et donc sur la valeur de l'intégrale d'échange entre premiers voisins. En première approche, une chaîne en contact avec un silicium se modélise en changeant un des liens $J(1+\delta_i)$ en $yJ(1+\delta_i)$.

Qualitativement, l'effet résultant est le suivant. Le fondamental dégénéré d'une chaîne sans impureté consiste en une alternance de liens faibles et forts avec schématiquement des singulets formés sur ces derniers. Lorsqu'un lien est affecté (avec par exemple $0 < y < 1$), la dégénérescence entre les deux fondamentaux est levée et le système se dimérise de manière à former des liens faibles sur les liens de même parité que celui affecté par l'impureté. Si $y > 1$, la situation est inversée : le système cherche à créer un lien fort sur les liens de même parité que celui de l'impureté. Par exemple, le gap de spin ne varie pas lorsque y est changé. La physique de basse énergie d'une chaîne spin-Peierls semble peu affectée par la présence d'un lien différent. Il est à noter

que pour une chaîne de spin 1 (sans phonon), des états liés apparaissent à faible ou fort y [211].

ou faible Potentiel interchaine essentiel????

3 Impuretés non magnétiques dans un système bidimensionnel

Jusqu'à maintenant, seuls les effets à une impureté ont été pris en compte en insérant une impureté dans une chaîne. Nous allons désormais utiliser un modèle bidimensionnel et étudier les effets de l'insertion d'une ou plusieurs impuretés dans un plan de spins couplés au réseau. Le modèle utilisé se décompose en une partie pour laquelle les chaînes sont découplées, $\mathcal{H}_{1d}$ et une partie d'interaction, $\mathcal{H}_\perp$. La partie unidimensionnelle vaut typiquement :

$$\mathcal{H}_{1d} = J_\parallel \sum_{i,a}(1+\hat{\delta}_{i,a})\vec{S}_{i,a}.\vec{S}_{i+1,a} + \alpha J_\parallel \sum_{i,a}\vec{S}_{i,a}.\vec{S}_{i+2,a} + \frac{1}{2}\sum_{i,a}(K_\parallel \hat{\delta}^2_{i,a} + \frac{P^2_{i,a}}{M}), \qquad (77)$$

où les indices i comptent les sites sur une chaîne et les indices a se réfèrent aux chaînes. Les déplacements $\hat{\delta}_{i,a}$ peuvent ici être classiques ($M=\infty$) ou quantique ($\hat{\delta}_{i,a} = g\langle b_{i,a} + b^\dagger_{i,a}\rangle$). En ce qui concerne la partie d'interaction, on considère des couplages transverses magnétique $J_\perp$ et élastique $K_\perp$ qui favoriseront la phase antiferromagnétique et la phase spin-Peierls respectivement :

$$\mathcal{H}_\perp = J_\perp \sum_{i,a}\vec{S}_{i,a}.\vec{S}_{i,a+1} + K_\perp \sum_{i,a}\hat{\delta}_{i,a}\hat{\delta}_{i,a+1}. \qquad (78)$$

Le signe de $K_\perp$ n'influe que sur le caractère en phase / en opposition de phase de la distorsion entre deux chaînes voisines. Notons que la stabilité du réseau en l'absence de couplage, et donc le caractère défini positif de la forme quadratique associée aux déplacements, impliquent que $K_\parallel > 2|K_\perp|$.

Pour pouvoir étudier numériquement ce hamiltonien (avec des phonons adiabatiques ou dynamiques), nous allons traiter exactement le problème à une chaîne et utiliser une approche de type champ moyen pour le couplage interchaîne. Le terme $\mathcal{H}_\perp$ est alors remplacé par sa forme champ moyen $\mathcal{H}_{\perp,\mathrm{cm}}$:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\perp,\mathrm{cm}} &= J_\perp \sum_{i,a}[S^z_{i,a}\langle S^z_{i,a+1}\rangle + \langle S^z_{i,a}\rangle S^z_{i,a+1} - \langle S^z_{i,a}\rangle\langle S^z_{i,a+1}\rangle] \\ &+ K_\perp \sum_{i,a}[\hat{\delta}_{i,a}\langle\hat{\delta}_{i,a+1}\rangle + \langle\hat{\delta}_{i,a}\rangle\hat{\delta}_{i,a+1} - \langle\hat{\delta}_{i,a}\rangle\langle\hat{\delta}_{i,a+1}\rangle], \qquad (79)\end{aligned}$$

où les $\langle\cdots\rangle$ sont des valeurs moyennes sur le fondamental.

Ce hamiltonien (79) se résout numériquement de manière autocohérente. On part de valeurs moyennes aléatoires, puis on obtient l'expression du fondamental. On en

déduit alors un nouveau jeu de valeurs moyennes et ce schéma continue jusqu'à la convergence finale. Dans le cas adiabatique, cette condition s'exprime simplement sous la forme :

$$J_{\|}\langle\vec{S}_{i,a}.\vec{S}_{i+1,a}\rangle + K_{\|}\delta_{i,a} + K_{\perp}(\delta_{i,a-1} + \delta_{i,a+1}), \tag{80}$$

qui est une généralisation de l'équation de minimisation de l'énergie (29) obtenue dans le cas unidimensionnel.

Pour minimiser les effets de bord, des condidions aux limites périodiques sont utilisées dans les deux directions.

3.1 Diagramme de phase (sans impuretés)

En l'absence de couplage avec les phonons, SCHULZ a montré, par un traitement de type champ moyen du couplage interchaîne, l'établissement d'une phase antiferromagnétique pour des chaînes même faiblement couplées. En présence de phonons adiabatiques, des études prenant en compte le couplage interchaîne élastique [198, 202] ou magnétique [203, 199] ont été, de même, réalisées par bosonisation. Dans le cas présent, la situation est plus complexe, vu la présence simultanée de tous les types de couplages. Le diagramme de phase a été établi en calculant l'état du système avec des paramètres quelconques donnés, et en comparant dans cet état les paramètres d'ordre associés aux deux phases. La variation en fonction de la taille du réseau de la ligne de transition entre la phase de Néel et la phase spin-Peierls sur le diagramme de phase en figure IV.25 est très faible. Qualitativement, le couplage magnétique $J_{\perp}$ favorise la phase antiferromagnétique alors que le couplage élastique $K_{\perp}$ tend à stabiliser la phase spin-Peierls. Comme on pouvait s'y attendre, les fluctuations quantiques des phonons déstabilisent légèrement la phase spin-Peierls. Par contre, la présence d'une frustration α déplace la ligne de séparation dans le plan $(K, J_{\perp})$ vers les grands $J_{\perp}$, ce qui correspond à une phase spin-Peierls plus stable. Désormais, nous nous placerons dans la phase spin-Peierls pour étudier les effets du dopage.

3.2 Présence d'une impureté

Pour commencer à étudier l'influence du dopage en impuretés, considérons la présence d'une seule impureté. Précédemment, on a vu que pour un modèle quasi unidimensionnel avec potentiel extérieur dû au couplage interchaîne (page 115), les corrélations antiferromagnétiques étaient renforcées (sur la chaîne même). Dans le cas du modèle bidimensionnel, nous allons donc nous intéresser aux corrélations antiferromagnétiques intrachaînes et interchaînes induites par la présence d'une impureté. Cette dernière crée dans la chaîne un soliton magnétoélastique et un changement de la parité de la dimérisation intervient sur la chaîne en question sur une région de longueur longitudinale $\xi_{\|}$ donnée par la largeur du soliton. L'aimantation locale peut être décomposée en

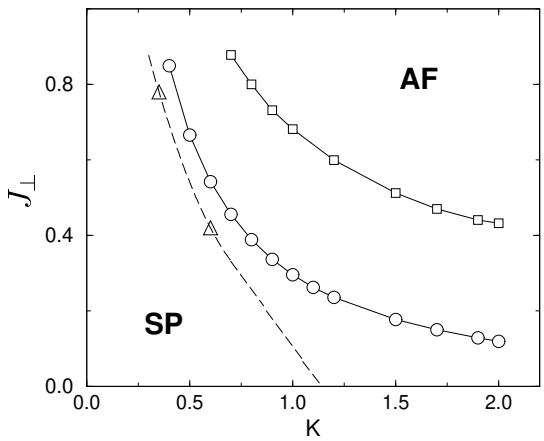

Figure IV.25 – *Diagramme de phase du système pur en fonction de* $K = K_{\|} - 2K_\perp$ *et* $J_\perp$. *Les lignes continues correspondent au cas adiabatique sur un système* 18×18 *pour* $\alpha = 0$ *(*$\circ$*) et* $\alpha = 0,36$ *(*$\square$*) et la ligne avec tirets (*$\triangle$*) au cas dynamique sur un système* 8×8 *pour* $\alpha = 0$ *et* $K_\perp = 0,2J$. *Le prolongement de cette dernière ligne (cas dynamique) a été tracé à partir de l'estimation du point sur l'axe des abscisses réalisée à* $K_perp = 0$ *(figure extraite de la référence [212], publication n*^{o} *11).*

une partie uniforme et une partie alternée de la manière suivante : [213]

$$M_{i,a}^{\text{unif}} = \frac{1}{4}(\langle S_{i-1,a}^z\rangle + 2\langle S_{i,a}^z\rangle + \langle S_{i+1,a}^z\rangle)$$
$$M_{i,a}^{\text{alt}} = (-1)^{i+a}\frac{1}{4}(-\langle S_{i+1,a}^z\rangle + 2\langle S_{i,a}^z\rangle - \langle S_{i-1,a}^z\rangle). \tag{81}$$

Typiquement, on retiendra : $\langle S_{i,a}^z\rangle = M_{i,a}^{\text{unif}} + (-1)^{i+a}M_{i,a}^{\text{alt}}$. En fait, l'excès de composante uniforme $S^z = 1/2$ engendré par la présence de l'impureté ainsi que le soliton restent localisés sur la chaîne substituée. Par contre, comme on le voit en figure IV.26, le couplage interchaîne magnétique $J_\perp$ engendre une importante composante alternée de même parité sur les chaînes voisines (c'est-à-dire que les corrélations interchaînes sont antiferromagnétiques et que, de part sa définition, $M_{i,a}^{\text{alt}}$ garde donc le même signe). De même, l'amplitude de la distorsion spin-Peierls est diminuée de façon significative par rapport à sa valeur loin de l'impureté. D'importantes corrélations antiferromagnétiques peuvent être distinguées jusqu'à quatre chaînes d'éloignement en figure IV.26, même pour un petit (et réaliste) $J_\perp$. Bien entendu, cet effet est nettement renforcée au voisinage de la ligne de transition AF/SP du diagramme de phase en figure IV.25. La taille transverse de ce « nuage de polarisation » autour de l'impureté augmente très fortement avec $J_\perp$.

Une caractéristique importante de la polarisation entourant l'aire soliton-impureté est que le signe de $M_{i,a}^{\text{alt}}$ (c'est-à-dire grossièrement si le spin situé en (i,a) est plutôt dans l'état $\uparrow$ ou $\downarrow$) est directement fixé par le choix de l'orientation du soliton ($S_{\text{sol}}^z = \pm 1/2$) et par la position (i_0, a_0) de l'impureté, indépendamment de la distance impureté-soliton. En effet, le signe de $M_{i,a}^{\text{alt}}$ est exactement le même que celui de $S_{\text{sol}}^z \times (-1)^{a_0+i_0+1}$.

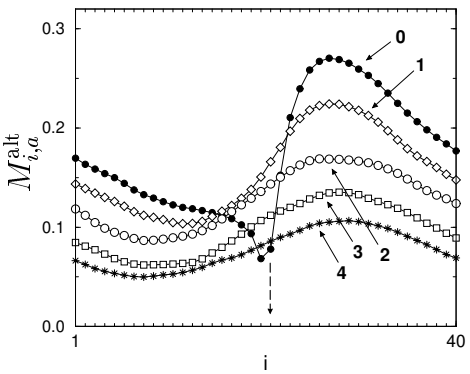

Figure IV.26 – *Aimantation locale alternée $M^{\rm alt}_{i,a}$ obtenue par Monte-Carlo Quantique ($\alpha = 0$, $K_{\|} = 2,4J$, $K_{\perp} = 0,2J$ [214] et $J_{\perp} = 0,1J$; $T = 0,05J$) sur un cylindre 40×8 en présence d'une impureté (sa position $i_0 = 21$ est indiquée par une flèche en bas de la figure) en fonction de la coordonnée longitudinale i. La coordonnée transverse Δa est indiquée sur la figure. Les symboles pleins correspondent à la chaîne possédant une impureté (figure extraite de la référence [212], publication n° 11).*

Cela se comprend très facilement dans la limite de forte dimérisation (grand $K_{\perp}$) où l'introduction d'une impureté en un site donné libère un spin 1/2 en site immédiatement voisin en cassant un lien singulet. Quand le couplage interchaîne diminue, le spin 1/2 libéré peut faire des sauts de deux sites (à cause de la dimérisation) et donc engendre des corrélations antiferromagnétiques avec la parité précédemment définie.

3.3 Présence de deux impuretés et couplage effectif entre solitons

Intéressons-nous au cas de deux impuretés sur des chaînes différentes en des sites (i_1, a_1) et (i_2, a_2) $(a_1 \neq a_2)$. Rappelons tout d'abord qu'un soliton est libéré à proximité de chaque impureté. Quand les deux nuages de polarisation associés à chaque soliton commence à présenter un recouvrement, on s'attend à ce que leur interaction commence à dépendre de l'orientation relative de leur spin. Comme on le voit en figure IV.27(a) et (b), les combinaisons singulet et triplet des deux solitons mènent à des aimantations locales très différentes. Comme on l'envisage intuitivement, l'énergie la plus basse est toujours obtenue pour l'état de spin qui conduit à une aimantation alternée de même signe pour chaque impureté séparément. Ainsi toute frustration magnétique est évitée. On prévoit donc qu'une configuration triplet $S = 1$ (singulet $S = 0$) est favorisée lorsque les deux impuretés sont placées sur le même sous-réseau (les deux sous-réseaux opposés). On peut alors définir un couplage magnétique effectif entre les nuages antiferromagnétiques associés à chaque impureté par $J_{\rm eff} = E_0(S = 1) - E_0(S = 0)$. Pour une large gamme de paramètres correspondant à un état spin-Peierls volumique, un $J_{\rm eff}$ ferromagnétique a été trouvé lorsque les deux impuretés appartiennent au même sous-réseau et $J_{\rm eff}$ est antiferromagnétique dans l'autre cas. En somme, le couplage magnétique entre les deux moments locaux associés aux impuretés est ferromagnétique

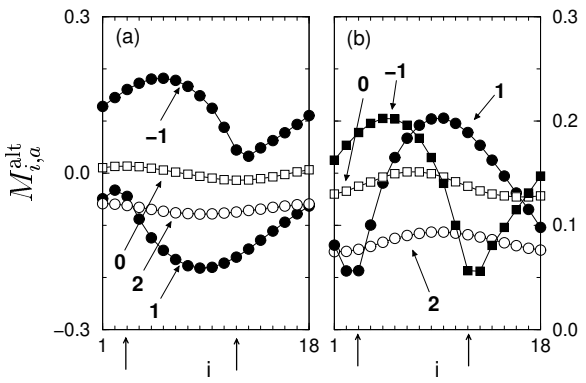

Figure IV.27 – *Aimantation locale alternée $M^{\rm alt}_{i,a}$ obtenue par Diagonalisation Exacte sur un cylindre* 18×12 *($\alpha = 0$, $K_{\|} = 1,9J$, $K_{\perp} = 0,2J$ et $J_{\perp} = 0,1J$) en présence de deux impuretés situées sur des chaînes secondes voisines ($\Delta a = 2$) et maximalement espacées dans l'axe des chaînes (leurs positions $i_1 = 3$ et $i_2 = 12$ sont indiquées par une flèche en bas de la figure) en fonction de la coordonnée longitudinale i dans la configuration triplet (a) et singulet (b). Les symboles pleins correspondent aux chaînes possédant une impureté (figure extraite de la référence [212], publication n^o 11).*

ou antiferromagnétique telle façon qu'aucune frustration n'apparaisse. Par exemple, dans le cadre de la figure IV.27(a) pour laquelle les deux impuretés n'appartiennent pas au même sous-réseau ($\Delta a = 2$ et $\Delta i = 9$), l'aimantation alternée possède un signe différent autour de chaque impureté et par conséquent la configuration triplet (a) est frustrante. L'amplitude du couplage $J_{\rm eff}$ est directement reliée au recouvrement des deux nuages de polarisation et on voit en figure IV.28 qu'il suit, en fonction de l'écart Δi entre les deux impuretés le long de la chaîne et en fonction du nombre de chaînes d'écart Δa, le comportement suivant :

$$J_{\rm eff} \approx J_0 (-1)^{\Delta i + \Delta a + 1} \exp(-C_{\perp} \frac{\Delta a}{\xi_{\perp}}) \exp(-C_{\|} \frac{\Delta i}{\xi_{\|}}), \tag{82}$$

où $J_0 \sim J_{\perp}$, les C_{α} sont de l'ordre de l'unité et $\xi_{\alpha} \sim J_{\alpha}/\Delta^{01}$.

Si les deux impuretés appartiennent à la même chaîne ($a_1 = a_2$), là encore, deux cas doivent être distingués. Si les deux impuretés sont situées sur le même sous-réseau ($i_2 - i_1$ est pair, et il y a un nombre impair de spins entre les impuretés), un comportement similaire à celui décrit ci-dessus est observé (comparer les courbes IV.29 et IV.27b) et l'interaction effective est ferromagnétique. Par contre, l'amplitude du couplage est d'un autre ordre de grandeur supérieur au cas où les impuretés sont sur des chaînes différentes. Si les impuretés sont sur les deux sous-réseaux différents, alors la chaîne est coupée en deux segments comportant chacun un nombre pair de spins. Conformément à ce que l'on a vu précédemment, pour des couplages $K_{\perp}$ pas trop intenses, la configuration de plus basse énergie ($S = 0$) ne comporte pas de paire soliton-antisoliton. Par contre, lorsque la longueur des chaînes augmente, la formation

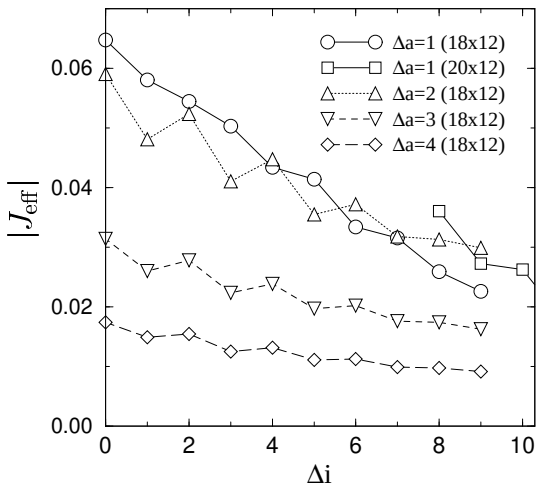

Figure IV.28 – *Valeur absolue du couplage effectif entre les deux impuretés situées sur des chaînes différentes séparées par Δa en fonction de la distance longitudinale $\Delta i = i_2 - i_1$ obtenue par Diagonalisation Exacte dans l'état singulet (a) et triplet (b). Les tailles $L \times N$ sont indiquées sur la figure (figure extraite de la référence [212], publication n° 11).*

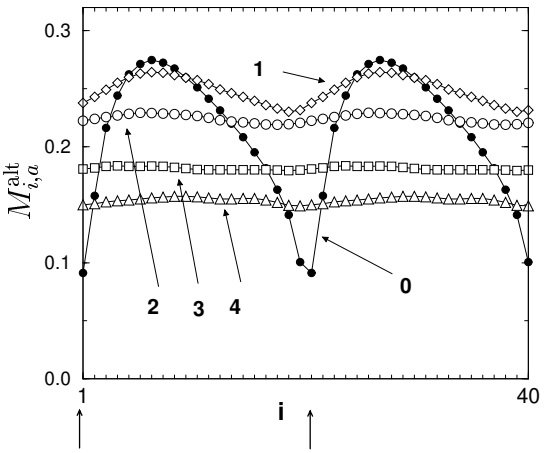

Figure IV.29 – *Aimantation locale alternée $M^{\rm alt}_{i,a}$ obtenue par Monte-Carlo Quantique sur un cylindre 40×8 ($\alpha = 0$, $K_{\|} = 1,9J$, $K_{\perp} = 0,2J$ et $J_{\perp} = 0,1J$) en présence de deux impuretés maximalement espacées sur la même chaîne (leurs positions $i_1 = 1$ et $i_2 = 21$ sont indiquées par une flèche en bas de la figure) en fonction de la coordonnée longitudinale i (dans le fondamental triplet). Les symboles pleins correspondent à la chaîne possédant une impureté (figure extraite de la référence [212], publication n° 11).*

d'une paire $s\bar{s}$ devient énergétiquement favorable et l'interaction effective d'ordre Δ^{01} est antiferromagnétique. En résumé, la formule (82) reste vérifiée lorsque les deux impuretés sont sur la même chaîne mais avec $J_0 \sim \Delta^{01}$. En effet, l'échelle d'énergie de l'interaction effective n'est alors plus donnée par $J_{\perp}$, mais par le gap de spin d'une

chaîne.

3.4 Modèle effectif

À l'aide des calculs microscopiques précédents, nous allons construire un modèle effectif pour un plan dopé en impuretés. Ce modèle effectif est constitué de spins 1/2 distribués aléatoirement sur un réseau carré et interagissant selon la loi (82). Les paramètres « nus » sont ceux de la figure IV.28 et ceux placés dans l'équation (82) ont été obtenus en fitant les courbes de cette figure. L'approximation que chaque impureté libére un soliton a été faite (ce n'est pas le cas si $\Delta a = 0$ et Δi pair avec ces paramètres). Ainsi un nombre donné d'impuretés (et donc de spins 1/2) $4 \leq N_{\text{imp}} \leq 16$ est placé aléatoirement sur un système de chaînes couplées de taille pouvant aller jusqu'à 40×40. Alors l'aimantation alternée M_{alt} définie par :

$$M_{\text{alt}}^2 = \frac{1}{N_s^2} \langle (\sum_{i,a} (-1)^{i+a} S_{i,a}^z)^2 \rangle, \tag{83}$$

($N_s = L \times N$ étant le nombre total de sites) est calculée et moyennée sur typiquement 10 000 réalisations. Les résultats pour différentes tailles sont montrés en figure IV.30 ainsi que l'extrapolation à la limite thermodynamique réalisée en utilisant un fit en $1/\sqrt{N_s}$ ($\circ$). On en conclut donc que M_{alt} est finie pour tout dopage $x \neq 0$, ce qui implique toujours la présence d'un ordre antiferromagnétique à longue portée à basse température. Ainsi, les solitons vont s'orienter relativement de façon à minimiser la frustration et par conséquent présenter un ordre à longue portée. Dans le cas du fort dopage, les solitons vont être près les uns des autres et induire un ordre à longue portée malgré la frustration certainement engendrée. À plus faible dopage, les solitons sont plus éloignés et vont réussir à s'orienter en minimisant la frustration. Ce résultat n'est pas en contradiction avec le théorème de Mermin- Wagner : un modèle bidimensionnel peut rompre une symétrie continue en dimension deux, mais seulement à température nulle, ce qui est bien le cas ici. Cet ordre décroît doucement quand la concentration en impureté x tend vers 0. Le comportement est cohérent avec des résultats expérimentaux qui suggèrent que M_{alt} décroît exponentiellement à petit x [74, 75].

4 Conclusion partielle

Typiquement, les solitons et les impuretés forment des états liés dans une chaîne spin-Peierls.

Dans le cas d'une chaîne frustrée et explicitement dimérisé, les états liés dus à des impuretés non magnétiques (chaîne ouverte) proviennent du confinement créé par la dimérisation explicite et une échelle d'états liés sous le continuum a été mise en évidence.

Pour une chaîne couplée au réseau, seule l'introduction d'une impureté non magnétique sur la chaîne ne crée aucun état lié soliton-impureté. La prise en compte du

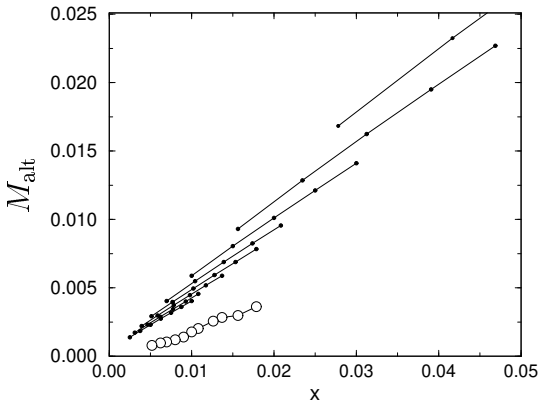

Figure IV.30 – *Aimantation alternée M_{alt} d'un cylindre de différentes tailles 12×12, 16×16, $\cdots$, 40×40 (de haut en bas) en fonction du dopage en impureté x. Les extrapolations à la limite thermodynamique sont aussi indiquées ($\circ$) (figure extraite de la référence [212], publication n° 11).*

caractère tridimensionnel des phonons par un couplage interchaîne élastique lie les solitons aux impuretés au-delà d'une valeur critique du couplage. Le dopage en impuretés magnétiques sur les sites de cuivre ou de silicium sur les sites de germanium crée des états liés, même dans un modèle unidimensionnel.

Les effets conjugués de plusieurs impuretés non magnétiques dans un plan de chaînes couplées favorisent une certaine orientation relative des couples de solitons en fonction des positions relatives des impuretés auxquelles ils sont liés. De plus, le recouvrement partiel des « nuages de polarisation » autour des impuretés engendre un ordre antiferomagnétique à longue portée qui coexiste avec l'ordre spin-Peierls présent loin des impuretés.

Conclusions

La découverte récente d'une transition spin-Peierls dans le composé inorganique $CuGeO_3$ a relancé la physique des chaînes de spin à la fois d'un point de vue théorique et expérimental. En effet, la synthèse de gros monocristaux et la possibilité de les doper ont permis la réalisation de nouveaux types d'expériences incluant notamment la diffusion inélastique de neutrons.
Cette thèse s'intéresse aux propriétés de hamiltoniens spin-Peierls, c'est-à-dire plus explicitement contenant un couplage spin-phonon. Celui-ci peut être traité avec différents niveaux de sophistication, allant d'un réseau gelé à un réseau dynamique unidimensionnel où incluant un couplage interchaîne.

Dans le cas du couplage où le réseau est gelé, nous nous sommes intéressés aux excitations élémentaires qui sont des défauts topologiques appelés solitons depuis Shastry et Sutherland. Nous avons étudié la possibilité de former des états liés et mis en évidence une échelle d'états liés alternativement singulets et triplets sous le continuum. La présence d'impuretés non magnétiques, qui ouvrent les chaînes, crée des états liés de bord soliton-impureté. Tous ces états liés, de bord ou volumiques, peuvent de plus être mis en évidence dans les spectres de diffusion Raman et de neutrons.

Pour les modèles où les degrés de liberté phononiques peuvent s'ajuster localement, nous avons, à la suite des travaux de Nakano et Fukuyama puis Khomskii *et coll.*, caractérisé les excitations élémentaires comme des solitons comportant une composante magnétique et une phononique. Nous avons montré que le caractère quantique des phonons déstabilise la phase spin-Peierls si bien qu'un couplage spin-phonon fini est nécessaire pour dimériser la chaîne. De plus, le profil solitonique semble dépendre fortement de la fréquence phononique. Nous avons montré que le caractère tridimensionnel des phonons était nécessaire pour former des états liés. En ce qui concerne les composés dopés, la nature de l'impureté joue un rôle essentiel. Par exemple, dans un modèle strictement unidimensionnel, les impuretés non magnétiques ne forment pas d'états liés avec les solitons, contrairement à celles de spin 1/2 ou 1. Par contre, la prise en compte des effets tridimensionnels phononiques rétablit le confinement. En ce qui concerne les impuretés hors chaîne, blabla.... Enfin, nous montrons qu'un réseau spin-Peierls bidimensionnel dopé avec des impuretés non magnétiques permet la coexistence entre ordres spin-Peierls et antiferromagnétique.

Tous ces résultats sont confrontés aux expériences réalisées sur le composé $CuGeO_3$. Une grande partie des résultats expérimentaux peut être interprétée dans le cadre des modèles précédemment étudiés. Notamment, la présence d'une résonance bien séparée

du continuum observée par neutrons peut être interprétée comme un état lié de solitons et la structure en double gap (avec des intervalles identiques) est une conséquence de la nature solitonique des excitations. Les résonances vues en Raman sur les composés pur et dopé sont de même interprétables dans les mêmes termes. Des mesures plus précises sur l'existence et la position d'une seconde résonance sur le composé dopé pourraient permettre d'évaluer le couplage interchaîne élastique. Les profils solitoniques obtenus par RMN ne sont pas encore totalement compris d'un point de vue théorique, même s'il apparaît que le caractère quantique des degrés de liberté du réseau est important. On notera que la frustration magnétique semble importante dans le composé $CuGeO_3$. En effet, une forte frustration est nécessaire pour obtenir (indépendamment) une forme correcte de susceptibilité magnétique, le maximum de la relation de dispersion des magnons et le bon rapport entre les largeurs solitoniques magnétique et élastique.

Bibliographie

[1] N. D. Mermin et H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).

[2] R. E. Peierls, Ann. Phys. Leipzig **4**, 121 (1930).

[3] N. F. Mott et W. D. Twose, Adv. Phys. **10**, 107 (1961).

[4] D. Jérome et H. J. Schulz, Adv. Phys. **31**, 299 (1982).

[5] G. Grüner et A. Zettl, Phys. Rep. **119**, 117 (1985).

[6] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).

[7] S. Brown et G. Grüner, Pour la Science **200**, 44 (1994).

[8] R. E. Thorne, Physics Today page 43 (mai 1996).

[9] P. Jordan et E. Wigner, Z. Phys. **47**, 631 (1928).

[10] E. Pytte, Phys. Rev. B **10**, 4637 (1974).

[11] M. C. Cross et D. S. Fisher, Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).

[12] M. C. Cross, Phys. Rev. B **20**, 4606 (1979).

[13] J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, J. S. Kasper, G. D. Watkins, S. H. Wee et J. C. Bonner, Phys. Rev. Lett. **35**, 744 (1975).

[14] M. Hase, I. Terasaki et K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).

[15] M. Isobe et Y. Ueda, J. Phys. Soc. Japan **66**, 1178 (1996).

[16] A. Revcolevschi et G. Dhalenne, Adv. Mat. **5**, 9657 (1993).

[17] J.-P. Boucher et L.-P. Regnault, J. Phys. I (Paris) **6**, 1939 (1996).

[18] I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober et J. C. Bonner, Phys. Rev. B **14**, 3036 (1976).

[19] J. C. Bonner et M. E. Fisher, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).

[20] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Savatzky, B. T. Thole, W. J. M. de Jonge et J. Roos, Phys. Rev. B **19**, 4723 (1979).

[21] C. Coulon, P. Vaca, T. Granier et B. Gallois, Synth. Met. **27**, B449 (1988).

[22] C. Bourbonnais et D. Jérome, "The normal phase of quasi one-dimensional organic superconductors", prépublication cond-mat/9903101 (1999).

[23] D. E. Moncton, R. J. Birgeneau, L. V. Interrante et F. Wudl, Phys. Rev. Lett. **57**, 507 (1977).

[24] B. Dumoulin, C. Bournonnais, S. Ravy, J.-P. Pouget et C. Coulon, Phys. Rev. Lett. **76**, 1360 (1996).

[25] Q. Liu, S. Ravy, J.-P. Pouget, C. Coulon et C. Bourbonnais, Synth. Met. **55-57**, 1840 (1993).

[26] V. Kiryukhin, B. Keimer et D. E. Moncton, Phys. Rev. Lett. **74**, 1669 (1995).

[27] J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, D. Bloch, D. E. Moncton, G. Shirane et J. C. Bonner, Phys. Rev. B **20**, 2067 (1979).

[28] H. Völlenke, A. Wittmann et H. Nowotny, Monatsh. Chem **98**, 1352 (1967).

[29] W. Geertsma et D. Khomskii, Phys. Rev. B **54**, 3011 (1996).

[30] D. Khomskii, W. Geertsma et M. Mostovoy, Czech. J. Phys. **46**, Suppl. S6, 3239 (1996).

[31] J.-P. Pouget, L.-P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, J.-P. Renard, P. Veillet, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **72**, 4037 (1994).

[32] M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorenzana, M. Aïn, G. J. McIntyre, M. Behruzi, G. Heger, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **54**, 1105 (1996).

[33] J.-P. Schoeffel, J.-P. Pouget, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **53**, 14 971 (1996).

[34] L.-P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **53**, 5579 (1996).

[35] M. Aïn, J. E. Lorenzo, L.-P. Regnault, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, B. Hennion et Th. Jolicœur, Phys. Rev. Lett. **78**, 1560 (1997).

[36] M. Nishi, O. Fujita et J. Akimitsu, Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994).

[37] J. Des Cloizeaux et J. J. Pearson, Phys. Rev. **128**, 2131 (1962).

[38] M. Arai, M. Fujita, M. Motokawa, J. Akimitsu et S. M. Bennington, Phys. Rev. Lett. **77**, 3649 (1996).

[39] J. Lorenzo, K. Hirota, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka et Y. Shibuya, Phys. Rev. B **50**, 1278 (1994).

[40] M. Braden, B. Hennion, W. Reichardt, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **80**, 3634 (1998).

[41] C. Gros et R. Werner, Phys. Rev. B **58**, R14 677 (1998).

[42] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, M. Tokunaga, N. Miura et H. Obara, Phys. Rev. B **48**, 9616 (1993).

[43] K. Hirota, G. Shirane, Q. J. Harris, Q. Feng, R. J. Birgeneau, M. Hase et K. Uchinokura, Phys. Rev. B **52**, 15 412 (1995).

[44] P. A. Lee, T. M. Rice et P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **31**, 462 (1973).

[45] A. Damascelli, D. van der Marel, F. Parmigiani, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **56**, R11 373 (1997).

[46] A. Damascelli, D. van der Marel, F. Parmigiani, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Physica B **244**, 114 (1998).

[47] Z. V. Popović, S. D. Dević, V. N. Popov, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **52**, 4185 (1995).

[48] P. H. M. van Loosdrecht, J.-P. Boucher, G. Martinez, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **76**, 311 (1996).

[49] H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka et Y. Shibuya, Phys. Rev. B **50**, 16 468 (1994).

[50] P. H. M. van Loosdrecht, "Optical spectroscopy on the spin-Peierls compound $CuGeO_3$", prépublication cond-mat/9711091 (1997).

[51] P. H. M. van Loosdrecht, J. Zeman, G. Martinez, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **78**, 487 (1997).

[52] P. Lemmens, B. Eisener, M. Brinkmann, L. V. Gasparov, P. van Dongen, W. Richter, M. Weiden, C. Geibel et F. Steglich, Physica B **229&230**, 535 (1996).

[53] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).

[54] G. Els, P. H. M. van Loosdrecht, P. Lemmens, H. Vonberg, G. Güntherodt, G. S. Uhrig, O. Fujita, J. Akimitsu, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **79**, 5138 (1997).

[55] V. Kiryukhin, B. Keimer, J. P. Hill et A. Vigliante, Phys. Rev. Lett. **76**, 4608 (1996).

[56] V. Kiryukhin et B. Keimer, Phys. Rev. B **52**, R704 (1995).

[57] Y. Fagot-Revurat, M. Horvatić, C. Berthier, P. Ségransan, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **77**, 1861 (1996).

[58] Y. Fagot-Revurat, M. Horvatić, C. Berthier, J.-P. Boucher, P. Ségransan, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **55**, 2964 (1997).

[59] Y. Fagot-Revurat, *Étude par résonance magnétique nucléaire en champ magnétique intense du composé spin-Peierls $CuGeO_3$*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble (1998).

[60] M. Horvatić, Y. Fagot-Revurat, C. Berthier, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **xxxx**, xxx (1999).

[61] T. Lorenz, B. Büchner, P. H. M. van Loosdrecht, F. Schönfeld, G. Chouteau, A. Revcolevschi et G. Dhalenne, Phys. Rev. Lett. **81**, 148 (1998).

[62] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura et H. Obara, Phys. Rev. Lett. **71**, 4059 (1993).

[63] B. Oseroff, S.-W. Cheong, B. Aktas, M. F. Hundley, Z. Fisk et L. W. Rupp, Phys. Rev. Lett. **74**, 1450 (1995).

[64] J. G. Lussier, S. M. Coad, D. F. McMorrow et D. McK. Paul, J. Phys. Cond. Matt. **7**, L325 (1995).

[65] J.-P. Renard, K. Le Dang, P. Veillet, G. Dhalenne, A. Revcolevschi et L.-P. Regnault, Europhys. Lett. **30**, 475 (1995).

[66] L.-P. Regnault, J.-P. Renard, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **32**, 579 (1995).

[67] B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **58**, 8202 (1998).

[68] B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, R. Calemczuk, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **57**, 3444 (1998).

[69] B. Grenier, *Étude des effets d'impuretés dans un système modèle de basse dimensionnalité: le composé spin-Peierls $CuGeO_3$*, Thèse de doctorat, Université Paris-sud, Orsay (1998).

[70] Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura, M. C. Martin, M. Hase, K. Hirota et G. Shirane, Phys. Rev. B **54**, R6835 (1996).

[71] M. C. Martin, M. Hase, K. Hirota, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide et K. Uchinokura, Phys. Rev. B **56**, 3173 (1997).

[72] K. Manabe, H. Ishimoto, N. Koide, Y. Sasago et K. Uchinokura, Phys. Rev. B **58**, R575 (1998).

[73] N. Koide, Y. Uchiyama, T. Hayashi, T. Masuda, Y. Sasago, K. Uchinokura, K. Manabe et H. Ishimoto, "Similarity and difference between magnetic and nonmagnetic impurity effects in spin-Peierls cuprate $CuGeO_3$", prépublication cond-mat/9805095 (1998).

[74] T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada et K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **80**, 4566 (1998).

[75] H. Nakao, M. Nishi, Y. Fujii, T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura, K. Hirota et G. Shirane, "Neutron scattering study of temperature-concentration phase diagram of $Cu_{1-x}Mg_xGeO_3$", prépublication cond-mat/9811324 (1998).

[76] Y. J. Wang, V. Kiryukhin, R. J. Birgeneau, T. Masuda, I. Tsukada et K. Uchinokura, "Structural critical scattering study of Mg-doped $CuGeO_3$", prépublication cond-mat/9901173 (1999).

[77] G. Els, G. S. Uhrig, P. Lemmens, H. Vonberg, P. H. M. van Loosdrecht, G. Güntherodt, , O. Fujita, J. Akimitsu, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, "Dopant-bound spinons in $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$", prépublication cond-mat/9808064 (1998).

[78] M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy et P. Hagemuller, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 4343 (1967).

[79] M. N. Popova, A. B. Sushkov, S. A. Golubchik, B. N. Mavrin, V. N. Denisov, B. Z. Malkin, A. I. Iskhakova, M. Isobe et Y. Ueda, "Lattice vibrations of α'-NaV_2O_5", prépublication cond-mat/9807369 (1998).

[80] A. Carpy et J. Galy, J. Phys. A **Acta Cryst. B**, 1481 (1975).

[81] F. Mila, P. Millet et J. Bonvoisin, Phys. Rev. B **54**, 11 925 (1996).

[82] M. Isobe et Y. Ueda, J. of Alloys and Compounds **262-263**, 180 (1997).

[83] M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel, F. Steglich, M. Fisher, P. Lemmens et G. Güntherodt, Z. f. Physik **B103**, 1 (1997).

[84] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda et H. Sawa, J. Phys. Soc. Japan **66**, 326 (1997).

[85] S. Ravy, J. Jegoudez et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **59**, R681 (1999).

[86] T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakaurai, Y. Fujii, M. Isobe, C. Kagami et Y. Ueda, J. Phys. Soc. Japan **67**, 744 (1998).

[87] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka et Y. Ueda, J. Phys. Soc. Japan **66**, 545 (1997).

[88] D. Smirnov, P. Millet, J. Leotin, D. Poilblanc, J. Riera, D. Augier et P. Hansen, Phys. Rev. B **57**, R11 035 (1998).

[89] M. K"oppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel et F. Steglich, Phys. Rev. B **57**, 8466 (1998).

[90] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka et Y. Ueda, Phys. Rev. B **59**, 3299 (1999).

[91] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden et C. Geibel, Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1999).

[92] A. Meetsma, J. L. de Boer, A. Damascelli, T. T. M. Palstra, J. Jegoudez et A. Revcolevschi, Acta Cryst. C **54**, 1158 (1998).

[93] T. Chatterji, K. D. Liß, G. J. McIntyre, M. Weiden, R. Hauptmann et C. Geibel, "The ground state of NaV_2O_5", prépublication (1998).

[94] P. Horsch et F. Mack, Eur. Phys. J. B **5**, 367 (1998).

[95] H. Seo et H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan **67**, 2602 (1998).

[96] M. V. Mostovoy et D. I. Khomskii, "Charge ordering and opening of a spin gap in NaV_2O_5", prépublication cond-mat/9806215 (1998).

[97] P. Thalmeier et P. Fulde, "Charge ordering and spin-Peierls transition in NaV_2O_5", prépublication cond-mat/9805230 (1998).

[98] S. Nishimoto et Y. Ohta, J. Phys. Soc. Japan **67**, 4010 (1998).

[99] J. Riera et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **59**, 2667 (1999).

[100] C. Gros et R. Valentí, Phys. Rev. Lett. **82**, 976 (1999).

[101] P. Lemmens, M. Fisher, G. Els, G. Güntherodt, A. S. Mishchenko, M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel et F. Steglich, Phys. Rev. B **58**, 14 159 (1998).

[102] H. Bethe, Z. f. Physik **71**, 205 (1931).

[103] E. H. Lieb, T. Schultz et D. J. Mattis, Ann. Phys. (N.Y.) **16**, 407 (1961).

[104] C. K. Majumdar et D. K. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1399 (1969).

[105] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb et H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **59**, 799 (1987).

[106] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).

[107] R. Botet et R. Julien, Phys. Rev. B **27**, 613 (1983).

[108] M. P. Nightingale et H. W. Blöte, Phys. Rev. B **33**, 659 (1986).

[109] W. J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach et K. Hirakawa, Phys. Rev. Lett. **56**, 371 (1986).

[110] J. Renard, M. Verdaguer, L. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod et W. G. Stirling, Europhys. Lett. **3**, 945 (1987).

[111] J. Riera et A. Dobry, Phys. Rev. B **51**, 16 098 (1995).

[112] G. Castilla, S. Chakravarty et V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).

[113] G. Bouzerar, A. Kampf et F. Schönfeld, "Magnetic excitations in the spin-Peierls system $CuGeO_3$", prépublication cond-mat/9701176 (1997).

[114] K. Fabricius, A. Klümper, U. Löw, B. Büchner, T. Lorenz, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **57**, 1102 (1998).

[115] S. R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).

[116] U. Schollwöck et Th. Jolicœur, Europhys. Lett. **30**, 493 (1995).

[117] W. J. Caspers, K. M. Emmett et W. Magnus, J. Phys. A **17**, 2687 (1984).

[118] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb et H. Tasaki, Comm. Math. Phys. **115**, 477 (1988).

[119] W. J. Caspers et W. Magnus, Phys. Lett. A **88**, 103 (1982).

[120] F. D. M. Haldane, J. Phys. C **14**, 2585 (1981).

[121] H. J. Schulz, "Fermi liquids and non-Fermi liquids", dans *Mesoscopic quantum physics, Les Houches, Session LXI, 1994* (E. Akkermans, G. Montambaux, J.-L. Pichard et J. Zinn-Justin, éds.), page 533, Elsevier (1995), prépublication cond-mat/9503150.

[122] J. Voit, Rep. Prog. Phys. **58**, 977 (1995).

[123] I. Affleck, "Field theory methods and quantum critical phenomena", dans *Fields, strings and critical phenomena, Les Houches, Session XLIX, 1988* (E. Brézin et J. Zinn-Justin, éds.), page 563, North Holland, Amsterdam (1990).

[124] E. Orignac, *Effets de désordre dans les échelles*, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay (1998).

[125] J. V. José, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick et D. R. Nelson, Phys. Rev. B **16**, 1217 (1977).

[126] J. M. Kosterlitz et D. J. Thouless, J. Phys. C **6**, 1181 (1973).

[127] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **45**, 1358 (1980).

[128] S. R. White et I. Affleck, Phys. Rev. B **54**, 9862 (1996).

[129] I. Affleck, "Soliton confinement and the excitation spectrum of spin-Peierls antiferromagnets", dans *Dynamical properties of unconventional magnetic systems*, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute (mai 1997), prépublication cond-mat/9705127.

[130] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. B **25**, 4925 (1982).

[131] F. D. M. Haldane (*erratum*), Phys. Rev. B **26**, 5257 (1982).

[132] K. Kukobi et H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan **56**, 3126 (1987).

[133] J. Zang, S. Chakravarty et A. R. Bishop, Phys. Rev. B **52**, 6273 (1995).

[134] H. A. Tacker, Rev. Mod. Phys. **53**, 253 (1981).

[135] G. S. Uhrig et H. J. Schulz, Phys. Rev. B **54**, R9624 (1996).

[136] D. Augier, D. Poilblanc, S. Haas, A. Delia et E. Dagotto, Phys. Rev. B **56**, R5626 (1997).

[137] G. Bouzerar, A. Kampf et G. Japaridze, Phys. Rev. B **58**, 3117 (1998).

[138] A. E. Feiguin, J. Riera, A. Dobry et H. A. Ceccato, Phys. Rev. B **56**, 14 607 (1997).

[139] G. S. Uhrig, F. Schönfeld, M. Laukamp et E. Dagotto, Eur. Phys. J. B **7**, 67 (1999).

[140] B. S. Shastry et B. Sutherland, Phys. Rev. Lett. **47**, 964 (1981).

[141] S. Brehmer, A. K. Kolzhuk, H. J. Mikeska et U. Neugebauer, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1103 (1998).

[142] T. Nakano et H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan **49**, 1679 (1980).

[143] K. Hepp et E. H. Lieb, Phys. Rev. A **8**, 2517 (1973).

[144] U. Brandt et H. Leschke, Z. f. Physik **271**, 295 (1974).

[145] D. Poilblanc, "Exact diagonalization methods for models of strongly correlated fermions", dans *Numerical methods for lattice quantum many-body systems*, Perseus Books Frontiers in Physics Series (à paraître).

[146] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).

[147] A. Young, "Numerical methods for quantum spin systems", dans *Strongly interacting fermions and high t_c superconductivity, Les Houches, Session LVI, 1991* (B. Douçot et J. Zinn-Justin, éds.), page 455, North Holland, Amsterdam (1995).

[148] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).

[149] H. Frahm et V. E. Korepin, Phys. Rev. B **42**, 10 553 (1990).

[150] W. Krauth, "Introduction to Monte-Carlo algorithms", dans *Advances in computer simulation* (J. Kertesz et I. Kondor, éds.), Springer Verlag (1998), prépublication cond-mat/9812186.

[151] M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. **56**, 1454 (1976).

[152] M. Suzuki, S. Miyashita et A. Kuroda, Prog. Theor. Phys. **58**, 1377 (1977).

[153] J. Hirsch, R. Sugar, D. Scalapino et R. Blankenbecler, Phys. Rev. B **26**, 5033 (1982).

[154] W. von der Linden, Phys. Rep. **220**, 53 (1992).

[155] R. Blankenbecler, D. J. Scalapino et R. L. Sugar, Phys. Rev. D **24**, 2278 (1981).

[156] J. E. Hirsch, Phys. Rev. B **31**, 4403 (1985)., bof faut voir

[157] R. M. Noack, M. G. Zacher, H. Endres et W. Hanke, "Dynamical properties of two doped, coupled Hubbard chains", prépublication cond-mat/9808020 (1998).

[158] R. N. Silver, D. S. Sivia et J. E. Gubernatis, Phys. Rev. B **41**, 2380 (1990).

[159] J. E. Gubernatis, M. Jarell, R. N. Silver et D. S. Sivia, Phys. Rev. B **44**, 6011 (1991).

[160] M. Jarell et J. E. Gubernatis, Phys. Rep. **269**, 133 (1996).

[161] S. R. White, Phys. Rev. B **48**, 10 345 (1993).

[162] K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).

[163] S. R. White et R. M. Noack, Phys. Rev. Lett. **68**, 3487 (1992).

[164] T. Tonegawa et I. Harada, J. Phys. Soc. Japan **56**, 2153 (1987).

[165] V. Emery et C. Noguera, Phys. Rev. Lett. **60**, 631 (1988).

[166] K. Okamoto et K. Nomura, Phys. Lett. A **169**, 433 (1992).

[167] I. Affleck, D. Gepner, H. J. Schulz et T. Ziman, J. Phys. A **22**, 511 (1989).

[168] S. Eggert, Phys. Rev. B **54**, R9612 (1996).

[169] R. Bursill, G. A. Gehrig, D. J. J. Farnell, J. B. Parkinson, T. Xiang et C. Zeng, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 8605 (1995).

[170] R. Chitra, S. Pati, H. R. Krishnamurthy, D. Sen et S. Ramasesha, Phys. Rev. B **52**, 6581 (1995).

[171] D. Augier, P. Hansen, D. Poilblanc, J. Riera et E. Sørensen, "Interaction between impurities and solitons in quasi one-dimensional spin-Peierls systems", prépublication cond-mat/9807265 (1998).

[172] D. Augier et D. Poilblanc, Eur. Phys. J. B **1**, 19 (1998).

[173] A. W. Sandvik, R. R. P. Singh et D. K. Campbell, Phys. Rev. B **56**, 14 510 (1997).

[174] G. Wellein, H. Fehske et A. P. Kampf, Phys. Rev. Lett. **81**, 3956 (1998).

[175] R. Fehrenbacher, Phys. Rev. Lett. **77**, 2288 (1996).

[176] R. Fehrenbacher, Phys. Rev. B **49**, 12 230 (1996).

[177] D. Augier, D. Poilblanc, E. Sørensen et I. Affleck, Phys. Rev. B **58**, 9110 (1998).

[178] G. T. Zimanyi, S. A. Kivelson et A. Luther, Phys. Rev. Lett. **60**, 2089 (1988).

[179] L. Caron et C. Bourbonnais, Phys. Rev. B **29**, 4239 (1984).

[180] G. S. Uhrig, Phys. Rev. B **57**, R14 004 (1998).

[181] R. J. Bursill, R. H. McKenzie et C. J. Hamer, "Phase diagram of a Heisenberg spin-Peierls model with quantum phonons", prépublication cond-mat/9812409 (1998).

[182] L. D. Faddeev et L. A. Takhtajan, Phys. Lett. **85A**, 375 (1981).

[183] D. A. Tennant, T. G. Perring, R. A. Cowley et S. E. Nagler, Phys. Rev. Lett. **70**, 4003 (1993).

[184] T. Nakamura et K. Kubo, Phys. Rev. B **53**, 6393 (1996).

[185] D. Sen, B. S. Shastry, R. E. Walstedt et R. Cava, Phys. Rev. B **53**, 6401 (1996).

[186] E. Sørensen, I. Affleck, D. Augier et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **58**, R14 701 (1998).

[187] E. Sørensen, communication privée (1998).

[188] O. Golinelli, T. Jolicœur et E. Sørensen, "Incommensurability in the magnetic excitation spectrum of the bilinear-biquadratic spin-1 chain", prépublication cond-mat/9812296 (1998).

[189] A. Dobry et D. Ibaceta, "From spinons to magnons in explicit and spontaneously dimerized antiferromagnetic chains", prépublication cond-mat/9810073 (1998).

[190] S. Haas et E. Dagotto, Phys. Rev. B **52**, R14 396 (1995).

[191] D. Poilblanc, J. Riera, C. Hayward, C. Berthier et M. Horvatić, Phys. Rev. B **55**, R11 941 (1997).

[192] A. Fledderjohann et C. Gros, Europhys. Lett. **37**, 189 (1997).

[193] P. A. Fleury et R. Loudon, Phys. Rev. **166**, 514 (1968).

[194] V. N. Muthukumar, C. Gros, W. Wenzel, R. Valentì, P. Lemmens, B. Eisener, G. Güntherodt, M. Weiden, C. Geibel et F. Steglich, Phys. Rev. B **54**, R9635 (1996).

[195] D. Augier, E. Sørensen, J. Riera et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **xx**, xxxx (1999).

[196] E. Sørensen, I. Affleck, D. Augier et D. Poilblanc, "Soliton bound states in dimerized spin systems", dans *Density Matrix Renormalization* (I. Peschel, K. Hallberg et X. Wang, éds.), Springer Lecture Notes (1999).

[197] H. Fukuyama, T. Tanimoto et M. Saito, J. Phys. Soc. Japan **65**, 1182 (1996).

[198] A. Dobry et J. Riera, Phys. Rev. B **56**, R2912 (1997).

[199] J. Zang, S. Chakravarty et A. R. Bishop, Phys. Rev. B **55**, R14 705 (1997).

[200] G. S. Uhrig, F. Schönfeld, J.-P. Boucher et M. Horvatić, "Soliton lattices in the incommensurate spin-Peierls phase: local distorsions and magnetizations", prépublication cond-mat/9902272 (1999).

[201] O. Golinelli, T. Jolicœur et R. Lacaze, Phys. Rev. B **45**, 9798 (1992).

[202] A. Dobry et D. Ibaceta, Phys. Rev. B **58**, 3124 (1998).

[203] S. Inagaki et H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan **52**, 3620 (1983).

[204] M. Haigwara, K. Katsumata, I. Affleck, B. I. Halperin et J.-P. Renard, Phys. Rev. Lett. **65**, 3181 (1990).

[205] T. Kennedy, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5737 (1990).

[206] M. Mostovoy, D. Khomskii et J. Knoester, Phys. Rev. B **58**, 8190 (1998).

[207] M. Laukamp, G. B. Martins, C. Gazza, A. L. Malvezzi, E. Dagotto, P. Hansen, A. C. López et J. Riera, Phys. Rev. B **57**, 10 755 (1998).

[208] G. B. Martins, E. Dagotto et J. Riera, Phys. Rev. B **54**, 16 032 (1996).

[209] P. Hansen, D. Augier, J. Riera et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **59**, xxxx (1999).

[210] G. B. Martins, M. Laukamp, J. Riera et E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **78**, 3563 (1997).

[211] E. Sørensen et I. Affleck, Phys. Rev. B **51**, 16 115 (1995).

[212] A. Dobry, P. Hansen, J. Riera, D. Augier et D. Poilblanc, "Antiferromagnetism in doped anisotropic two-dimensional spin-Peierls systems", prépublication cond-mat/9901286 (1999).

[213] S. Eggert et I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **75**, 934 (1995).

[214] R. J. Jiménez Riobóo, M. Garciá-Hernández, J. E. Lorenzo et L.-P. Regnault, Phys. Rev. B **58**, 8574 (1998).

Publications

Ce travail de doctorat a donné lieu aux publications (ou soumissions) suivantes :

1. D. Augier, D. Poilblanc, S. Haas, E. Delia et E. Dagotto, "Dynamical properties of the spin-Peierls compound α'-NaV_2O_5", Phys. Rev. B **56**, R5732 (1997).

2. D. Augier et D. Poilblanc, "Dynamical properties of low-dimensional $CuGeO_3$ and NaV_2O_5 spin-Peierls systems", Eur. Phys. J. B **1**, 19 (1998).

3. D. Smirnov, P. Millet, J. Leotin, D. Poilblanc, J. Riera, D. Augier et P. Hansen, "Spin-Peierls transition in α'-NaV_2O_5 by infrared reflectivity", Phys. Rev. B **57**, R11 035 (1998).

4. D. Augier, D. Poilblanc, E. Sørensen et I. Affleck, "Dynamical effects of phonons on soliton binding in spin-Peierls systems", Phys. Rev. B **58**, 9110 (1998).

5. E. Sørensen, I. Affleck, D. Augier et D. Poilblanc, "Soliton approach to spin-Peierls antiferromagnets: Large scale numerical results", Phys. Rev. B **58**, R14 701 (1998).

6. D. Augier, D. Poilblanc, E. Sørensen et I. Affleck, "Dynamical effects of phonons on soliton binding in quasi one-dimensional spin-Peierls systems", Physica B **259-261**, 1015 (1999).

7. P. Hansen, D. Augier, J. Riera et D. Poilblanc, "Study of impurities in spin-Peierls systems including lattice relaxation", Phys. Rev. B **59**, xxxx (1999).

8. D. Augier, P. Hansen, D. Poilblanc, J. Riera et E. Sørensen, "Interaction between impurities and solitons in quasi-one-dimensional spin-Peierls systems", soumis à Eur. Phys. J. B, prépublication cond-mat/9807265.

9. E. Sørensen, I. Affleck, D. Augier et D. Poilblanc, "Soliton bound states in dimerized spin systems", à paraître dans *Density Matrix Renormalization* (I. Peschel, K. Hallberg et X. Wang, éds.), Springer Lecture Notes (1999).

10. D. Augier, E. Sørensen, J. Riera et D. Poilblanc, "Investigation of soliton bound states in the Raman spectrum of spin-Peierls chains", Phys. Rev. B (en presse, 1999).

11. A. Dobry, P. Hansen, J. Riera, D. Augier et D. Poilblanc, "Antiferromagnetism in doped anisotropic two-dimensional spin-Peierls systems", soumis à Phys. Rev. B, prépublication cond-mat/9901286.