



HAL
open science

Diffusion quantique et conductivité dans les systèmes apériodiques

François Triozon

► **To cite this version:**

François Triozon. Diffusion quantique et conductivité dans les systèmes apériodiques. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00002292

HAL Id: tel-00002292

<https://theses.hal.science/tel-00002292>

Submitted on 20 Jan 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

François Triozon

pour obtenir le grade de

Docteur de

l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Spécialité : Physique

**DIFFUSION QUANTIQUE ET CONDUCTIVITÉ DANS
LES
SYSTÈMES APÉRIODIQUES**

Soutenue le 14 juin 2002 devant la Commission d'Examen :

Président : J. Chevrier

Examineurs : X. Blase
F. Ducastelle Rapporteur
E. Kats
D. Mayou
G. Montambaux Rapporteur

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Études des Propriétés
Électroniques des Solides - CNRS - Grenoble

Table des matières

Introduction générale	5
I Conductivité et diffusion quantique	9
I.A Introduction	9
I.B Conductivité d'un modèle d'électrons indépendants à $T = 0$	10
I.B.1 Modèles de hamiltoniens et états électroniques	10
I.B.2 Définition de la conductivité	10
I.B.3 Cas d'un cristal faiblement désordonné: approche de Bloch-Boltzmann	11
I.B.4 Cas général: formule de Kubo-Greenwood	13
I.C Lien entre conductivité et diffusion quantique	15
I.C.1 Etalement quadratique et fonction d'autocorrélation de la vitesse	15
I.C.2 Expression de la conductivité σ_{DC}	16
I.C.3 Cas d'un système diffusif: formule d'Einstein	17
I.C.4 Prise en compte des collisions inélastiques	18
I.D Localisation dans les systèmes désordonnés	19
I.D.1 Modèle d'Anderson des systèmes désordonnés	19
I.D.2 Etats étendus et états localisés	19
I.D.3 Théorie d'échelle de la localisation	21
I.D.4 Lien avec la diffusion quantique	22
I.E Transport anormal dans les systèmes quasipériodiques	24
I.E.1 Diffusion quantique anormale dans les quasicristaux?	24
I.E.2 Loi de Drude généralisée pour σ_{DC}	24
I.E.3 Loi de Drude généralisée pour $\sigma(\omega)$	25
I.F Conclusion	27
II Méthodes numériques	31
II.A Introduction	31
II.B La méthode de récursion	33
II.B.1 La demi-chaîne de récursion	33
II.B.2 Evolution sur la demi-chaîne	34

II.B.3	Calcul de la densité d'états locale	35
II.C	Approximations polynomiales d'opérateurs: évolution et filtrage en énergie	38
II.C.1	Introduction et notations	38
II.C.1.a	Restriction aux méthodes polynomiales	38
II.C.1.b	Précision et coût numérique	39
II.C.1.c	Cas de l'opérateur d'évolution: efficacité numérique et stabilité	40
II.C.2	Algorithme général: développement d'un opérateur $f(\hat{H})$ sur des polynômes orthogonaux	41
II.C.2.a	Développement sur une base de polynômes orthogonaux	41
II.C.2.b	Algorithme général	42
II.C.3	Approximation de $f(\hat{H})$ par développement sur les polynômes de Chebyshev	44
II.C.3.a	Développement sur les polynômes de Chebyshev de première espèce	44
II.C.3.b	Convergence du développement de l'opérateur d'évolution	44
II.C.3.c	Efficacité et stabilité numérique pour l'opérateur d'évolution	45
II.C.4	Approximation de $f(\hat{H})$ par un polynôme optimisé: méthode de récursion	47
II.C.5	Efficacité comparée des méthodes polynomiales pour résoudre l'ESDT	48
II.C.5.a	Méthodes du second ordre: Runge-Kutta et SOD	48
II.C.5.b	Méthodes d'ordre élevé: Chebyshev et récursion	48
II.C.5.c	Comparaison par un test numérique	48
II.C.6	Filtrage en énergie	51
II.C.7	Résumé des méthodes choisies pour l'évolution et le filtrage	52
II.D	Diffusion quantique résolue en énergie	52
II.D.1	Moyenne d'un opérateur sur une fenêtre d'énergie	52
II.D.2	Cas de l'étalement quadratique moyen: comment évaluer efficacement la trace?	54
II.D.3	Utilisation de conditions aux limites périodiques	55
II.D.4	Description de la méthode numérique	56
II.E	Applications	58
II.E.1	Modèles d'Anderson 2D et 3D	58
II.E.2	Réseau carré 2D avec flux magnétiques aléatoires	60
II.E.3	Oscillations Aharonov-Bohm dans un nanotube de carbone, en présence de désordre	61
II.F	Conclusion	63

III Transport électronique dans les quasicristaux	67
III.A Introduction	67
III.B Les quasicristaux : structure et propriétés électroniques	68
III.B.1 Découverte des quasicristaux	68
III.B.2 Construction et propriétés de la chaîne de Fibonacci	69
III.B.2.a Méthode de coupe et projection	69
III.B.2.b Figure de diffraction	71
III.B.2.c Auto-similarité et isomorphisme local	72
III.B.2.d Propriétés spectrales	73
III.B.2.e Etats critiques et diffusion anormale	74
III.B.2.f Lien entre la diffusion quantique et la nature du spectre	75
III.B.3 Transport électronique dans les quasicristaux	77
III.C Propriétés électroniques des pavages de Rauzy généralisés	78
III.C.1 Introduction	78
III.C.2 Géométrie des pavages de Rauzy généralisés	79
III.C.3 Modèle de liaisons fortes	81
III.C.4 Propriétés électroniques des pavages de Rauzy généralisés 2D	82
III.C.4.a Mise en garde importante	82
III.C.4.b Dynamique d'états initialement localisés	82
III.C.4.c Dynamique d'états filtrés en énergie	87
III.C.4.d Etats étendus en bord de bande	89
III.C.5 Propriétés électroniques des pavages de Rauzy généralisés 3D	90
III.C.5.a Dynamique d'états initialement localisés	91
III.C.5.b Dynamique d'états filtrés en énergie	92
III.C.5.c Etats étendus en bord de bande	93
III.D Rôle du désordre statique dans le modèle de Fibonacci 3D	95
III.D.1 Introduction	95
III.D.2 Modèle et méthode numérique	96
III.D.3 Régime de potentiel quasipériodique faible	96
III.D.4 Régime de potentiel quasipériodique fort	98
III.E Conclusion	100
IV Transport électronique dans les nanotubes de carbone	105
IV.A Introduction	105
IV.B Les nanotubes de carbone monofeuillets	106
IV.B.1 Graphite, graphène et nanotubes	106
IV.B.2 Structure et propriétés électroniques du graphène	106
IV.B.3 Géométrie des nanotubes monofeuillets	109
IV.B.4 Conséquences de la géométrie sur les propriétés électroniques	111
IV.C Les nanotubes de carbone multifeuillets	116
IV.C.1 Structure des nanotubes multifeuillets	116

IV.C.2 Incommensurabilité dans les nanotubes multifeuillets	116
IV.D Etude du transport électronique dans les nanotubes multifeuillets . . .	117
IV.D.1 Cadre de l'étude	117
IV.D.1.a Modèle de liaisons fortes	117
IV.D.1.b Propagation de paquets d'ondes et conductance	118
IV.D.2 Propagation non balistique dans les multifeuillets incommensurables	119
IV.D.2.a Systèmes étudiés	119
IV.D.2.b Transfert du paquet d'ondes sur les feuillets internes	120
IV.D.2.c Diffusivité le long de l'axe du tube	120
IV.D.3 Oscillations de la magnétoconductance	123
IV.D.3.a Effet Aharonov-Bohm et motivation de cette étude	123
IV.D.3.b Oscillations de la magnétoconductance d'un cylindre désordonné	124
IV.D.3.c Oscillations de la magnétoconductance d'un feuillet isolé désordonné.	125
IV.D.3.d Oscillations de la magnétoconductance d'un nanotube multifeuillet incommensurable, <i>en l'absence de désordre</i>	127
IV.E Conclusion	129
Conclusion générale	133
A Développement des opérateurs d'évolution et de filtrage sur les polynômes de Chebyshev	135
A.A Opérateur d'évolution	135
A.A.1 Convergence	135
A.A.2 Rapidité de la convergence	136
A.B Opérateur de filtrage gaussien	137
A.B.1 Convergence	137
A.B.2 Rapidité de la convergence	138
A.C Conclusion	139
B Calcul de l'évolution par la méthode de récursion	141
B.A Choix d'un polynôme optimisé : équivalence avec la récursion	141
B.B Cas de l'opérateur d'évolution : la récursion est-elle plus efficace que Chebyshev?	141
B.C Problème d'instabilité numérique pour l'opérateur d'évolution	142
C Calcul de l'évolution par les méthodes du second ordre : Runge-Kutta et SOD	145

Introduction générale

Peu après la découverte de la mécanique quantique, les physiciens ont commencé à appliquer cette théorie aux électrons dans les solides. Ils se sont d'abord intéressés aux cristaux comportant peu de défauts structuraux, dans lesquels les électrons sont soumis, en première approximation, à un potentiel ayant la même périodicité de translation que le cristal. Grâce au théorème de Bloch, on peut alors classer les états électroniques selon une structure de bandes, ce qui a permis d'expliquer le caractère isolant ou métallique de nombreux cristaux, selon qu'il existe ou non une bande interdite d'énergie au niveau de Fermi. Cela a aussi conduit à une première approche du transport électronique, grâce à l'approximation semi-classique : le théorème de Bloch permet de considérer les électrons comme des paquets d'ondes ayant un comportement analogue à celui de particules classiques libres et qui subissent des collisions sur les défauts structuraux du cristal. Par exemple, dans les métaux, on est ramené à un modèle analogue au modèle classique de Drude pour la conductivité. Malgré tous ces progrès, la théorie des électrons dans les cristaux est loin d'être achevée et il est souvent nécessaire de prendre en compte les interactions électron-électron et électron-phonon ce qui pose, encore aujourd'hui, d'énormes problèmes.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au transport électronique dans des matériaux qui, contrairement aux cristaux discutés ci-dessus, n'ont pas de périodicité de translation. Nous n'avons pas pris en compte les interactions électron-électron et électron-phonon, c'est à dire que nous nous sommes limités à des modèles d'électrons indépendants à température nulle. Même dans cette approximation, l'étude du transport présente de grandes difficultés dont beaucoup ne sont pas encore résolues. On est en effet amené à étudier la propagation des fonctions d'ondes électroniques dans un potentiel non périodique, problème qui n'est généralement pas soluble mathématiquement. Nous nous sommes donc concentrés sur ce problème de propagation, à l'aide de méthodes numériques mises au point spécialement pour ce type d'étude.

L'apériodicité d'un matériau peut être due par exemple à la présence de défauts structuraux. Lorsqu'il y a peu de défauts dans un cristal, les paquets d'ondes électroniques peuvent être, entre deux collisions sur des défauts, considérés comme des particules classiques. Mais ce n'est plus le cas lorsque la densité de défauts augmente : la nature

ondulatoire de l'électron se manifeste sur des distances de propagation supérieures à la distance entre défauts. Ces effets, appelés *effets d'interférences quantiques*, ralentissent la propagation et peuvent même la stopper totalement si le désordre est très fort. La possibilité d'avoir un confinement des électrons dû au désordre a été démontrée par Anderson en 1958. Depuis, la théorie du transport dans les systèmes désordonnés s'est beaucoup développée et a permis d'expliquer de nombreux phénomènes.

Il existe aussi des matériaux possédant une apériodicité intrinsèque, qui n'est pas due à des défauts structuraux. C'est le type de matériaux que nous avons étudié durant cette thèse. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux quasicristaux, qui présentent un ordre à longue distance particulier, appelé ordre quasipériodique. Depuis la découverte des quasicristaux en 1984, les théoriciens se sont beaucoup intéressés au problème de la propagation d'un électron dans des modèles quasipériodiques simples. Ils ont mis en évidence des lois de propagation dites anormales, qui peuvent expliquer qualitativement les propriétés de transport observées dans les quasicristaux. Mais les modèles qui ont été considérés sont très éloignés des quasicristaux réels et sont, pour la plupart, à 1 ou 2 dimensions. Dans cette thèse, nous avons tenté de nous rapprocher un peu plus de la réalité en étudiant numériquement la propagation électronique dans des modèles quasipériodiques à 2 et 3 dimensions. Après les quasicristaux, nous avons également étudié un autre type de matériaux, les nanotubes de carbone, dont les propriétés de transport suscitent actuellement un grand intérêt. Certains nanotubes possèdent une apériodicité intrinsèque qui pourrait avoir des effets sur le transport électronique, effets que nous avons tenté de mettre en évidence.

Le but de cette thèse est donc d'étudier l'effet des interférences quantiques sur le transport, dans divers matériaux apériodiques. Une condition nécessaire pour que ces effets jouent un rôle est que la température soit suffisamment basse. Plus précisément, le temps de collision inélastique (avec les phonons) doit être supérieur au temps nécessaire aux interférences pour influencer la propagation électronique. Au-delà du temps de collision inélastique, il y a une perte de cohérence de phase et les interférences disparaissent. Cette thèse porte donc sur le transport à l'échelle *mésoscopique* : nous nous intéressons à la propagation cohérente de l'électron à des échelles de longueur supérieures, voire très supérieures, à l'échelle atomique, mais inférieures à la longueur de cohérence de phase. Ces échelles de longueur dépendent beaucoup du système considéré, et il en est de même pour la température au-delà de laquelle les effets mésoscopiques disparaissent. Certains systèmes peuvent présenter des effets mésoscopiques au-delà de la température ambiante.

Dans le chapitre I, nous introduisons les notions et le formalisme utilisés dans la suite de la thèse. Le but est de pouvoir calculer la conductivité d'un système dans l'approximation des électrons indépendants, à température nulle. A basse fréquence,

cette conductivité peut s'exprimer en fonction d'une grandeur appelée *étalement quadratique moyen*, liée à la propagation des paquets d'ondes. Deux exemples nous permettent d'illustrer le lien entre conductivité et étalement quadratique : les systèmes désordonnés et les systèmes quasipériodiques.

En plus d'être intuitive, cette expression de la conductivité à basse fréquence offre un avantage important : l'étalement quadratique est une grandeur calculable numériquement dans des systèmes de taille relativement grande, par des méthodes dites d'espace réel. Il est ainsi possible d'étudier, avec un ordinateur de bureau et en quelques heures ou quelques jours de calcul, des modèles de liaisons fortes de 10^6 orbitales environ. Les méthodes de diagonalisation exacte, qui consistent à calculer tous les états propres et énergies propres du modèle, donneraient plus d'informations comme par exemple la conductivité à toute fréquence. Mais elles sont limitées à des systèmes de 10^4 orbitales environ, souvent trop petits pour voir apparaître des effets d'interférences quantiques importants. Les méthodes d'espace réel utilisées dans cette thèse sont présentées dans le chapitre II. Nous avons apporté des améliorations importantes, en particulier dans la manière de calculer efficacement l'étalement quadratique d'états filtrés en énergie.

Ce formalisme et ces méthodes numériques sont appliqués, dans les deux autres chapitres, à divers matériaux. Le chapitre III est consacré aux quasicristaux, qui ont initialement motivé ce travail de thèse. Nous étudions des modèles quasipériodiques 2D et 3D et mettons en évidence des lois de diffusion quantique anormale, ce qui n'avait jamais été fait auparavant dans le cas 3D. L'autre nouveauté est l'étude d'états filtrés en énergie, qui nous permet de voir comment la diffusion quantique des paquets d'ondes dépend de la position du niveau de Fermi.

Dans le chapitre IV, nous étudions la diffusion quantique dans des nanotubes de carbone multifeuillets. Une question qui n'a pas encore été résolue expérimentalement est de savoir si le transport est balistique, diffusif ou autre. Une expérience de magnéto-transport tendrait à montrer que le transport est diffusif. Mais le couplage entre les feuillets, ainsi que la possible incommensurabilité entre eux, rend l'étude théorique compliquée. Là aussi, nous avons utilisé les méthodes d'espace réel pour calculer la propagation, en présence ou non d'un désordre statique et d'un champ magnétique.

Chapitre I

Conductivité et diffusion quantique

I.A Introduction

Ce chapitre présente les notions et le formalisme qui nous seront nécessaires, dans la suite de la thèse, pour étudier le transport électronique.

Tous les modèles de solides considérés dans cette thèse sont des modèles d'électrons indépendants, à température nulle. Dans le cas le plus simple d'un métal périodique faiblement désordonné, l'approche semi-classique de Bloch-Boltzmann permet de calculer la conductivité. Mais dans le cas général, une approche purement quantique est nécessaire : la formule de Kubo-Greenwood permet d'exprimer de manière exacte la conductivité du système, à fréquence nulle ou non-nulle, en fonction des propriétés de ses états électroniques. Tout cela est présenté dans la partie I.B.

Dans la partie I.C, nous montrons une relation bien connue, et exacte, entre la conductivité à fréquence nulle σ_{DC} et la diffusion quantique des états au cours du temps. Cette diffusion quantique est mesurée par l'*étalement quadratique moyen* des états, grandeur à laquelle on s'intéressera dans tout le reste de la thèse.

Pour illustrer l'importance de la notion d'étalement quadratique moyen, nous présentons deux situations physiques où le calcul de cette grandeur pourrait s'avérer très fructueux : la localisation d'Anderson dans les systèmes désordonnés (partie I.D) et le transport anormal dans les quasicristaux (partie I.E).

I.B Conductivité d'un modèle d'électrons indépendants à $T = 0$

I.B.1 Modèles de hamiltoniens et états électroniques

Dans toute cette thèse, les solides sont modélisés dans l'approximation des électrons indépendants, et à température nulle. Cela consiste à supposer que tous les électrons contribuant au transport, c'est à dire les électrons assez proches du niveau de Fermi, sont soumis à un même potentiel statique créé par les noyaux atomiques et par les autres électrons du système. Un tel modèle peut être continu. Il est alors décrit par un hamiltonien monoélectronique de la forme :

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (\text{I.1})$$

où \mathbf{P} est l'opérateur impulsion et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel statique. Mais par la suite, nous considérerons surtout des modèles de liaisons fortes, qui sont discrétisés spatialement et se prêtent donc mieux à une étude numérique du transport. Le hamiltonien est alors de la forme :

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{\langle i,j \rangle} s_{ij} |j\rangle\langle i|, \quad (\text{I.2})$$

où $|i\rangle$ désigne l'orbitale localisée sur le site i , ε_i est l'énergie sur le site i et s_{ij} est l'intégrale de saut du site i au site j .

Dans tous les cas, les états propres de \hat{H} sont les états que peuvent occuper les électrons du système. Ces électrons sont indépendants mais satisfont tout de même à la statistique de Fermi-Dirac. A température nulle, les états d'énergie inférieure au niveau de Fermi E_F sont occupés et les états d'énergie supérieure à E_F sont vides. Notons qu'ici, et dans toute la suite de la thèse, les électrons sont décrits comme des particules sans spin. Le seul effet du spin sera d'introduire un facteur 2 de dégénérescence dans l'expression de la conductivité.

I.B.2 Définition de la conductivité

La conductivité $\sigma(\omega)$ d'un solide est sa fonction de réponse à un champ électrique dans le régime de réponse linéaire, c'est à dire pour un champ suffisamment petit. Elle relie la densité de courant macroscopique \mathbf{j} au champ électrique macroscopique \mathbf{E} , somme du champ extérieur et du champ créé par le solide lui-même. On suppose ici que la longueur d'onde du champ électrique est grande par rapport à l'échelle des processus électroniques qui déterminent la conductivité. Cette hypothèse est généralement valable pour des radiations allant jusqu'à la lumière visible et les ultra-violets proches. Les

variations spatiales du champ ne jouent alors aucun rôle et on ne les prend pas en compte dans les calculs. Pour un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω , on a :

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (\text{I.3})$$

où $\mathbf{j}(\omega)$ et $\mathbf{E}(\omega)$ désignent les amplitudes complexes. σ est un tenseur et n'est pas forcément isotrope. Dans la suite, on ne considérera que la conductivité dans une direction, par exemple σ_{xx} , que l'on notera σ pour alléger l'écriture. On a donc :

$$j_x(\omega) = \sigma(\omega)E_x(\omega). \quad (\text{I.4})$$

La partie réelle de $\sigma(\omega)$ correspond à la dissipation par effet Joule. Quand $\omega \rightarrow 0$, $\sigma(\omega)$ tend vers la conductivité en champ statique σ_{DC} qui est réelle, donc totalement dissipative.

I.B.3 Cas d'un cristal faiblement désordonné : approche de Bloch-Boltzmann

L'approche de Bloch-Boltzmann est basée sur la description semi-classique des électrons d'un cristal soumis à un champ électrique ou magnétique [1]. Les électrons sont modélisés par des paquets d'ondes de Bloch. Un paquet d'ondes construit dans la bande n autour du vecteur d'ondes \mathbf{k} a une vitesse de groupe :

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n, \quad (\text{I.5})$$

où $E_n(\mathbf{k})$ est la relation de dispersion de la bande n . Ces paquets d'ondes se comportent comme des particules classiques s'ils sont soumis à un champ vérifiant certaines conditions [1]. Tout d'abord, l'échelle de variation spatiale du champ doit être grande par rapport à l'extension spatiale des paquets d'ondes, qui est elle-même toujours grande par rapport à la maille du cristal. De plus, l'amplitude et la fréquence du champ doivent être assez petites pour que l'on puisse négliger les transitions interbandes, qui n'ont pas d'analogue classique.

Dans cette approximation semi-classique, l'effet d'un petit champ électrique est de modifier le vecteur d'ondes moyen \mathbf{k} de chaque paquet d'ondes, comme s'il s'agissait d'une particule classique de charge $-e$ et d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$. La vitesse de groupe $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ des paquets d'ondes est donc elle aussi modifiée. A l'équilibre, sans champ, la distribution (taux d'occupation) des états (n, \mathbf{k}) du système est telle que le courant électrique est nul. Dans le cas d'un métal (cristal dont la dernière bande est partiellement remplie), le champ électrique modifie la distribution des états et fait apparaître un courant. Ce courant est limité par les collisions que subissent les paquets d'ondes et qui sont de deux

types : collisions élastiques avec les défauts structuraux du cristal et, à température non-nulle, collisions inélastiques avec les phonons.

La manière la plus simple de traiter les collisions dans un métal est l'approximation du temps de relaxation. On suppose que les collisions ont pour seul effet de relaxer la distribution des états (n, \mathbf{k}) vers la distribution d'équilibre, en un temps caractéristique τ appelé temps de relaxation. En présence d'un champ électrique statique, un régime permanent est atteint. On peut calculer la fonction de distribution correspondante, puis en déduire le courant et la conductivité σ_{DC} . Dans un métal 3D isotrope, on trouve :

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{3} e^2 n(E_F) v_F^2 \tau, \quad (\text{I.6})$$

où $n(E_F)$ est la densité d'états par unité de volume au niveau de Fermi, et v_F est la vitesse de Fermi. Le temps de relaxation τ est généralement de l'ordre du temps moyen entre deux collisions. On retrouve donc la loi de Drude : σ_{DC} est proportionnel au temps de collision.

L'approche de Bloch-Boltzmann est une amélioration de l'approximation du temps de relaxation. Elle traite de manière plus précise les collisions en tenant compte des probabilités par unité de temps, $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, pour qu'un état \mathbf{k} subisse, sous l'effet d'une collision, une transition vers un état \mathbf{k}' . La fonction de distribution des états en présence d'un champ est alors calculée à partir de ces probabilités. La principale hypothèse du calcul est que les collisions successives subies par un paquet d'ondes sont indépendantes et que les paquets d'ondes peuvent être modélisés de manière semi-classique entre deux collisions. Prenons l'exemple des métaux faiblement désordonnés à basse température, pour lesquels cette approche s'applique avec succès [1]. La principale source de collisions provient alors des collisions élastiques avec les défauts structuraux du cristal. Ces défauts sont modélisés par un potentiel qui perturbe le hamiltonien périodique du cristal parfait. Les probabilités de transition $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, dues à ce petit potentiel, sont alors calculées au premier ordre de perturbation. Dans le cas d'un métal isotrope, on est ramené à l'approximation du temps de relaxation qui se trouve ainsi justifiée [1]. De plus, cette approche nous donne la valeur du temps de relaxation τ , en fonction des probabilités $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.

Une remarque s'impose ici. Comme les collisions élastiques conservent l'énergie, elles ne peuvent pas dissiper l'énergie gagnée par les électrons sous l'effet du champ. La dissipation est due aux processus inélastiques tels que les collisions avec les phonons et le couplage avec un thermostat. Mais à basse température, c'est le potentiel statique qui détermine la valeur de la conductivité ou, en d'autres termes, qui détermine le rythme avec lequel le système absorbe l'énergie fournie par le champ électrique. Les processus inélastiques par lesquels cette énergie est ensuite dissipée (effet Joule) interviennent à une échelle de temps plus longue et n'influencent pas la conductivité. Cette hypothèse

est importante car elle s'applique, au moins à $T = 0$, à tous les systèmes et elle est à la base de la formule de Kubo-Greenwood, utilisée dans toute cette thèse.

L'approche de Bloch-Boltzmann appliquée aux métaux à basse température nous a permis de voir un premier exemple de conductivité déterminée par le potentiel statique subi par les électrons. Mais cette approximation semi-classique basée sur les paquets d'ondes de Bloch n'est pas toujours valable. Dans le cas d'un cristal désordonné, elle s'applique si le libre parcours moyen élastique l_e est grand par rapport à la longueur d'onde de Fermi λ_F . Lorsque l_e est trop petit, la nature ondulatoire des électrons se manifeste sur des échelles plus grandes que l_e et il se produit des phénomènes de localisation faible ou forte (voir partie I.D). Dans le cas d'un système intrinsèquement aperiodique, par exemple un quasicristal, la notion d'état de Bloch n'existe plus et il est nécessaire là aussi d'utiliser une approche plus générale que l'approche semi-classique.

I.B.4 Cas général : formule de Kubo-Greenwood

La formule de Kubo-Greenwood est une expression exacte de la conductivité d'un système à $T = 0$, dans l'approximation des électrons indépendants [2]. Cette approche, contrairement à celle de Bloch-Boltzmann, prend totalement en compte la nature ondulatoire des électrons¹. La conductivité est obtenue par la théorie de la réponse linéaire, qui permet d'exprimer la réponse d'un système à une petite perturbation, en fonction des propriétés de ce système à l'équilibre, c'est à dire sans perturbation.

Nous donnons ici les principales étapes d'une démonstration assez simple, due à Mott, de la formule de Kubo-Greenwood [3]. La méthode de Mott consiste à calculer la puissance moyenne absorbée par le système lorsqu'il est soumis à un champ électrique sinusoïdal. Le champ électrique est considéré comme une petite perturbation du hamiltonien qui provoque des transitions entre états électroniques. Les probabilités de transitions sont calculées au premier ordre de perturbation et l'on en déduit l'énergie gagnée par unité de temps par le système. Comme dans l'approche de Bloch-Boltzmann ci-dessus, on ne se préoccupe pas de savoir comment cette énergie est dissipée car, là encore, la conductivité est déterminée par le potentiel statique, et non pas par les processus inélastiques qui dissipent l'énergie.

On suppose qu'il y a dans tout le système un champ électrique macroscopique de pulsation ω , d'amplitude E_0 et orienté suivant l'axe (Ox) :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \mathbf{u}_x. \quad (\text{I.7})$$

1. Les interférences quantiques sont donc totalement prises en compte, avec une longueur de cohérence de phase infinie puisqu'il n'y a pas de collisions inélastiques à $T = 0$. Et les éventuelles transitions interbandes sont aussi prises en compte.

Dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), on a $\mathbf{E} = -\partial \mathbf{A} / \partial t$, d'où le potentiel vecteur :

$$\mathbf{A}(t) = -\frac{E_0}{2i\omega} \left(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t} \right) \mathbf{u}_x. \quad (\text{I.8})$$

On en déduit, au premier ordre en E_0 , la perturbation du hamiltonien \hat{H} :

$$\delta \hat{H}(t) = \frac{2e\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A}(t)}{2m} = e\hat{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{A}(t) = -\frac{eE_0}{2i\omega} \left(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t} \right) \hat{V}_x, \quad (\text{I.9})$$

où \hat{V}_x est l'opérateur vitesse dans la direction x . $\delta \hat{H}(t)$ provoque des transitions entre états propres du hamiltonien non perturbé \hat{H} . Au premier ordre, la probabilité de transition d'un état propre $|n\rangle$ à l'instant 0 vers un état propre $|m\rangle$ à l'instant t est :

$$p_{nm}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau e^{i(E_m - E_n)\tau/\hbar} \langle m | \delta \hat{H}(\tau) | n \rangle \right|^2. \quad (\text{I.10})$$

En remplaçant $\delta \hat{H}(\tau)$ par son expression (I.9), on montre qu'aux temps longs, la probabilité de transition par unité de temps devient :

$$\frac{p_{nm}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eE_0}{2\omega} \right)^2 |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \left[\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \right]. \quad (\text{I.11})$$

On a donc deux types de transitions, correspondant respectivement à une perte ou à un gain d'énergie $\hbar\omega$. Pour calculer la puissance totale \mathcal{P} absorbée par le système, on somme la contribution de toutes les transitions possibles, en tenant compte des taux d'occupation des états de départ et d'arrivée, donnés par la fonction de distribution de Fermi-Dirac f . On ajoute aussi un facteur 2 dû à la dégénérescence de spin.

$$\mathcal{P} = \frac{\pi e^2 E_0^2}{\hbar\omega^2} \left[-\hbar\omega \sum_{n,m} f(E_n)(1 - f(E_m)) |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \hbar\omega \sum_{n,m} f(E_n)(1 - f(E_m)) |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \right]. \quad (\text{I.12})$$

Après une permutation d'indices dans la première somme, on obtient :

$$\mathcal{P} = \pi e^2 \hbar E_0^2 \sum_{n,m} \frac{f(E_n) - f(E_m)}{\hbar\omega} |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega). \quad (\text{I.13})$$

La partie réelle de la conductivité $\sigma(\omega)$ est obtenue en divisant cette puissance par le volume V du système et par la valeur moyenne $E_0^2/2$ de $\mathbf{E}^2(t)$. On obtient finalement la formule de Kubo-Greenwood :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar}{V} \sum_{n,m} \frac{f(E_n) - f(E_m)}{\hbar\omega} |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega). \quad (\text{I.14})$$

Une écriture souvent plus pratique de cette formule est obtenue en insérant $\int_{-\infty}^{+\infty} dE \delta(E - E_n)$ dans la somme. Après quelques manipulations, on obtient :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \sum_{n,m} |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E + \hbar\omega - E_m) \delta(E - E_n). \quad (\text{I.15})$$

La somme sur n et m s'exprime alors comme la trace d'un opérateur :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \text{Tr}[\hat{V}_x \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_x \delta(E + \hbar\omega - \hat{H})]. \quad (\text{I.16})$$

I.C Lien entre conductivité et diffusion quantique

I.C.1 Étalement quadratique et fonction d'autocorrélation de la vitesse

Nous définissons ici des grandeurs liées à la diffusion quantique des électrons et qui permettent d'exprimer différemment la conductivité (I.16). On utilise les mêmes notations que dans la référence [4]. Tout d'abord, la moyenne d'un opérateur \hat{A} quelconque sur les états d'énergie E est définie par :

$$\langle \hat{A} \rangle_E = \frac{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H}) \hat{A}]}{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]}. \quad (\text{I.17})$$

On définit alors l'étalement quadratique moyen dans la direction x des états d'énergie E , entre les instants 0 et t :

$$\Delta X^2(E, t) = \langle (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^2 \rangle_E, \quad (\text{I.18})$$

où $\hat{X}(t)$ est l'opérateur position dans la représentation de Heisenberg. On définit aussi la fonction d'autocorrélation de la vitesse de ces mêmes états, toujours entre 0 et t :

$$C(E, t) = \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x(0) + \hat{V}_x(0) \hat{V}_x(t) \rangle_E. \quad (\text{I.19})$$

Il y a une relation simple entre $\Delta X^2(E, t)$ et $C(E, t)$. Pour l'obtenir, on dérive $\Delta X^2(E, t)$ par rapport au temps :

$$\frac{d}{dt} \Delta X^2(E, t) = \langle \hat{V}_x(t) (\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) + (\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) \hat{V}_x(t) \rangle_E. \quad (\text{I.20})$$

Avant de calculer sa dérivée seconde, nous utilisons l'invariance par translation dans le temps qui nous permet de réécrire (I.20) sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \Delta X^2(E, t) = \langle \hat{V}_x(0) (\hat{X}(0) - \hat{X}(-t)) + (\hat{X}(0) - \hat{X}(-t)) \hat{V}_x(0) \rangle_E. \quad (\text{I.21})$$

La dérivée seconde est donc :

$$\frac{d^2}{dt^2} \Delta X^2(E, t) = \langle \hat{V}_x(0) \hat{V}_x(-t) + \hat{V}_x(-t) \hat{V}_x(0) \rangle_E. \quad (\text{I.22})$$

En utilisant encore l'invariance par translation dans le temps, on obtient finalement :

$$\frac{d^2}{dt^2} \Delta X^2(E, t) = C(E, t). \quad (\text{I.23})$$

Notons que $C(E, 0)$ est la moyenne, à l'énergie E , du carré de la vitesse. D'après (I.23), on a, aux temps courts :

$$\Delta X^2(E, t) \simeq C(E, 0) \times t^2, \quad (\text{I.24})$$

ce qui correspond à une propagation balistique. Aux temps plus longs, la propagation est influencée par le désordre ou l'apériodicité du système et elle ne sera généralement pas balistique.

Une autre grandeur qui nous sera utile par la suite est la diffusivité dépendant du temps :

$$D(E, t) = \frac{\Delta X^2(E, t)}{t}. \quad (\text{I.25})$$

Dans la cas particulier d'une propagation diffusive, cette diffusivité tend vers une constante $D(E)$, qui est le coefficient de diffusion : $\Delta X^2(E, t) \simeq D(E) \times t$.

I.C.2 Expression de la conductivité σ_{DC}

Partant de la formule de Kubo-Greenwood (I.16), on peut exprimer $\Re e \sigma(\omega)$ en fonction des grandeurs définies ci-dessus. La relation est exacte pour σ_{DC} seulement. Mais pour $\sigma(\omega)$, D. Mayou a récemment obtenu une relation valable dans certaines hypothèses et que nous verrons dans la partie I.E [4].

La trace apparaissant dans la formule de Kubo-Greenwood (I.16) est transformée en utilisant la relation :

$$\delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E + \hbar\omega - \hat{H})t/\hbar}. \quad (\text{I.26})$$

Après quelques manipulations, la formule de Kubo-Greenwood devient :

$$\Re e \sigma(\omega) = \frac{e^2}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} Tr[\hat{V}_x \delta(E - \hat{H}) e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{V}_x e^{-i\hat{H}t/\hbar}], \quad (\text{I.27})$$

où l'on voit apparaître l'opérateur vitesse $\hat{V}_x(t)$ dans la représentation de Heisenberg :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{e^2}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} Tr[\hat{V}_x(0)\delta(E - \hat{H})\hat{V}_x(t)]. \quad (\text{I.28})$$

On obtient finalement :

$$\Re \sigma(\omega) = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} n(E) \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x(0) \rangle_E, \quad (\text{I.29})$$

où $n(E)$ est la densité d'états par unité de volume :

$$n(E) = \frac{1}{V} Tr[\delta(E - \hat{H})]. \quad (\text{I.30})$$

σ_{DC} est la limite quand $\omega \rightarrow 0$ de la formule (I.29). On remarque d'abord qu'à température nulle,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} = \delta(E - E_F), \quad (\text{I.31})$$

où E_F est l'énergie de Fermi. D'où :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x(0) \rangle_{E_F}, \quad (\text{I.32})$$

qui s'écrit, après changement de variable dans l'intégrale de $-\infty$ à 0 :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) \int_0^{\infty} dt C(E_F, t). \quad (\text{I.33})$$

En utilisant les relations

$$C(E_F, t) = \frac{d^2}{dt^2} \Delta X^2(E_F, t) \quad \text{et} \quad \left. \frac{d}{dt} \Delta X^2(E_F, t) \right|_{t=0} = 0, \quad (\text{I.34})$$

on peut aussi exprimer σ_{DC} en fonction de l'étalement quadratique :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \Delta X^2(E_F, t). \quad (\text{I.35})$$

On voit donc que la conductivité σ_{DC} est simplement reliée à la densité d'états et à la propagation des états à l'énergie de Fermi.

I.C.3 Cas d'un système diffusif : formule d'Einstein

Supposons que les électrons aient une propagation diffusive à partir d'un certain temps, c'est à dire un étalement quadratique proportionnel au temps :

$$\Delta X^2(E_F, t) = D(E_F)t, \quad (\text{I.36})$$

où $D(E_F)$ est appelé coefficient de diffusion. A partir de (I.35), on retrouve alors la formule d'Einstein pour la conductivité :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) D(E_F). \quad (\text{I.37})$$

Dans un métal faiblement désordonné, on peut montrer que $\Delta X^2(E_F, t)$ a un comportement balistique jusqu'à un temps de l'ordre du temps de collision élastique τ_e . L'évolution de la diffusivité est alors :

$$\frac{\Delta X^2(E_F, t)}{t} = v_x^2 t, \quad (\text{I.38})$$

où v_x^2 est la moyenne de \hat{V}_x^2 sur les états au niveau de Fermi². Au-delà de τ_e , la propagation devient diffusive et la diffusivité (I.25) n'augmente plus. Sa limite $D(E_F)$ vaut donc $v_x^2 \tau_e$, et on retrouve le résultat (I.6) obtenu par l'approche de Bloch-Boltzmann :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) v_x^2 \tau_e. \quad (\text{I.39})$$

I.C.4 Prise en compte des collisions inélastiques

Même si la formule de Kubo-Greenwood (I.35) n'est valable, en toute rigueur, que pour des électrons dans un potentiel statique, elle permet, dans de nombreux cas, de prévoir qualitativement l'effet des collisions inélastiques. Ces collisions existent à température non-nulle et sont dues aux phonons ou aux autres électrons. Elles peuvent souvent être modélisées par un temps de relaxation τ_i au-delà duquel il n'y a plus de cohérence de phase, donc plus d'interférences quantiques, et où la propagation des électrons devient classique et diffusive. Notons que cette approximation du temps de relaxation n'est pas toujours valable. En particulier, elle ne décrit pas le transport par sauts à portée variable dans les systèmes désordonnés où les électrons sont fortement localisés. Mais elle semble raisonnable dans les systèmes qui restent métalliques malgré les interférences quantiques, comme les métaux faiblement désordonnés ou les quasicristaux non-isolants à $T = 0$.

Dans cette approximation, l'effet des collisions inélastiques sur la propagation est le suivant. Soient $\Delta X_0^2(E_F, t)$ et $C_0(E_F, t)$, l'étalement quadratique et la fonction d'autocorrélation de la vitesse dans le potentiel statique ($T = 0$). Les collisions inélastiques entraînent une relaxation exponentielle de $C_0(E_F, t)$,

$$C(E_F, t) = C_0(E_F, t) e^{-t/\tau_i}, \quad (\text{I.40})$$

et, de manière équivalente, une propagation diffusive au-delà d'un temps de l'ordre de τ_i :

$$\frac{\Delta X^2(E_F, t)}{t} \simeq \frac{\Delta X_0^2(E_F, \tau_i)}{\tau_i} = D_0(\tau_i). \quad (\text{I.41})$$

2. Pour un système isotrope de dimension d , $v_x^2 = v_F^2/d$.

La conductivité (I.35) devient alors :

$$\sigma_{DC} \simeq e^2 n(E_F) D_0(\tau_i). \quad (\text{I.42})$$

La variation de σ_{DC} avec τ_i dépend donc de la loi de propagation $\Delta X_0^2(E_F, t)$ dans le potentiel statique. Cette relation sera appliquée par la suite aux quasicristaux et aux nanotubes de carbone.

I.D Localisation dans les systèmes désordonnés

I.D.1 Modèle d'Anderson des systèmes désordonnés

Le modèle d'Anderson est un modèle de liaisons fortes qui permet de décrire des systèmes dans lesquels les électrons sont soumis à un potentiel désordonné, c'est à dire un potentiel qui varie de manière aléatoire dans l'espace. En 1958, Anderson a montré qu'en présence d'un potentiel désordonné suffisamment fort, les états électroniques ne pouvaient pas se propager et étaient localisés spatialement [5]. La théorie de la localisation dans les systèmes désordonnés s'est ensuite beaucoup développée et a permis d'expliquer, entre autres, les transitions métal-isolant observées dans certains semi-conducteurs dopés. Les différents aspects de la théorie de la localisation sont traités en détail dans les articles de revue [6] et [7]. Dans cette partie I.D, nous nous contentons d'en rappeler quelques résultats importants, en prenant comme exemple le modèle d'Anderson.

Ce modèle de liaisons fortes peut être défini à une ou plusieurs dimensions. Il s'agit d'un réseau « cubique » avec un couplage constant entre plus proches voisins, et des énergies de sites aléatoires qui modélisent le désordre. Le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{\langle i,j \rangle} s |j\rangle \langle i|, \quad (\text{I.43})$$

où s est l'intégrale de saut entre plus proches voisins, et les ε_i sont les énergies de sites. Dans le modèle que nous considérerons dans cette thèse, les énergies de sites sont réparties uniformément dans un intervalle $[-V_d/2, V_d/2]$. Le paramètre V_d mesure la force du potentiel désordonné.

I.D.2 Etats étendus et états localisés

Dans un cristal parfait, le théorème de Bloch permet de montrer que les états électroniques sont étendus et qu'ils se propagent de manière balistique. Dans le cas d'un système 3D, ces états restent étendus en présence d'un faible désordre mais leur propagation devient diffusive : ceci est à la base de la théorie de Bloch-Boltzmann pour

la conduction dans les métaux. Mais ce n'est plus valable dans un système fortement désordonné. Anderson a montré qu'en présence d'un désordre suffisamment fort, tous les états électroniques devenaient localisés spatialement et avaient par conséquent une propagation bornée [5]. Ces états propres ont un poids important dans une région limitée de l'espace et décroissent exponentiellement en dehors de cette région sur une longueur caractéristique ξ appelée *longueur de localisation*. Plus ξ est petite, plus l'état est localisé. L'existence de ces états localisés peut s'expliquer physiquement en termes de puits de potentiel desquels les électrons ne peuvent pas sortir. Le caractère étendu ou localisé des états dépend de 3 paramètres : la dimension d du modèle, la force V_d du désordre et l'énergie.

En 1D, les états sont tous localisés, quelle que soit la force du désordre. La longueur de localisation diminue lorsque le désordre augmente ou lorsque l'énergie de l'état est plus proche du bord de bande.

Il en est de même en 2D, du moins pour le modèle de désordre diagonal (I.43). Mais à désordre égal, les états sont moins localisés qu'en 1D.

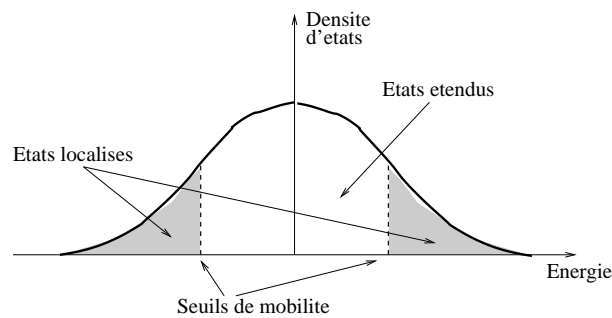


FIG. I.1 – Schéma de la densité d'états et des seuils de mobilité dans un système désordonné 3D.

En 3D, il y a deux situations différentes selon que le désordre V_d est inférieur ou supérieur à la valeur critique $V_c \simeq 16.3$. Si $V_d < V_c$, il y a coexistence d'états localisés et étendus. Ces deux types d'états sont séparés dans le spectre par des seuils de mobilité : les états de bords de bande sont localisés, et les états de centre de bande sont étendus (figure I.1). La longueur de localisation décroît quand on se rapproche du bord de bande, et elle diverge quand on se rapproche du seuil de mobilité. Quand V_d augmente, les seuils de mobilité se rapprochent du centre de bande et l'atteignent pour $V_d = V_c$. Au-delà, tous les états sont localisés. La notion de seuil de mobilité a été introduite par Mott et a permis de comprendre les transitions métal-isolant observées dans certains semi-conducteurs dopés désordonnés [8] : par changement de la concentration du dopant, le niveau de Fermi peut franchir le seuil de mobilité, d'où la transition.

I.D.3 Théorie d'échelle de la localisation

La théorie d'échelle de la localisation [9] a permis de mieux comprendre le rôle de la dimension d du système. On s'intéresse à la conductance $G(L)$ d'un système désordonné « cubique » de longueur L , donc de taille L^d . La question est de savoir comment la conductance varie si l'on augmente un peu la taille du système. L'hypothèse de la théorie d'échelle est que cette variation dépend d'un seul paramètre, la conductance du système de taille L^d . Cette hypothèse est fondée en particulier sur les travaux de Thouless [10] et de Wegner [11]. Thouless a défini la conductance sans dimension,

$$g = \frac{\hbar}{e^2} G, \quad (\text{I.44})$$

et a remarqué que ce paramètre était relié à la manière dont les états propres du système de taille L^d seraient couplés à des systèmes voisins accolés. La théorie d'échelle n'est pas démontrée rigoureusement, mais elle a été vérifiée dans certains cas par des études numériques [7].

Dans cette théorie d'échelle, la variation de la conductance g avec la longueur L du système ne dépend donc que de g . Tout est décrit par une seule fonction $\beta(g)$, définie par :

$$\beta(g) = \frac{d \ln g}{d \ln L}. \quad (\text{I.45})$$

La forme de cette fonction dépend de la dimension du système. L'allure de $\beta(g)$ est représentée sur la figure I.2 pour $d = 1, 2$ et 3 . Pour déterminer l'allure de $\beta(g)$, Abrahams et al. [9] ont supposé qu'elle était continue et croissante, et ils se sont basés sur les comportements asymptotiques suivants :

- Si le système est faiblement désordonné, l'approximation de Bloch-Boltzmann est bonne et les lois d'addition des résistances s'appliquent lorsque l'on accole plusieurs systèmes de longueur L pour en former un plus grand. La conductance varie donc comme L^{d-2} , et on a $\beta(g) \simeq d - 2$.
- Lorsque le désordre est un peu plus fort, cette approximation n'est plus valable. Il y a des effets d'interférences quantiques qui rendent la propagation moins rapide et diminuent la conductance par rapport à celle de Bloch-Boltzmann : ce sont les corrections de *localisation faible*. Ces corrections sont calculables de manière perturbative à partir de la formule de Kubo-Greenwood (I.14) [12], et elles vérifient l'hypothèse de la théorie d'échelle.
- Dans le cas inverse d'un système fortement désordonné, les états sont exponentiellement localisés et les lois d'addition des résistances ne s'appliquent plus du tout. g décroît exponentiellement avec la taille du système :

$$g \sim \exp(-L/\xi), \quad (\text{I.46})$$

où ξ est la longueur de localisation. Donc $\beta(g) \sim \ln g$.

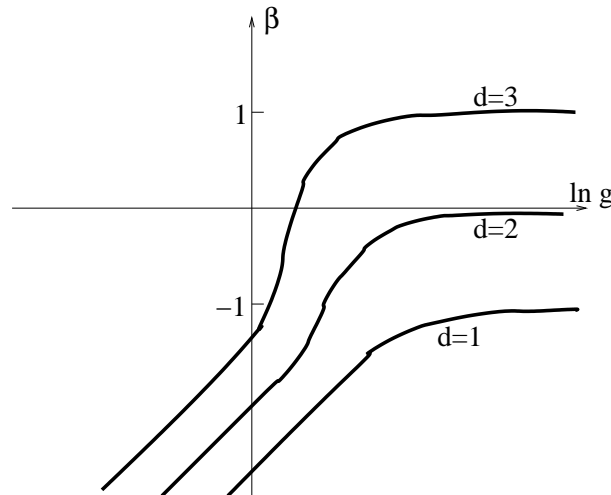


FIG. I.2 – Allure de la fonction $\beta(g)$ pour différentes dimensions (d’après [9]).

On peut alors déduire beaucoup de choses de la figure I.2. En dimension 1 et 2, $\beta(g) < 0$. Donc g tend vers 0 quand L augmente, ce qui signifie que tous les états sont localisés, quelle que soit la force du désordre. En dimension 3, $\beta(g)$ change de signe pour une valeur critique $g_c \simeq 1$, c’est à dire une conductance G_c de l’ordre de e^2/\hbar . Si $g > g_c$ pour un système fini alors, en augmentant la taille du système, on tend vers un système métallique avec des états étendus et un comportement ohmique. Si $g < g_c$, on tend au contraire vers un système isolant avec des états localisés.

La grande limitation de la théorie d’échelle est le problème des fluctuations universelles de conductance. Pour des échantillons macroscopiquement identiques, la conductance fluctue d’un échantillon à l’autre avec des écarts de l’ordre de e^2/\hbar , car elle dépend de la configuration du désordre. La théorie d’échelle ne peut donc être valable qu’en moyenne sur un grand nombre d’échantillons. D’après les études numériques existantes [7, 13], il semble que ce soit la moyenne logarithmique $\langle \ln g \rangle$ qui vérifie le mieux cette théorie.

I.D.4 Lien avec la diffusion quantique

Tous ces phénomènes d’interférences quantiques et de localisation sont pris en compte dans la formule de Kubo-Greenwood. L’expression (I.35) de σ_{DC} en fonction de l’étalement quadratique $\Delta X^2(t)$ montre bien le lien entre localisation des états et conductivité :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \Delta X^2(E_F, t). \quad (\text{I.47})$$

Dans le cas d’un système désordonné où les états proches du niveau de Fermi sont

étendus, la propagation est diffusive et σ_{DC} est finie. Les éventuels effets de localisation faible, dus aux interférences quantiques, sont contenus dans l'évolution de $\Delta X^2(t)$. Donc si l'on parvient à calculer numériquement $\Delta X^2(t)$, on aura accès aux corrections de localisation faible.

Dans le cas d'un système où les états proches du niveau de Fermi sont localisés, l'étalement reste borné :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta X^2(t) \simeq \xi^2, \quad (\text{I.48})$$

où ξ est la longueur de localisation. D'après (I.47), $\sigma_{DC} = 0$. Là aussi, le calcul de $\Delta X^2(t)$ nous permettrait d'estimer la longueur de localisation ξ .

On voit donc l'intérêt de pouvoir calculer $\Delta X^2(t)$ dans les systèmes désordonnés. Cela permettrait de tester, par une nouvelle approche, certains résultats de la théorie de la localisation qui ne sont pas totalement prouvés. Il est même envisageable de tester l'hypothèse de scaling. En effet, la conductance G d'un système de taille L^d peut être estimée, dans certaines hypothèses, à l'aide de la formule de Kubo-Greenwood (I.47). On considère l'étalement quadratique $\Delta X^2(t)$ dans un système de longueur supérieure à L , voire infinie, et on note $\tau(L)$ le temps au bout duquel $\Delta X^2(t) = L^2$. $\tau(L)$ est donc le temps que met un électron pour traverser un échantillon de longueur L . On utilise aussi la relation entre la conductance et la conductivité d'un « cube » en dimension d : $G = \sigma L^{d-2}$. D'où :

$$G \simeq e^2 n(E_F) \frac{L^2}{\tau(L)} \times L^{d-2} = e^2 n(E_F) \frac{L^d}{\tau(L)} = e^2 n(E_F) \frac{[\Delta X^2(\tau(L))]^{d/2}}{\tau(L)}. \quad (\text{I.49})$$

Il est donc possible que la grandeur $L^d/\tau(L)$ vérifie l'hypothèse de scaling dans un certain domaine de paramètres. Un cas marginal mais intéressant est celui du seuil de mobilité en 3D. On a alors $\beta(g) = 0$, c'est à dire g indépendante de L . Donc, d'après (I.49), $[\Delta X^2(\tau(L))]^{d/2}/\tau(L)$ est constante et, comme $d = 3$, on a la loi de propagation :

$$\Delta X^2(t) \propto t^{2/3}. \quad (\text{I.50})$$

Cette loi sera vérifiée numériquement dans le chapitre II. Il s'agit d'une diffusion dite anormale, car différente d'une diffusion classique $\Delta X^2(t) \propto t$. D'autres approches montrent que les états propres au seuil de mobilité sont des états dits critiques, dont l'enveloppe décroît en loi de puissance. De tels états critiques existent aussi dans les modèles quasipériodiques et ont souvent des lois de diffusion anormale.

I.E Transport anormal dans les systèmes quasipériodiques

I.E.1 Diffusion quantique anormale dans les quasicristaux ?

Les quasicristaux seront présentés plus en détail dans le chapitre III. Ces matériaux ne sont pas périodiques, mais présentent un ordre à longue distance appelé ordre quasipériodique. Le théorème de Bloch ne s'applique donc pas. La plupart des quasicristaux sont conducteurs, mais ils ont des propriétés de transport très différentes de celles des métaux cristallins. La conductivité σ_{DC} de quasicristaux tels que AlCuFe est beaucoup plus petite que celle des métaux, et elle augmente avec la température et avec la densité de défauts structuraux, à l'inverse des métaux.

Pour tenter de comprendre le transport dans les quasicristaux, les théoriciens se sont intéressés aux propriétés électroniques de modèles quasipériodiques simples. Ce sont généralement des modèles de liaisons fortes 1D ou 2D comme la chaîne de Fibonacci ou le pavage de Penrose. De tels modèles sont décrits en détail dans le chapitre III. Les études sur les systèmes 1D ont mis en évidence une diffusion dite anormale des électrons. Après une courte phase balistique, l'étalement quadratique moyen évolue en loi de puissance sous-balistique :

$$\Delta X^2(t) = At^{2\beta}. \quad (\text{I.51})$$

A est une constante. β est inférieur à 1 et dépend du modèle et de la force du potentiel quasipériodique. $\beta = 1$ correspond à une propagation balistique (cristal parfait). $\beta = 1/2$ correspond à une propagation diffusive (comme dans un métal faiblement désordonné). Dans un modèle quasipériodique, β est généralement différent de $1/2$: la diffusion est donc anormale par rapport à une diffusion classique.

Il n'est pas certain que de telles lois de diffusion anormale existent dans les quasicristaux réels. Mais nous allons voir que l'hypothèse d'une propagation sous-diffusive ($\beta < 1/2$) permet d'expliquer qualitativement les propriétés de transport particulières de ces matériaux.

I.E.2 Loi de Drude généralisée pour σ_{DC}

On suppose que dans le quasicristal parfait, on a une diffusion anormale de la forme (I.51). On peut calculer approximativement la conductivité dans le quasicristal réel par une approche analogue à celle du temps de relaxation dans les cristaux. Dans le quasicristal réel, il y a des collisions élastiques sur les défauts structuraux, et, à $T \neq 0$, des collisions inélastiques avec les phonons. On modélise l'ensemble de ces collisions par un temps de relaxation τ au-delà duquel la propagation est diffusive. La seule différence

par rapport aux cristaux est qu'entre deux collisions, la propagation est anormale au lieu d'être balistique.

Pour calculer la conductivité, on utilise la formule d'Einstein (I.37),

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) D(E_F), \quad (\text{I.52})$$

et l'on calcule le coefficient de diffusion $D(E_F)$ par le même raisonnement que dans la partie I.C.4. Aux temps courts, la diffusivité varie selon la loi de propagation anormale :

$$D_0(E_F, t) = \frac{\Delta X_0^2(E_F, t)}{t} \simeq A t^{2\beta-1}. \quad (\text{I.53})$$

Puis à partir de $t \simeq \tau$, la propagation est diffusivo et la diffusivité $D(E_F, t)$ reste presque égale à sa valeur au temps τ . D'où sa limite à $t \rightarrow \infty$:

$$D(E_F) \simeq A \tau^{2\beta-1}. \quad (\text{I.54})$$

On obtient la loi de Drude généralisée pour la conductivité σ_{DC} [14, 15] :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) A \tau^{2\beta-1}. \quad (\text{I.55})$$

Pour $\beta = 1$ (balistique), on retrouve évidemment la loi de Drude normale d'un cristal : $\sigma_{DC} \propto \tau$.

Cette loi de Drude généralisée explique qualitativement les résultats expérimentaux [16, 17], à condition de supposer une propagation sous-diffusive ($\beta < 1/2$). σ_{DC} augmente quand τ diminue, c'est à dire quand la température ou la densité de défauts structuraux augmente.

I.E.3 Loi de Drude généralisée pour $\sigma(\omega)$

Dans les mêmes hypothèses de diffusion anormale et de temps de relaxation τ , D. Mayou a récemment obtenu une expression de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de l'exposant de diffusion β et de τ [4]. Partant de la formule de Kubo-Greenwood (I.16), on obtient une relation analogue à (I.33), mais vraie seulement en moyenne sur un intervalle de niveaux de Fermi $\Delta E_F \gg \hbar\omega$:

$$\langle \Re \sigma(\omega) \rangle_{\Delta E_F} = \Re \left\langle e^2 n(E_F) \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C(E_F, t) \right\rangle_{\Delta E_F}, \quad (\text{I.56})$$

où $\langle \rangle_{\Delta E_F}$ désigne la moyenne d'une grandeur si l'on fait varier le niveau de Fermi du système dans un intervalle ΔE_F . Cette hypothèse de moyenne peut être gênante dans les quasicristaux, car les propriétés des états électroniques dépendent beaucoup de la

position du niveau de Fermi. Mais cette expression moyenne devrait quand même nous donner une bonne estimation de la variation de $\Re \sigma(\omega)$ avec l'exposant de diffusion β et le temps de relaxation τ . De plus, l'intégrale apparaissant dans (I.56) vérifie les relations de Kramers-Krönig et on peut donc supposer qu'elle nous donne aussi une bonne estimation de $\Im \sigma(\omega)$. On obtient :

$$\sigma(\omega) = e^2 n(E_F) \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C(E_F, t), \quad (\text{I.57})$$

où l'on a omis, pour alléger l'écriture, la moyenne sur ΔE_F .

Cette relation est ensuite appliquée à un système quasipériodique. La diffusion quantique dans le quasicristal parfait, à température nulle, est supposée anormale à partir d'un certain temps t_1 :

$$\Delta X_0^2(E_F, t) = At^{2\beta}. \quad (\text{I.58})$$

Le rôle des collisions est modélisé par une relaxation de la fonction d'autocorrélation de la vitesse :

$$C(E_F, t) = C_0(E_F, t) e^{-t/\tau}, \quad (\text{I.59})$$

où $C_0(E_F, t) = d^2 \Delta X_0^2(E_F, t)/dt^2$ est la fonction d'autocorrélation dans le quasicristal parfait. La conductivité (I.57) devient :

$$\sigma(\omega) = e^2 n(E_F) \int_0^\infty dt e^{(i\omega - 1/\tau)t} \frac{d^2 \Delta X_0^2}{dt^2}. \quad (\text{I.60})$$

En intégrant deux fois par parties et en utilisant l'expression (I.58) de ΔX_0^2 , on obtient :

$$\sigma(\omega) = e^2 n(E_F) (i\omega - 1/\tau)^2 \int_0^\infty dt e^{(i\omega - 1/\tau)t} At^{2\beta}. \quad (\text{I.61})$$

Mais comme ΔX_0^2 n'évolue en $t^{2\beta}$ qu'à partir de $t \simeq t_1$, cette expression de $\sigma(\omega)$ n'est valable que pour des fréquences $\omega < 1/t_1$. A plus haute fréquence, l'électron n'a pas le temps d'explorer le régime de diffusion anormale.

Après calcul de l'intégrale (I.61) dans le plan complexe, on obtient une expression simple de la conductivité :

$$\sigma(\omega) = e^2 n(E_F) A \Gamma(2\beta + 1) \left(\frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \right)^{2\beta-1}, \quad (\text{I.62})$$

où Γ est la fonction Gamma d'Euler, qui est d'ordre 1 pour $0 \leq \beta \leq 1$. Le terme important est le dernier (de la forme $z^{2\beta-1}$) car il donne la variation de $\sigma(\omega)$ avec ω et τ . Pour le calculer, il faut utiliser la même convention que lors de l'intégration dans le plan complexe : $z = \rho e^{i\theta}$ avec $\theta \in [-\pi, \pi]$ et $z^{2\beta-1} = \rho^{2\beta-1} e^{i\theta(2\beta-1)}$.

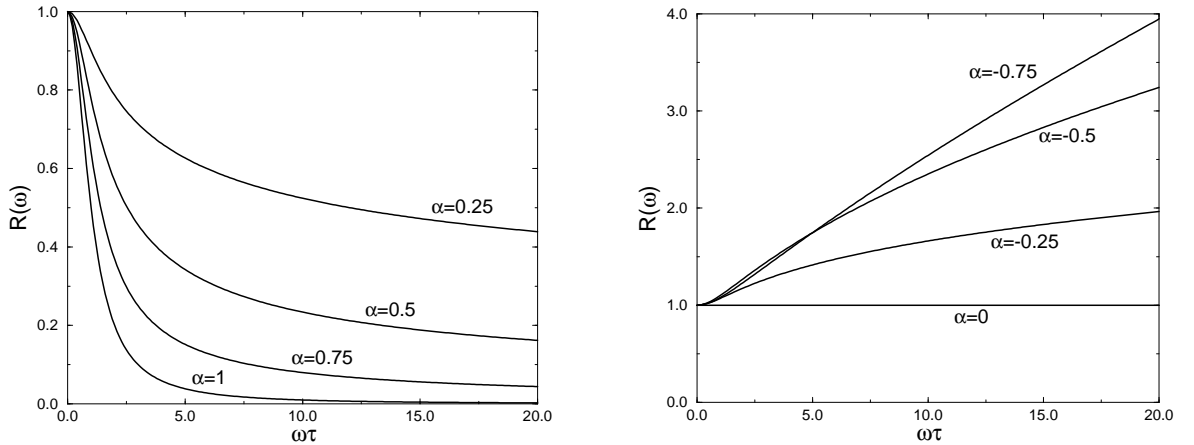


FIG. I.3 – Variations de $R(\omega) = \Re \sigma(\omega)/\sigma_{DC}$ en fonction de $\omega\tau$, pour différentes valeurs de l'exposant de diffusion β ($\alpha = 2\beta - 1$). $\beta > 1/2$ pour les courbes de gauche, et $\beta \leq 1/2$ pour les courbes de droite.

Pour $\beta = 1$, on retrouve la loi de Drude d'un cristal. La formule (I.62) généralise cette loi au cas $\beta \neq 1$. La figure I.3 représente la variation relative de $\Re \sigma(\omega)$ avec $\omega\tau$ pour différentes valeurs de β . Pour $\beta < 1/2$, le pic de Drude observé à basse fréquence dans les métaux est remplacé par un creux de conductivité. Ceci est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux [18, 19, 20].

I.F Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré le lien entre conductivité et diffusion quantique. La grandeur importante est l'étalement quadratique moyen $\Delta X^2(E_F, t)$. De l'évolution temporelle de cette grandeur, on peut déduire la conductivité σ_{DC} à température nulle, et aussi dans certains cas la conductivité optique $\sigma(\omega)$. Cette approche de la conductivité offre plusieurs avantages. Elle est générale et va donc nous permettre d'aborder le transport dans des systèmes apériodiques très variés. Elle est intuitive et, dans certains cas, on peut raisonner à partir de $\Delta X^2(E_F, t)$ pour prévoir le rôle du désordre ou des collisions inélastiques : la propagation devient diffusive au-delà du temps de collision. C'est ce raisonnement qui est à la base de la loi de Drude généralisée dans les quasicristaux. Le troisième avantage de cette approche est que $\Delta X^2(E_F, t)$ est une grandeur calculable numériquement dans des systèmes relativement grands et de géométrie quelconque. Dans le chapitre suivant, nous présentons une méthode numérique permettant de le faire.

Bibliographie

- [1] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College (1976).
- [2] R. Kubo, Journ. of the Phys. Soc. of Japan **12**, 570 (1957); D.A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. Lond. **71**, 585 (1958).
- [3] N.F. Mott, Adv. in Physics **16**, 49 (1967).
- [4] D. Mayou, Phys. Rev. Lett. **85**, 1290 (2000).
- [5] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [6] P.A. Lee et T.V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
- [7] B. Kramer et A. Mac Kinnon, Rep. Prog. Phys. **56** 1469 (1993).
- [8] N.F. Mott, J. Non-Cryst. Solids **1**, 1 (1968).
- [9] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello et T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. **42**, 673 (1979).
- [10] D.J. Thouless, Phys. Rep. **13**, 93 (1974).
- [11] F.J. Wegner, Z. Phys. B **25**, 327 (1976).
- [12] J.S. Langer et T. Neal, Phys. Rev. Lett. **16**, 984 (1966).
- [13] K. Slevin, P. Markos et T. Ohtsuki, Phys. Rev. Lett. **86**, 3594 (2001).
- [14] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein et P. Lanco, Phys. Rev. Lett. **70**, 3915 (1993).
- [15] E. Belin et D. Mayou, Phys. Ser. T **49**, 356 (1993).
- [16] C. Berger, dans *Lectures on quasicrystals*, Ed. F. Hippert et D. Gratias, Les Editions de Physique, Les Ulis (1994).
- [17] S.J. Poon, F.S. Pierce, Q. Guo et P. Volkov, dans *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, Ed. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapore, p. 408 (1995).
- [18] C.C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Altounian, A. Sahnoune et J.O. Ström-Olsen, Phys. Rev. Lett. **67**, 2694 (1991).
- [19] D.N. Basov, F.S. Pierce, P. Volkov, S.J. Poon et T. Timusk, Phys. Rev. Lett. **73**, 1865 (1994).
- [20] V. Demange, Thèse de Doctorat, Université de Nancy (2001).

Chapitre II

Méthodes numériques

II.A Introduction

Une partie importante de ce travail de thèse a été consacrée à la compréhension et à l'amélioration de méthodes numériques pour calculer la conductivité de Kubo-Greenwood, dans des modèles désordonnés ou apériodiques à 2 ou 3 dimensions. Nous nous sommes limités à des modèles de liaisons fortes. La méthode numérique que nous avons choisie et qui est présentée dans ce chapitre fait partie des méthodes dites d'*espace réel*, qui ont été, jusqu'à présent, très peu utilisées pour des études de transport électronique. Pourtant, comme nous le verrons par la suite, elles s'avèrent souvent meilleures que les méthodes de diagonalisation exacte, lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes désordonnés ou apériodiques. En effet, l'influence du désordre ou de l'apériodicité sur la propagation se manifeste souvent à des échelles de longueur trop grandes par rapport à la taille maximale des systèmes étudiables par diagonalisation exacte. Les méthodes d'espace réel permettent d'étudier des systèmes plus grands et d'accéder à ces échelles de longueur, même pour des modèles à 2 et 3 dimensions. Avec un ordinateur de bureau disposant de suffisamment de mémoire vive (au moins 256 Mo), on peut facilement traiter des systèmes contenant 1 million d'orbitales, alors que les diagonalisations exactes sont limitées, même avec de gros ordinateurs, à quelques dizaines de milliers d'orbitales. Et, bien que les méthodes d'espace réel donnent moins d'informations sur un système qu'une étude de diagonalisation exacte, elles permettent quand même de calculer la conductivité.

Il y a plusieurs manières de calculer la conductivité de Kubo-Greenwood par les méthodes d'espace réel. La première, utilisée par D. Mayou et S. Khanna, est d'évaluer directement la formule (I.16), ce qui donne $\sigma(\omega)$ à toute fréquence [2]. Mais nous avons vu dans le chapitre I que σ_{DC} , et dans certains cas $\sigma(\omega)$ à basse fréquence, pouvaient s'exprimer en fonction de l'étalement quadratique moyen $\Delta X^2(E_F, t)$ des paquets d'ondes proches du niveau de Fermi. De plus, S. Roche et D. Mayou ont

remarqué que l'évaluation de $\Delta X^2(E_F, t)$ demandait un temps de calcul beaucoup moins grand que l'évaluation de la formule (I.16) [3, 4]. Donc si l'on se limite à la conductivité à basse fréquence, il est préférable de chercher à calculer $\Delta X^2(E_F, t)$. C'est cette approche que nous avons choisie et que nous avons améliorée dans ce travail de thèse.

Le calcul de $\Delta X^2(E_F, t)$ nécessite d'abord de savoir calculer l'évolution d'un paquet d'ondes, en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps (ESDT). Nous nous sommes intéressés à la précision et à la rapidité des différentes méthodes. Parmi les méthodes connues, les plus efficaces sont celles dites de Chebyshev et de récursion (appelée aussi méthode de Lanczos) [5]. En nous plaçant dans le cadre plus général des méthodes polynomiales et en définissant un critère raisonnable de précision, nous avons pu comparer de manière rigoureuse toutes ces méthodes, à l'aide d'arguments analytiques [6]. Nous avons ainsi montré que la récursion est, en principe, la meilleure méthode, car elle s'adapte au paquet d'ondes considéré afin de minimiser l'erreur. Mais hélas, pour tous les cas considérés dans cette thèse, le gain en précision est négligeable par rapport à la méthode de Chebyshev, déjà utilisée dans [3, 4].

Malgré cela, la méthode de récursion nous est très utile, car elle permet de calculer la densité d'états des modèles de liaisons fortes. C'est pourquoi nous la présentons dans la partie II.B. Nous présentons ensuite, dans la partie II.C, la comparaison générale de toutes les méthodes polynomiales pour résoudre l'ESDT. Notre étude n'a pas apporté d'amélioration par rapport à la méthode de Chebyshev, mais nous avons établi des bornes exactes de l'erreur, qui nous permettent d'être sûrs de la fiabilité de nos simulations. Nous montrons aussi comment ces méthodes, par un algorithme tout à fait analogue, permettent de construire des états filtrés en énergie.

Le calcul de $\Delta X^2(E_F, t)$ pose aussi le problème du filtrage en énergie, nécessaire pour obtenir l'étalement quadratique des paquets d'ondes proches d'un niveau de Fermi E_F donné. Ceci est important car dans les systèmes désordonnés ou aperiodiques, les propriétés électroniques peuvent être très sensibles à une petite variation de E_F . Le filtrage peut être fait, par exemple, par la méthode de Chebyshev évoquée ci-dessus. Mais il faut ensuite obtenir une bonne moyenne de $\Delta X^2(t)$ sur la fenêtre d'énergie considérée, car il peut y avoir de grandes fluctuations d'un état à l'autre. Par rapport à la méthode utilisée dans [3, 4], nous avons apporté une amélioration importante dans la manière de calculer cette moyenne, ce qui nous fait gagner un facteur de l'ordre de 100 sur le coût numérique. Tout cela est présenté dans la partie II.D.

Enfin, dans la partie II.E, nous validons cette méthode numérique en la testant sur divers systèmes où les interférences quantiques jouent un rôle. Le lecteur ne souhaitant pas entrer dans le détail des méthodes numériques pourra se limiter à cette dernière partie, plus concrète.

II.B La méthode de récursion

II.B.1 La demi-chaîne de récursion

La méthode de récursion [1] est applicable à n'importe quel système décrit par un hamiltonien \hat{H} indépendant du temps. Quelle que soit la dimension du système de départ, l'étude d'un état normé $|\psi_0\rangle$ dans ce système est ramenée à un problème à une dimension. Pour cela on construit, à partir de $|\psi_0\rangle$, une base orthonormée ($|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$) dans laquelle le hamiltonien est tridiagonal. La base est obtenue récursivement, par la méthode de Gramm-Schmidt :

À l'étape 0, on calcule $\hat{H}|\psi_0\rangle$ et $a_0 = \langle\psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle$. $|\psi_1\rangle$ est obtenu en normalisant le vecteur $\hat{H}|\psi_0\rangle - a_0|\psi_0\rangle$, dont la norme est notée b_0 . $|\psi_1\rangle$ est orthogonal à $|\psi_0\rangle$ et vérifie :

$$\hat{H}|\psi_0\rangle = a_0|\psi_0\rangle + b_0|\psi_1\rangle. \quad (\text{II.1})$$

À l'étape 1, on calcule $\hat{H}|\psi_1\rangle$ et $a_1 = \langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle$. $|\psi_2\rangle$ est obtenu en normalisant le vecteur $\hat{H}|\psi_1\rangle - a_1|\psi_1\rangle - b_0|\psi_0\rangle$, dont la norme est notée b_1 . $|\psi_2\rangle$ est orthogonal à $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_1\rangle$, et il vérifie :

$$\hat{H}|\psi_1\rangle = a_1|\psi_1\rangle + b_0|\psi_0\rangle + b_1|\psi_2\rangle. \quad (\text{II.2})$$

L'étape n est parfaitement analogue à l'étape 1. On a :

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle + b_{n-1}|\psi_{n-1}\rangle + b_n|\psi_{n+1}\rangle. \quad (\text{II.3})$$

Dans la base ($|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$), le hamiltonien est donc représenté par une matrice tridiagonale,

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & & & & & & & & \\ & a_1 & b_1 & & & & & & & \\ & & a_2 & b_2 & & & & & & \\ & & & a_3 & b_3 & & & & & \\ & & & & b_3 & \cdot & \cdot & & & \\ & & & & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & & & & \cdot & \cdot \\ & & & & & & & & & \cdot \\ & & & & & & & & & \cdot \end{pmatrix}, \quad (\text{II.4})$$

et on est ainsi ramené à un modèle de liaisons fortes à une dimension représenté par la chaîne semi-infinie de la figure II.1. Les énergies de sites et les intégrales de saut sont données respectivement par les coefficients a_n et b_n , appelés aussi « coefficients de récursion ».

Le calcul des propriétés dynamiques et spectrales de l'état $|\psi_0\rangle$ est alors grandement facilité. En effet, la propagation de cet état dans le grand système est ramenée à la

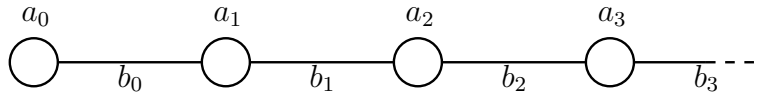


FIG. II.1 – La demi-chaîne de récursion.

propagation sur la demi-chaîne de récursion, en partant du premier site. En pratique, on effectue un nombre N de pas de récursion égal à quelques centaines tout au plus. On peut alors calculer la propagation de $|\psi_0\rangle$ jusqu'à un temps maximal T , temps que met la fonction d'onde pour atteindre le site N de la chaîne. On peut aussi calculer la densité d'états locale sur l'état $|\psi_0\rangle$ avec une résolution en énergie correspondante d'ordre \hbar/T .

L'étude numérique de cette chaîne de longueur $N + 1$ est très rapide, même par diagonalisation exacte, et l'étape la plus longue est la récursion. Le coût numérique de la récursion dépend de la complexité du système de départ et du nombre de pas de récursion. A chaque pas, on applique le hamiltonien \hat{H} à un état $|\psi_n\rangle$, tous deux étant exprimés dans la base de départ, et on effectue aussi quelques additions de vecteurs et multiplications par des scalaires. Le point important est que toutes ces opérations ont un coût numérique proportionnel à la taille \mathcal{N} du système (\mathcal{N} est le nombre d'orbitales, à ne pas confondre avec le nombre N de pas de récursion, beaucoup plus petit). Le coût numérique total est donc proportionnel à \mathcal{N} , tandis que les méthodes de diagonalisation exacte ont un coût numérique proportionnel à \mathcal{N}^3 ou à $\mathcal{N}^2 \ln \mathcal{N}$. La méthode de récursion est donc applicable à des systèmes beaucoup plus grands.

II.B.2 Evolution sur la demi-chaîne

Après avoir calculé les $N + 1$ premiers coefficients de récursion a_n et b_n ($0 \leq n \leq N$), on peut calculer l'évolution de l'état $|\psi_0\rangle$ sur les états de base $|\psi_n\rangle$ constituant la demi-chaîne de récursion, tronquée après le site N . Le paquet d'ondes $|\psi(t)\rangle$ est initialement localisé sur le premier site ($|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$), puis il s'étale sur la demi-chaîne. Le calcul est valable tant que le paquet d'ondes n'a pas de poids significatif sur le dernier site.

Pour une chaîne de quelques dizaines ou centaines de sites, la matrice tridiagonale H est facilement diagonalisée numériquement. A n'importe quel instant t on peut, par sommation sur ses états propres $|E_i\rangle$ d'énergies E_i , calculer l'amplitude de probabilité du paquet d'ondes sur chaque état $|\psi_n\rangle$ de la chaîne :

$$c_n(t) = \langle \psi_n | \psi(t) \rangle = \sum_{i=0}^N \langle \psi_n | E_i \rangle e^{-iE_i t / \hbar} \langle E_i | \psi_0 \rangle. \quad (\text{II.5})$$

Nous verrons dans l'annexe B que le poids sur le site N est négligeable tant que

$$t < T \simeq \frac{4\hbar N}{eW}, \quad (\text{II.6})$$

où $e = \exp(1)$ et W est la largeur totale du spectre.

Généralement, l'expression de $|\psi(t)\rangle$ dans la base de récursion ne nous suffit pas et il est nécessaire d'exprimer cet état dans la base d'orbitales du système physique étudié, de manière à connaître sa répartition spatiale. Pour cela, il faut sommer la série

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^N c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (\text{II.7})$$

en exprimant tous les vecteurs dans la base d'orbitales. Et comme on ne peut pas stocker simultanément en mémoire tous ces vecteurs qui ont jusqu'à un million de composantes chacun, on doit les sommer dans (II.7) au fur et à mesure qu'on les obtient par récursion. Nous verrons le détail de l'algorithme dans la partie II.C.2.b.

II.B.3 Calcul de la densité d'états locale

La densité d'états locale sur l'état $|\psi_0\rangle = |\psi(0)\rangle$, définie par :

$$n_\psi(E) = \langle \psi_0 | \delta(E - \hat{H}) | \psi_0 \rangle, \quad (\text{II.8})$$

est reliée, par transformée de Fourier, à l'évolution temporelle du coefficient $c_0(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle$ défini précédemment :

$$n_\psi(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \Re \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} c_0(t), \quad (\text{II.9})$$

relation que nous n'utiliserons pas, sauf pour nous rappeler le lien entre temps d'évolution et résolution en énergie. L'évolution de $c_0(t)$ n'est pas influencée par la troncature de la chaîne de récursion au moins jusqu'au temps $2T = 8\hbar N/eW$, temps minimal qu'il faut au paquet d'ondes $|\psi(t)\rangle$ pour faire l'aller-retour d'un bout à l'autre de la chaîne. Et la connaissance de l'évolution jusqu'à $t = 2T$ permet de calculer la transformée de Fourier (II.9) avec une résolution en énergie :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2T} = \frac{eW}{8N}. \quad (\text{II.10})$$

Plus précisément, si on convolue la densité d'états obtenue $n_\psi(E)$ par une lorentzienne de largeur ε égale à quelques ΔE , le résultat est indépendant de la manière dont la chaîne est tronquée ou prolongée après le site N . On obtient donc la densité d'états locale lissée, mais correcte, de l'état $|\psi_0\rangle$ sur la vraie chaîne de récursion.

Pour calculer la densité d'états convoluée, nous n'utilisons pas la transformée de Fourier, mais la méthode plus pratique de la fraction continue. La convolution de $n_\psi(E)$ par une lorentzienne de largeur ε peut s'écrire :

$$\tilde{n}_\psi(E) = -\frac{1}{\pi} \Im \langle \psi_0 | \frac{1}{E + i\varepsilon - \hat{H}} | \psi_0 \rangle = -\frac{1}{\pi} \Im G_0(z), \quad (\text{II.11})$$

avec

$$z = E + i\varepsilon \quad \text{et} \quad G_0(z) = \langle \psi_0 | \frac{1}{z - \hat{H}} | \psi_0 \rangle. \quad (\text{II.12})$$

En se plaçant dans la base de récursion, on voit que $G_0(z)$ est le premier coefficient diagonal de la matrice $(z - H)^{-1}$, où H est la matrice tridiagonale (II.4). Définissons $G_n(z)$, le premier coefficient diagonal de la matrice $(z - H_n)^{-1}$, où H_n est la matrice H privée de ses n premières lignes et colonnes :

$$H_n = \begin{pmatrix} a_n & b_n & & & \\ b_n & a_{n+1} & b_{n+1} & & \\ & b_{n+1} & a_{n+2} & b_{n+2} & \\ & & b_{n+2} & \cdot & \cdot \\ & & & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (\text{II.13})$$

On peut démontrer par l'algèbre linéaire que

$$G_0(z) = \frac{1}{z - a_0 - b_0^2 G_1(z)}, \quad (\text{II.14})$$

et en répétant ce raisonnement, on obtient un développement en fraction continue de $G_0(z)$:

$$G_0(z) = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_0^2}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{\dots}}}. \quad (\text{II.15})$$

Le problème est de terminer la fraction continue. Comme on l'a vu précédemment, du moment que la largeur de convolution ε est assez grande, le résultat $\tilde{n}_\psi(E)$ sera indépendant de la manière dont on prolonge la chaîne de récursion après le site N . On choisit ici le prolongement le plus simple, par une chaîne périodique avec des énergies de sites a_∞ et des intégrales de saut b_∞ . a_∞ et b_∞ sont choisis de manière à ce que le spectre de la chaîne périodique, $[a_\infty - 2b_\infty, a_\infty + 2b_\infty]$, contienne exactement tout le spectre de la portion de chaîne connue. Avec ce prolongement périodique à partir du site $N + 1$, on peut terminer la fraction continue (II.15) à l'étage $N + 1$, car $G_{N+1}(z)$ vérifie la relation

$$G_{N+1}(z) = \frac{1}{z - a_\infty - b_\infty G_{N+1}(z)}, \quad (\text{II.16})$$

qui conduit à une équation du second degré. $G_{N+1}(z)$ est la racine de partie imaginaire négative de cette équation (cette racine existe toujours et elle est unique). Après avoir

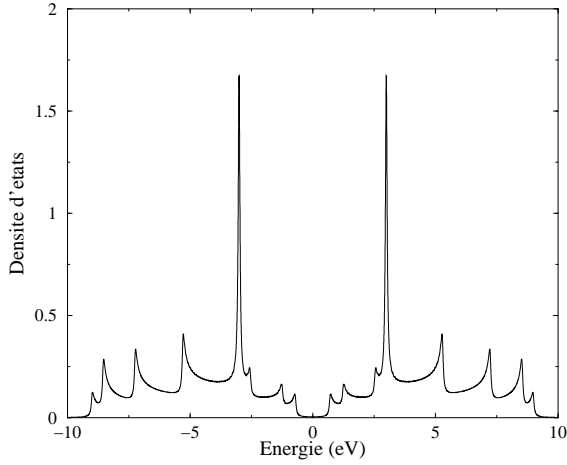


FIG. II.2 – Densité d'états du nanotube de carbone (8,0) calculée par la méthode de la fraction continue après $N = 300$ pas de récursion, avec une résolution $\varepsilon = eW/4N$.

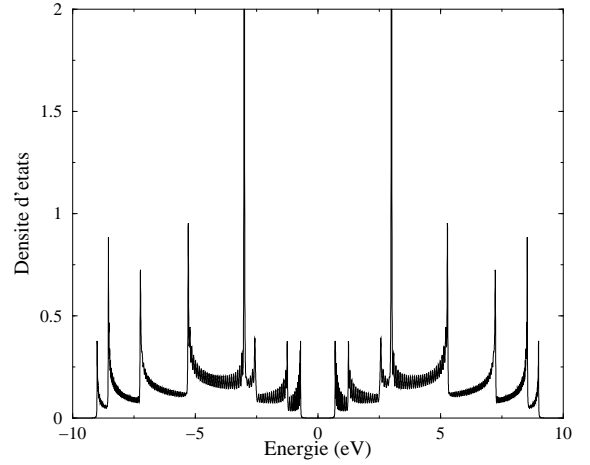


FIG. II.3 – Densité d'états du nanotube de carbone (8,0) calculée par la même méthode, mais avec une résolution trop fine $\varepsilon = eW/40N$.

calculé $G_{N+1}(z)$, il suffit de remonter la fraction continue (II.15) jusqu'à $G_0(z)$, puis d'en déduire $\tilde{n}_\psi(E)$.

Cette terminaison périodique de la fraction continue est bien adaptée aux systèmes à une seule bande d'énergie. Pour les systèmes dont le spectre comporte des bandes interdites, il existe des terminaisons plus élaborées qui donnent un résultat plus précis [7]. Mais comme expliqué ci-dessus, la terminaison la plus simple suffit à obtenir la densité d'états avec une résolution de quelques $\Delta E = eW/8N$, où W est la largeur totale du spectre et N la longueur de la chaîne de récursion effectivement calculée. Donc quelques centaines de pas de récursion suffisent à connaître la densité d'états locale avec une résolution plus fine que 1% de la largeur du spectre, ce qui nous suffira par la suite.

Pour illustrer cette méthode, nous avons choisi de calculer la densité d'états d'un nanotube de carbone de chiralité (8,0) dans un modèle de liaisons fortes. La densité d'états est aussi calculable analytiquement, ce qui nous a permis de vérifier le résultat. Ce modèle ainsi que la géométrie des nanotubes de carbone sont décrits dans le chapitre IV. Pour résumer, il s'agit d'un cristal à une dimension dont la maille élémentaire contient beaucoup d'atomes. Il y a donc beaucoup de singularités de van Hove dans la densité d'états électronique, correspondant aux points de dérivée nulle de chaque relation de dispersion. De plus, ce nanotube particulier comporte une bande interdite au milieu du spectre. Notre calcul est facilité par le fait que, tous les sites étant équivalents,

la densité d'états totale est égale à la densité d'états locale sur un seul site. Partant d'un état localisé sur un site, nous avons calculé les $N = 300$ premiers coefficients de récursion. Puis nous avons calculé la densité d'états, par la méthode de la fraction continue, avec deux valeurs différentes de la résolution ε . Sur la figure II.2, la résolution $\varepsilon = eW/4N$ est en rapport avec le nombre N de pas de récursion effectués et le résultat est correct : les singularités de van Hove sont lissées, mais elles apparaissent à la bonne place. Sur la figure II.3, la résolution $\varepsilon = eW/40N$ est trop ambitieuse par rapport à la taille de la chaîne de récursion, et il apparaît des petites oscillations en désaccord avec le résultat analytique.

II.C Approximations polynomiales d'opérateurs : évolution et filtrage en énergie

II.C.1 Introduction et notations

II.C.1.a Restriction aux méthodes polynomiales

Nous considérons comme toujours un système quantique décrit par un hamiltonien de liaisons fortes \hat{H} , dont le spectre est borné de largeur W . Dans cette partie, nous nous intéressons surtout à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (ESDT), c'est à dire au calcul numérique de l'opérateur d'évolution :

$$\hat{U}(T) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}T}{\hbar}\right). \quad (\text{II.17})$$

Mais les méthodes de calcul présentées ici pourront aussi être appliquées à l'opérateur de filtrage gaussien près d'un niveau de Fermi donné E_F :

$$\hat{G}(E_F, \Delta) = \exp\left(-\frac{(\hat{H} - E_F)^2}{\Delta^2}\right). \quad (\text{II.18})$$

Appliqué à un état, cet opérateur ne garde essentiellement que les composantes d'énergie proche de E_F à Δ près, et on obtient ainsi un état filtré en énergie.

Parmi les méthodes connues de résolution de l'ESDT, certaines nécessitent des conditions particulières sur le hamiltonien. Ainsi, les méthodes de diagonalisation exacte ne sont applicables qu'à des systèmes pas trop grands. Les méthodes de type Trotter ne sont quant à elles applicables qu'à une certaine classe de systèmes : le hamiltonien doit être séparable en deux parties \hat{H}_1 et \hat{H}_2 , telles que l'on puisse facilement passer, numériquement, de la base de diagonalisation de \hat{H}_1 à celle de \hat{H}_2 [5]. Or les systèmes apériodiques ou désordonnés que nous souhaitons étudier ne vérifient généralement pas ces hypothèses. Leur hamiltonien est trop grand et il est impossible

de le diagonaliser ou de le séparer en parties plus simples. La seule opération qui semble encore réalisable est l'itération de cet opérateur hamiltonien sur des états du système. Nous allons donc nous restreindre aux méthodes de résolution de l'ESDT qui ne nécessitent que des itérations de \hat{H} et qui sont par conséquent applicables à tout type de hamiltonien. Comme toutes ces méthodes se réduisent finalement à l'application de polynômes en \hat{H} , nous les appellerons par la suite « méthodes polynomiales ».

Parmi ces méthodes polynomiales, la méthode de Runge-Kutta du deuxième ordre et la méthode SOD (Second Order Differencing), ainsi que leurs versions améliorées [8], consistent à discrétiser le temps en pas δt très inférieurs à \hbar/W . L'opérateur d'évolution $\hat{U}(\delta t) = \exp(-i\hat{H}\delta t/\hbar)$ est approximé par un développement sur les premières puissances de \hat{H} . Puis on itère de nombreuses fois l'opérateur ainsi approximé sur l'état initial pour obtenir l'évolution de cet état. D'autres méthodes polynomiales permettent de calculer l'évolution pendant un temps T plus grand, en développant l'opérateur d'évolution à un ordre plus élevé. La méthode de récursion, vue précédemment et aussi appelée méthode de Lanczos, fait partie de ces méthodes d'ordre élevé [9, 10]. Il y a aussi la méthode dite de Chebyshev, qui a déjà été utilisée dans le contexte des quasicristaux [3, 4].

Dans la suite de la partie II.C, nous allons décrire et comparer toutes ces méthodes. Une comparaison par des tests numériques avait déjà été faite par Leforestier et al. [5]. Ici nous complétons leurs résultats par des arguments analytiques qui permettent de prévoir la précision de chacune des méthodes. Pour faciliter cette comparaison, nous remarquons d'abord que chacune de ces méthodes polynomiales peut être considérée comme une approximation de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(T)$ par un polynôme en \hat{H} de degré N à coefficients complexes :

$$\hat{U}(T) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}T}{\hbar}\right) \simeq R_N(\hat{H}). \quad (\text{II.19})$$

$R_N(\hat{H})$ correspond à plusieurs pas d'évolution δt avec Runge-Kutta ou SOD (la somme des pas δt valant T), ou à un seul pas T avec Lanczos ou Chebyshev. Plus généralement, beaucoup d'opérateurs de la forme $f(\hat{H})$ peuvent être approximés par un polynôme approprié :

$$f(\hat{H}) \simeq R_N(\hat{H}). \quad (\text{II.20})$$

Dans la suite, nous utiliserons la même notation $f(\hat{H})$ pour les opérateurs d'évolution (II.17) et de filtrage (II.18), et nous ne remplacerons la fonction f par son expression explicite que lorsque ce sera nécessaire.

II.C.1.b Précision et coût numérique

Notre but est donc de trouver la meilleure approximation polynomiale d'un opérateur $f(\hat{H})$, c'est à dire celle qui donne la meilleure précision pour un coût numérique donné.

Pour cela, il nous faut d'abord définir ce que l'on entend par « précision » et « coût numérique ».

Considérons d'abord le coût numérique. L'application de l'opérateur $f(\hat{H})$ à un état $|\psi\rangle$ se ramène, d'après (II.20), au calcul de $R_N(\hat{H})|\psi\rangle$. Cela nécessite trois types d'opérations : additions de vecteurs, multiplications par des scalaires et applications de \hat{H} . Une analyse détaillée montre que l'opération la plus coûteuse en temps de calcul est l'application de \hat{H} , surtout lorsque chaque orbitale est couplée à un grand nombre d'autres orbitales. Donc le coût numérique total dépend essentiellement du nombre d'itérations de \hat{H} , égal au degré N de R_N , et il est presque indépendant des coefficients de R_N .

Maintenant il faut choisir une définition de la précision, de manière à pouvoir comparer des polynômes de même degré. Nous définissons l'erreur comme la norme du vecteur :

$$|\delta\psi_N\rangle = R_N(\hat{H})|\psi\rangle - f(\hat{H})|\psi\rangle. \quad (\text{II.21})$$

Ici, il s'agit seulement de l'erreur liée à l'approximation polynomiale. Les erreurs liées à la précision finie de l'ordinateur (erreurs d'arrondis), ne sont pas prises en compte à ce stade. Par décomposition spectrale, on obtient :

$$\langle\delta\psi_N|\delta\psi_N\rangle = \int dE n_\psi(E) |R_N(E) - f(E)|^2, \quad (\text{II.22})$$

où $n_\psi(E) = \langle\psi|\delta(E - \hat{H})|\psi\rangle$ est la densité d'états locale sur l'état $|\psi\rangle$.

Selon ce critère de précision, le meilleur polynôme R_N à coût numérique fixé, c'est à dire à N fixé, est celui qui minimise $\langle\delta\psi_N|\delta\psi_N\rangle$. Cependant, il sera utile de considérer plus généralement la minimisation de :

$$\Delta_n(R_N, f) = \int dE n(E) |R_N(E) - f(E)|^2, \quad (\text{II.23})$$

où $n(E)$ est une densité normalisée non-nulle sur tout le spectre de \hat{H} . Dans tous les cas, cette minimisation sera faite à l'aide du formalisme des polynômes orthogonaux [11, 12], selon la méthode décrite dans la partie II.C.2.

II.C.1.c Cas de l'opérateur d'évolution : efficacité numérique et stabilité

Dans le cas de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(T)$, supposons que l'on ait choisi un pas temporel T et un polynôme correspondant $R_N(\hat{H})$ qui approxime $\hat{U}(T)$ avec une précision suffisante. L'efficacité numérique peut alors être définie comme le rapport entre le temps d'évolution T et le nombre d'opérations effectuées par l'ordinateur. On a vu précédemment que ce nombre d'opérations était presque proportionnel au degré

N du polynôme, égal au nombre d'itérations de \hat{H} . On définit donc l'efficacité comme le rapport T/N : c'est le temps d'évolution par itération de \hat{H} .

Même si le calcul est précis sur un pas d'évolution T , il n'est pas forcément stable lorsque l'on itère l'opérateur $R_N(\hat{H})$ pour calculer l'évolution aux temps suivants $2T$, $3T$, ... Il peut arriver, si R_N est mal choisi, que l'erreur croisse exponentiellement. Pour tester la stabilité de l'algorithme, nous vérifions la conservation de deux grandeurs : la norme de $|\psi(t)\rangle$, et sa densité d'états locale. La norme de $|\psi(t)\rangle$ doit être conservée car $\hat{U}(t)$ est unitaire. La densité d'états locale (fonction de E) est elle aussi conservée :

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \delta(E - \hat{H}) | \psi(t) \rangle &= \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \delta(E - \hat{H}) \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \delta(E - \hat{H}) | \psi(0) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

car $\hat{U}(t)$ commute avec \hat{H} , donc avec $\delta(E - \hat{H})$. Lors du calcul numérique, la norme est vérifiée à chaque pas d'évolution. La densité d'états locale est vérifiée à la fin de l'évolution, en comparant les coefficients de récursion de l'état final aux coefficients de récursion de l'état initial.

II.C.2 Algorithme général : développement d'un opérateur $f(\hat{H})$ sur des polynômes orthogonaux

II.C.2.a Développement sur une base de polynômes orthogonaux

Considérons une densité $n(E)$ de support borné telle que $\int dE n(E) = 1$ et définissons, dans l'espace des fonctions complexes de E , le produit hermitien suivant :

$$(f|g) = \int dE n(E) f^*(E) g(E). \quad (\text{II.25})$$

Il existe une base de polynômes réels $\{P_n\}_{n \geq 0}$ tels que $\deg[P_n] = n$, orthonormée par rapport à ce produit hermitien :

$$(P_n|P_m) = \int dE n(E) P_n(E) P_m(E) = \delta_{nm}. \quad (\text{II.26})$$

Ces polynômes vérifient la relation de récurrence :

$$EP_n(E) = a_n P_n(E) + b_{n-1} P_{n-1}(E) + b_n P_{n+1}(E), \quad (\text{II.27})$$

où a_n et b_n sont des coefficients réels, et $P_{-1} = 0$. Ce système de polynômes est unique une fois que l'on a choisi une convention de signe pour les b_n (habituellement $b_n > 0$).

Avec le produit hermitien (II.25), la grandeur $\Delta_n(R_N, f)$ définie en (II.22) n'est autre que le carré de la distance entre R_n et f . Il est alors facile de trouver le polynôme

de degré N qui minimise $\Delta_n(R_N, f)$: il s'agit de la projection orthogonale de la fonction f sur le sous-espace des polynômes de degré $\leq N$:

$$R_N^{(0)}(E) = \sum_{n=0}^N (P_n|f)P_n(E). \quad (\text{II.28})$$

D'après la théorie des polynômes orthogonaux, $\Delta_n(R_N^{(0)}, f) \rightarrow 0$ quand $N \rightarrow \infty$, c'est à dire que $R_N^{(0)}$ converge vers f par rapport à la distance $\sqrt{\Delta_n}$.

On obtient ainsi, au moins formellement et sous réserve que ça converge vraiment, un développement polynomial de $f(\hat{H})|\psi\rangle$:

$$f(\hat{H})|\psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} R_N^{(0)}(\hat{H})|\psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N (P_n|f)P_n(\hat{H})|\psi\rangle. \quad (\text{II.29})$$

La validité de ce développement et la rapidité de la convergence dépendent du choix de la densité $n(E)$.

II.C.2.b Algorithme général

L'algorithme présenté ici est important car c'est celui que nous avons constamment utilisé dans ce travail de thèse, aussi bien pour calculer l'évolution de paquets d'ondes que pour obtenir des états filtrés en énergie. Cet algorithme est une généralisation de la méthode de récursion présentée dans la partie II.B.

Soient un opérateur $f(\hat{H})$ et un état $|\psi\rangle$. Supposons que l'on ait choisi une densité $n(E)$ de manière à avoir une bonne convergence du développement (II.29) de $f(\hat{H})|\psi\rangle$ sur les polynômes orthogonaux associés à $n(E)$. Soit N le degré du développement pour lequel on juge la précision suffisante. Il nous reste alors à calculer numériquement la somme :

$$f(\hat{H})|\psi\rangle \simeq \sum_{n=0}^N (P_n|f)P_n(\hat{H})|\psi\rangle. \quad (\text{II.30})$$

Pour cela, nous avons simplement besoin de connaître les coefficients de récurrence a_n et b_n définis par l'équation (II.27). Le calcul des coefficients $(P_n|f)$ apparaissant dans la somme (II.30) peut alors se faire à partir des a_n et b_n et de la fonction f , sans aucun lien avec le système physique \hat{H} étudié.

Il s'avère pratique, pour le calcul des $(P_n|f)$, de considérer un hamiltonien tridiagonal fictif \hat{H}_f sur une chaîne semi-infinie avec des énergies de sites a_n et des intégrales de saut b_n . Cette chaîne est identique à la demi-chaîne de récursion représentée sur la figure II.1, sauf que les coefficients a_n et b_n ne sont pas forcément les coefficients de récursion associés à l'état $|\psi\rangle$. Pour tout n , on note $|n\rangle$ l'état localisé sur le site n .

Comme pour la demi-chaîne de récursion, on a $|n\rangle = P_n(\hat{H}_f)|0\rangle$, et $n(E)$ n'est autre que la densité d'états locale sur le site $|0\rangle$. Partant de la définition (II.25) du produit hermitien,

$$(P_n|f) = \int dE n(E) P_n(E) f(E), \quad (\text{II.31})$$

on obtient :

$$(P_n|f) = \int dE \langle 0|\delta(E - \hat{H}_f)|0\rangle P_n(E) f(E) = \langle n|f(\hat{H}_f)|0\rangle. \quad (\text{II.32})$$

On peut calculer ces coefficients avec une précision suffisante en tronquant la chaîne après le site N . N valant au plus quelques centaines, il est facile de diagonaliser numériquement le hamiltonien tridiagonal \hat{H}_f restreint à cette chaîne de $N + 1$ sites¹. On calcule alors chaque coefficient $\langle n|f(\hat{H}_f)|0\rangle$ par sommation sur les $N + 1$ états propres $|E_i\rangle$ de la chaîne² :

$$(P_n|f) \simeq \sum_{n=0}^N \langle n|E_i\rangle f(E_i) \langle E_i|0\rangle. \quad (\text{II.33})$$

Pour tester la validité de cette approximation, nous avons vérifié, dans le cas de l'opérateur d'évolution ou de l'opérateur de filtrage, que le résultat final pour $f(\hat{H})|\psi\rangle$ était très peu modifié si l'on calculait les coefficients $(P_n|f)$ avec une chaîne plus longue.

Ce calcul des $(P_n|f)$ est très rapide, et la partie la plus coûteuse de l'algorithme est le calcul des vecteurs $|\psi_n\rangle = P_n(\hat{H})|\psi\rangle$ et leur sommation dans la série (II.30). De plus, pour les gros systèmes que l'on veut étudier, chaque vecteur a environ un million de composantes et l'on ne peut pas en stocker plus de quelques-uns en mémoire vive. Donc, en même temps que l'on calcule les $|\psi_n\rangle$ par récurrence,

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= P_0(\hat{H})|\psi\rangle = |\psi\rangle \\ |\psi_1\rangle &= \frac{1}{b_0}(\hat{H}|\psi_0\rangle - a_0|\psi_0\rangle) \\ |\psi_{n+1}\rangle &= \frac{1}{b_n}(\hat{H}|\psi_n\rangle - a_n|\psi_n\rangle - b_{n-1}|\psi_{n-1}\rangle), \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

on les somme à mesure dans la série (II.30). On ne garde ainsi simultanément que trois vecteurs en mémoire : deux vecteurs $|\psi_n\rangle$ successifs, et la somme partielle de la série.

Dans le cas où $f(\hat{H})$ est l'opérateur d'évolution $\hat{U}(T)$, on calcule la propagation de $|\psi\rangle$ aux temps successifs $T, 2T, 3T, \dots$ en itérant le même opérateur :

$$|\psi((m+1)T)\rangle = \hat{U}(T)|\psi(mT)\rangle \simeq f(\hat{H})|\psi(mT)\rangle. \quad (\text{II.35})$$

1. Pour diagonaliser les matrices tridiagonales, nous avons utilisé un algorithme de la bibliothèque *Numerical Recipes* [13].

2. Ceci revient à calculer l'intégrale (II.31) par la méthode de Gauss, bien adaptée à l'intégration d'une fonction, ici $P_n(E)f(E)$, pondérée par un poids $n(E)$.

Les coefficients a_n et b_n sont les mêmes à chaque pas, ainsi que les coefficients $(P_n|f)$. Il sont donc calculés une fois pour toutes avant le premier pas d'évolution T . Ensuite, à chaque pas, on applique la récurrence (II.34) et on somme la série (II.30) en remplaçant l'état $|\psi\rangle$ par l'état en cours $|\psi(mT)\rangle$. On obtient ainsi $|\psi((m+1)T)\rangle$. Comme nous l'avons dit dans la partie II.C.1.c, on vérifie, au cours de l'évolution, la conservation de la norme et de la densité d'états locale de $|\psi(t)\rangle$.

II.C.3 Approximation de $f(\hat{H})$ par développement sur les polynômes de Chebyshev

II.C.3.a Développement sur les polynômes de Chebyshev de première espèce

Les polynômes de Chebyshev de première espèce sont, à une convention de normalisation près, les polynômes orthogonaux associés à la densité $1/\pi\sqrt{1-E^2}$, définie sur l'intervalle $[-1, 1]$ [12]. Par changement de variable, nous adaptons ces polynômes à l'intervalle $[a-2b, a+2b]$ contenant exactement le spectre du hamiltonien \hat{H} . Les polynômes ainsi obtenus, notés Q_n , sont donc associés à la densité normalisée :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi b\sqrt{1-(E-a)^2/4b^2}}. \quad (\text{II.36})$$

Ces polynômes sont facilement calculables par la relation de récurrence (II.27), sachant que $a_n = a$ pour tout n , $b_0 = \sqrt{2}b$ et $b_n = b$ pour $n \geq 1$. De plus, leur valeur absolue est bornée par $\sqrt{2}$ sur l'intervalle $[a-2b, a+2b]^3$.

Ces polynômes de Chebyshev sont très utilisés pour approximer des fonctions sur un intervalle borné. Etant donnée une fonction f définie sur $[a-2b, a+2b]$, le développement de f sur les polynômes de Chebyshev,

$$f(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N (Q_n|f) Q_n(E), \quad (\text{II.37})$$

a la propriété intéressante de converger vers f avec un écart à peu près uniforme sur tout l'intervalle $[a-2b, a+2b]$.

II.C.3.b Convergence du développement de l'opérateur d'évolution

Dans l'annexe A est démontrée la convergence du développement de $\hat{U}(T)|\psi\rangle$ sur les polynômes de Chebyshev :

$$\hat{U}(T)|\psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N (Q_n|f) Q_n(\hat{H})|\psi\rangle, \quad (\text{II.38})$$

3. Les vrais polynômes de Chebyshev sont définis sur l'intervalle $[-1, 1]$ par $T_n(\cos\theta) = \cos(n\theta)$. Les polynômes définis ici s'écrivent : $Q_0(E) = 1$ et $Q_n(E) = \sqrt{2}T_n((E-a)/2b)$ pour $n \geq 1$.

avec

$$(Q_n|f) = \int dE n(E) Q_n(E) e^{-iET/\hbar}. \quad (\text{II.39})$$

Pour estimer la rapidité de la convergence, il est utile d'exprimer les coefficients $(Q_n|f)$ à l'aide des fonctions de Bessel d'ordre entier J_n [12] :

$$\begin{aligned} (Q_0|f) &= e^{-iaT/\hbar} J_0\left(-\frac{2bT}{\hbar}\right), \\ (Q_n|f) &= \sqrt{2}i^n e^{-iaT/\hbar} J_n\left(-\frac{2bT}{\hbar}\right) \quad n \geq 1. \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

Ces coefficients décroissent rapidement vers 0 quand n augmente, en raison du comportement asymptotique des fonctions de Bessel [12] :

$$J_n(z) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{ez}{2n}\right)^n. \quad (\text{II.41})$$

D'autre part, du fait que les Q_n sont bornés par $\sqrt{2}$ sur l'intervalle $[a - 2b, a + 2b]$, on montre facilement par décomposition spectrale que les états $Q_n(\hat{H})|\psi\rangle$ ont tous une norme inférieure à $\sqrt{2}$:

$$\langle \psi | Q_n(\hat{H})^\dagger Q_n(\hat{H}) | \psi \rangle = \int dE n_\psi(E) Q_n^2(E) \leq 2, \quad (\text{II.42})$$

où $n_\psi(E)$ est la densité d'états locale de $|\psi\rangle$ et a donc un support inclus dans $[a - 2b, a + 2b]$.

Tout cela entraîne une convergence rapide de la série (II.38). Comme démontré dans l'annexe A, l'erreur totale sur $\hat{U}(T)|\psi\rangle$ peut être majorée de la manière suivante :

$$\left\| \sum_{n=0}^N (Q_n|f) Q_n(\hat{H})|\psi\rangle - \hat{U}(T)|\psi\rangle \right\| < A \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^{N+1}, \quad (\text{II.43})$$

où $W = 4b$ est la largeur du spectre, et A est un facteur de l'ordre de 1, qui dépend de N , T et W , mais qui n'a pas d'importance pour la convergence.

II.C.3.c Efficacité et stabilité numérique pour l'opérateur d'évolution

La convergence vers 0 de l'expression (II.43) dépend surtout du paramètre

$$\alpha = \frac{eWT}{4\hbar(N+1)}, \quad (\text{II.44})$$

Pour que l'erreur, d'ordre α^{N+1} , soit petite, il faut $\alpha < 1$. Et plus α est proche de 1, plus il faut une grande valeur de N .

D'autre part, rappelons que nous avons défini l'efficacité de la méthode numérique comme le rapport T/N : il s'agit du temps d'évolution par itération de \hat{H} . On a ici :

$$\frac{T}{N} \simeq \frac{4\hbar\alpha}{eW} < \frac{4\hbar}{eW} \quad (\text{II.45})$$

Pour se rapprocher de l'efficacité maximale, il faut α proche de 1, et donc il faut choisir un degré N assez grand pour que l'erreur α^{N+1} soit quand même petite. Le pas d'évolution correspondant T est lui aussi assez grand :

$$T \simeq \frac{4\hbar\alpha}{eW} N \simeq \frac{4\hbar}{eW} N. \quad (\text{II.46})$$

La conclusion importante est que cette méthode numérique est plus rentable si l'on calcule d'un seul coup l'évolution sur un temps T long, avec un polynôme de degré N élevé. Le temps d'évolution par itération de \hat{H} est alors de l'ordre de $4\hbar/eW$, où W est la largeur du spectre.

Pour vérifier tout cela, nous avons calculé numériquement, sur l'intervalle $[a-2b, a+2b]$, l'écart entre la fonction $f(E) = \exp(-iET/\hbar)$ et son développement polynomial $R_N^{(0)}(E)$:

$$\delta(E) = \left| R_N^{(0)}(E) - e^{-iET/\hbar} \right|. \quad (\text{II.47})$$

Cet écart nous donne l'erreur *due à l'approximation polynomiale* lors du calcul de l'évolution d'un état. Si $\delta(E) < \delta_{max}$ sur tout l'intervalle, alors l'erreur $\| |\delta\psi_N\rangle \|$ sur $\hat{U}(T)|\psi\rangle$ est, d'après son expression (II.22), inférieure à δ_{max} . Mais $\delta(E)$ ne prend pas en compte les erreurs d'arrondis de l'ordinateur, qui peuvent dépendre de la complexité du système physique étudié : plus le hamiltonien \hat{H} à itérer est complexe, plus le nombre d'opérations est grand.

Les paramètres choisis pour ce test sont : $a = 0$, $b = 0.5$ (donc $W = 2$) et $T = 100\hbar/W$. En augmentant N , on améliore la précision. D'après la majoration (II.43), on obtient une erreur inférieure à 10^{-6} avec $N = 80$ et une erreur inférieure à 10^{-13} avec $N = 93$. Le calcul de $\delta(E)$ confirme ces prévisions et montre que le coût numérique nécessaire est même un peu inférieur : avec $N = 70$, on obtient une erreur inférieure à 10^{-6} sur tout le spectre (figure II.4). Avec $N = 87$, on obtient une erreur inférieure à 10^{-13} (figure II.5). C'est la précision maximale que l'on peut atteindre car on est alors limité par les erreurs d'arrondi de l'ordinateur. Une précision de 10^{-6} pour chaque pas temporel T serait suffisante pour toutes les applications présentées dans cette thèse. Mais on voit ici qu'il est peu coûteux numériquement de saturer la précision à celle de la machine, et l'on ne s'en privera donc pas par la suite. D'autre part, l'efficacité numérique T/N vaut ici $1.15\hbar/W$, c'est à dire 77 % de sa valeur maximale $4\hbar/eW$. Pour l'améliorer, on peut choisir un pas d'évolution plus grand, mais on aura alors moins d'états intermédiaires dans l'évolution de $|\psi\rangle$.

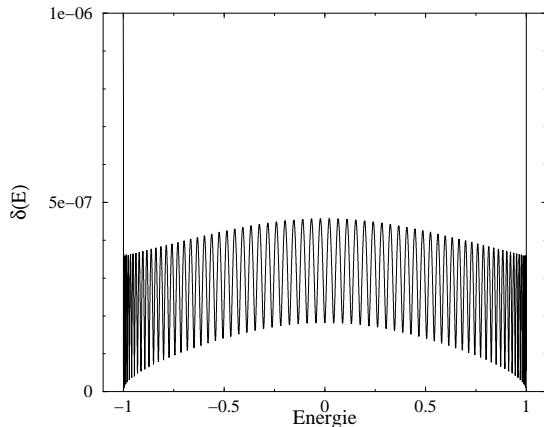


FIG. II.4 – *Ecart entre $f(E) = \exp(-50iE)$ et son développement polynomial de degré $N = 70$ sur l'intervalle $[-1, 1]$.*

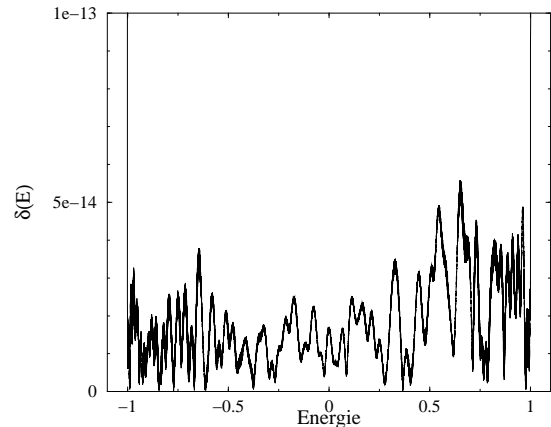


FIG. II.5 – *Même chose avec le développement de degré $N = 87$. Les erreurs d'arrondis dominent, d'où l'aspect aléatoire de l'écart.*

On remarque aussi sur les figures II.4 et II.5 que l'écart $\delta(E)$ augmente très rapidement en dehors de l'intervalle $[a-2b, a+2b]$. L'approximation polynomiale est mauvaise et son module devient rapidement très supérieur à 1. Si l'état $|\psi\rangle$ a la moindre composante d'énergie en dehors de l'intervalle, alors cette composante est rapidement amplifiée lors des itérations successives de $R_N^{(0)}(\hat{H})$. Au bout de quelques pas d'évolution T , cette composante l'emporte sur toutes les autres, et le résultat est complètement faux. Pour éviter ce problème, il faut choisir un intervalle $[a-2b, a+2b]$ qui contienne bien tout le spectre de \hat{H} , quitte à le choisir un peu plus large pour plus de sûreté. La méthode de Chebyshev est alors stable et l'on peut sans problème itérer $R_N^{(0)}(\hat{H})$ avec, à chaque pas, une erreur très faible de l'ordre des erreurs d'arrondis.

II.C.4 Approximation de $f(\hat{H})$ par un polynôme optimisé : méthode de récursion

Dans l'annexe B, nous montrons que minimiser l'erreur (II.21) revient à développer l'opérateur $f(\hat{H})$ sur la demi-chaîne de récursion, comme on l'a fait dans la partie II.B.2. Hélas, dans les cas que nous avons étudiés, le gain en précision et en efficacité est négligeable par rapport à la méthode de Chebyshev. De plus, la méthode de récursion peut poser des problèmes de stabilité numérique lors du calcul de l'évolution d'un état. Ces problèmes sont solubles, mais c'est au prix d'une complication de l'algorithme. Nous reportons cette discussion à l'annexe B et nous utilisons dans la suite les polynômes de Chebyshev.

II.C.5 Efficacité comparée des méthodes polynomiales pour résoudre l'ESDT

II.C.5.a Méthodes du second ordre : Runge-Kutta et SOD

Les méthodes de Runge-Kutta du second ordre et de SOD (« second order differencing ») consistent à discrétiser l'équation différentielle en petits pas d'évolution $\delta t \ll \hbar/W$, où W est la largeur du spectre de \hat{H} . Chaque pas nécessite deux itérations de \hat{H} pour Runge-Kutta, et une seule itération pour SOD.

Si on calcule l'évolution d'un état $|\psi\rangle$ pendant un temps t_{max} , la précision est d'autant meilleure que l'on choisit un pas δt petit, c'est à dire un grand nombre N_{it} d'itérations de \hat{H} . Dans l'annexe C, nous démontrons des estimations presque exactes de l'erreur, définie là encore comme l'écart $|\delta\psi\rangle$ entre l'état $|\psi(t_{max})\rangle$ exact et l'état $|\psi_C(t_{max})\rangle$ calculé. Dans le cas de Runge-Kutta, on a :

$$\| |\delta\psi\rangle \| \simeq \frac{2}{3\hbar^3} \frac{t_{max}^3}{N_{it}^2} \left(\int dE n_\psi(E) E^6 \right)^{1/2}. \quad (\text{II.48})$$

Et dans le cas de SOD, on a une erreur quatre fois moins grande :

$$\| |\delta\psi\rangle \| \simeq \frac{1}{6\hbar^3} \frac{t_{max}^3}{N_{it}^2} \left(\int dE n_\psi(E) E^6 \right)^{1/2}. \quad (\text{II.49})$$

II.C.5.b Méthodes d'ordre élevé : Chebyshev et récursion

Les méthodes de Chebyshev et de récursion sont plus efficaces si l'on utilise un pas d'évolution T assez grand, au moins de l'ordre de \hbar/W . L'opérateur d'évolution doit alors être approximé par un polynôme de degré N élevé. On a vu dans la partie II.C.3.c qu'un polynôme de degré 87, obtenu par la méthode de Chebyshev, permettait de calculer l'évolution sur un temps $T = 100\hbar/W$ avec une erreur du même ordre que les erreurs d'arrondis de l'ordinateur. Et il en est de même avec la méthode de récursion. Le temps de propagation par itération de \hat{H} est donc de l'ordre de \hbar/W , alors qu'il est très inférieur à \hbar/W pour les méthodes du second ordre. Donc les méthodes d'ordre élevé sont beaucoup plus efficaces, comme le confirme le test ci-dessous. Leur seul inconvénient est de fournir moins d'états intermédiaires, mais cela ne sera pas gênant pour le type d'études menées dans cette thèse.

II.C.5.c Comparaison par un test numérique

Pour comparer la précision et l'efficacité de ces méthodes polynomiales, il n'est pas utile de considérer des systèmes complexes à 2 ou 3 dimensions. Comme on l'a vu dans la partie II.B, n'importe quel problème peut se ramener à une chaîne semi-infinie, par passage à la base de récursion. Lors du calcul de la propagation sur la

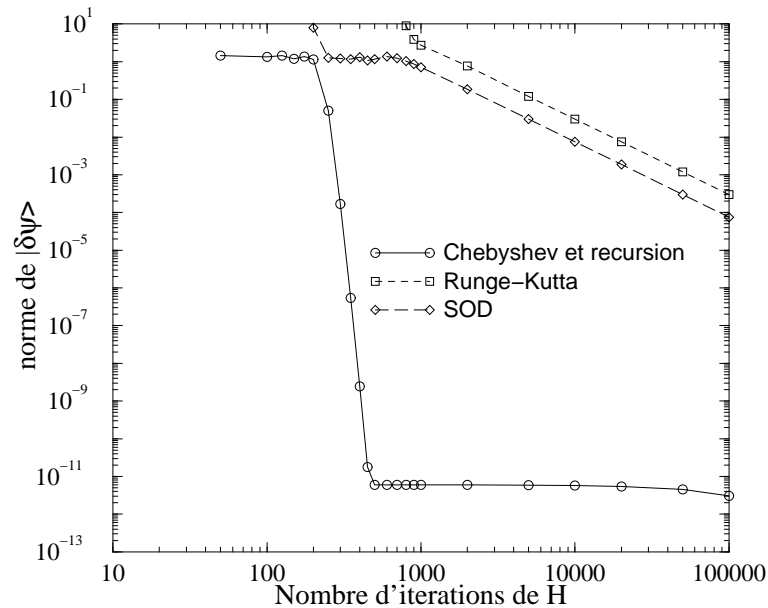


FIG. II.6 – Comparaison des différents algorithmes de propagation dans un système périodique 1D : erreur en fonction du coût numérique.

chaîne, l'erreur due à l'approximation polynomiale est exactement la même que si l'on calculait la propagation dans la base d'orbitales du système 2D ou 3D : cette erreur est indépendante du choix de la base. On ne restreint donc pas la généralité en se limitant, pour tester les méthodes, à la propagation sur une chaîne semi-infinie. La seule différence que peuvent avoir les systèmes 2D ou 3D concerne les erreurs d'arrondis, qui seront plus importantes lors de l'itération d'un hamiltonien plus complexe. Mais pour le moment nous négligeons ces erreurs d'arrondi et nous en parlerons à la fin de cette partie.

Le système considéré ici est la demi-chaîne de récursion correspondant à la propagation d'un état initialement localisé sur une chaîne infinie périodique. Les énergies de sites de la demi-chaîne valent 0, la première intégrale de saut vaut $\sqrt{2}s$ et les autres valent s . Les méthodes de Chebyshev et de récursion sont appliquées avec un polynôme de degré $N = 50$ et sont comparées aux méthodes du second ordre (Runge-Kutta et SOD). La propagation est calculée jusqu'au temps $t_{max} = 100\hbar/s$, et l'erreur est définie comme la norme de $|\delta\psi\rangle = |\psi_{calculé}\rangle - |\psi_{exact}\rangle$. Pour chaque méthode, la précision est améliorée en utilisant des pas d'évolution plus petits, donc en augmentant le coût numérique défini comme le nombre N_{it} d'itérations de \hat{H} . Les résultats sont représentés sur la figure II.6.

Pour Runge-Kutta et SOD, on obtient un excellent accord quantitatif avec les esti-

mations (II.48) et (II.49)⁴. L'erreur décroît comme prévu en $1/N_{it}^2$. Quant aux méthodes de récursion et de Chebyshev, elles sont rigoureusement équivalentes dans le système étudié ici, car les coefficients de la demi-chaîne sont égaux aux coefficients de récurrence des polynômes de Chebyshev. D'après la majoration (II.43), un polynôme de degré $N = 50$ permet de calculer l'évolution sur un temps $T = 40\hbar/W = 10\hbar/s$ avec une très bonne précision, et il faut donc au plus 500 itérations de \hat{H} pour arriver au temps t_{max} . Ceci est confirmé par le test numérique : à partir de $N_{it} \simeq 450$, la précision sature à une valeur inférieure à 10^{-11} . Ici, les erreurs d'arrondis sont plus grandes que dans la partie II.C.3.c car l'évaluation de $R_N^{(0)}(\hat{H})|\psi\rangle$ nécessite plus d'opérations que celle de $R_N^{(0)}(E)$. Si maintenant on compare l'efficacité numérique avec celle de la méthode SOD, on voit qu'avec seulement 350 itérations de \hat{H} , on a déjà une précision de 10^{-6} , alors que la méthode SOD nécessite plus de 800000 itérations pour obtenir la même précision. Les méthodes d'ordre élevé sont donc beaucoup plus efficaces.

Nous avons aussi fait un test similaire sur la propagation d'un état filtré en énergie. Cet état a été obtenu en diagonalisant la demi-chaîne restreinte aux 100 premiers sites, puis nous l'avons fait évoluer sur la demi-chaîne complète (1000 sites). Nous n'avons pas observé de différence décelable entre la méthode de récursion et la méthode de Chebyshev. Il existe peut-être des situations physiques où la récursion est plus efficace que Chebyshev pour résoudre l'ESDT, mais nous n'en avons pas rencontré dans ce travail de thèse, et nous avons donc utilisé la méthode de Chebyshev pour toutes les applications.

Nous n'avons pas étudié en détail les erreurs d'arrondis. Mais comme les méthodes d'ordre élevé sont plus économes en multiplications et additions, on peut s'attendre à ce que ces erreurs soient moindres qu'avec les méthodes du second ordre. Effectivement, ces erreurs sont très faibles à chaque pas d'évolution, de l'ordre de 10^{-12} . Et dans tous les cas considérés dans cette thèse, il y aura au plus quelques milliers de pas d'évolution. Sauf en cas d'instabilité numérique telle que celle décrite dans l'annexe B, le cumul des erreurs commises à chaque pas reste négligeable. Dans un système 2D ou 3D, l'itération du hamiltonien nécessite un peu plus d'opérations sur chaque site car le nombre de sites voisins est plus grand. Les erreurs d'arrondis sont alors un peu plus grandes, mais encore négligeables.

4. Pour vérifier cet accord, on peut calculer analytiquement l'intégrale apparaissant dans les équations (II.48) et (II.49). Cette intégrale est le sixième moment de la densité d'états locale et s'exprime en fonction des coefficients de récursion : $a_0 = a_1 = a_2 = 0$, $b_0 = \sqrt{2}s$ et $b_1 = b_2 = s$. On trouve finalement : $\int dE n_\psi(E) E^6 = 20s^6$.

II.C.6 Filtrage en énergie

Après l'opérateur d'évolution, nous considérons maintenant l'opérateur de filtrage gaussien en énergie :

$$\hat{G}(E_F, \Delta) = \exp\left(-\frac{(\hat{H} - E_F)^2}{\Delta^2}\right). \quad (\text{II.50})$$

Appliqué à un état $|\psi\rangle$, cet opérateur filtre les composantes d'énergie proche de E_F à Δ près, et on obtient un état filtré en énergie. La manière d'utiliser cet opérateur sera discutée dans la partie II.D. Ici nous nous intéressons à la manière de l'approximer, qui est tout à fait analogue au cas de l'opérateur d'évolution. Nous faisons un développement sur les polynômes de Chebyshev :

$$\hat{G}(E_F, \Delta)|\psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N (Q_n|f) Q_n(\hat{H})|\psi\rangle, \quad (\text{II.51})$$

avec

$$(Q_n|f) = \int dE n(E) Q_n(E) e^{-(E-E_F)^2/\Delta^2}. \quad (\text{II.52})$$

La convergence vers 0 des coefficients $(Q_n|f)$ est démontrée dans l'annexe A. Comme dans le cas de l'opérateur d'évolution, cette convergence est liée à la convergence rapide du développement en puissances de la fonction exponentielle.

L'erreur sur $\hat{G}(E_F, \Delta)|\psi\rangle$ due à la troncature de la série (II.51) est majorée de la manière suivante :

$$\left\| \sum_{n=0}^N (Q_n|f) Q_n(\hat{H})|\psi\rangle - \hat{G}(E_F, \Delta)|\psi\rangle \right\| < B \left(\frac{2eW^2}{(N+1)\Delta^2} \right)^{\frac{N+1}{2}}, \quad (\text{II.53})$$

où B est de l'ordre de 1. Par exemple, pour une largeur de filtrage de 10 % de la largeur de bande, $W/\Delta = 10$, il faut un polynôme de degré $N > 550$ pour approximer correctement l'opérateur de filtrage.

Un filtrage à 1 % de la largeur de bande semble donc difficilement réalisable d'après la majoration (II.53). Mais, d'une part, cette majoration est assez grossière et surréaliste beaucoup l'erreur. D'autre part, après un premier filtrage assez large, par exemple $W/\Delta = 10$, l'état obtenu est plus facile à filtrer finement que l'état non-filtré de départ. Ceci semble lié au fait que sa densité d'états locale n'est grande que sur une largeur $W_f \simeq \Delta$ au lieu de W .

En pratique, on effectue 3 filtrages successifs, d'abord grossiers, puis de plus en plus fins :

$$|\varphi\rangle = \hat{G}(E_F, \Delta_3) \hat{G}(E_F, \Delta_2) \hat{G}(E_F, \Delta_1) |\psi\rangle. \quad (\text{II.54})$$

Chaque opérateur $\hat{G}(E_F, \Delta_i)$ est approximé par un polynôme de degré égal à quelques centaines. Bien que cette approximation ne soit pas valable pour le troisième filtrage ($\Delta_3 \simeq W/100$), on obtient quand même un état $|\varphi\rangle$ filtré à 1 % de la largeur de bande. Le filtrage n'est alors plus rigoureusement gaussien, et nous n'avons pas compris clairement la raison pour laquelle il fonctionne malgré tout. Ce manque de justification n'est pas très gênant en pratique, car on peut vérifier après coup la finesse du filtrage. Pour cela, il suffit de calculer le coefficient de récursion b_0 de l'état $|\varphi\rangle$, égal à son incertitude en énergie :

$$b_0 = \sqrt{\langle \varphi | (\hat{H} - \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle)^2 | \varphi \rangle}, \quad (\text{II.55})$$

où l'on a préalablement normalisé $|\varphi\rangle$.

II.C.7 Résumé des méthodes choisies pour l'évolution et le filtrage

Pour approximer les opérateurs d'évolution et de filtrage avec les polynômes de Chebyshev, il faut d'abord choisir l'intervalle d'énergie $[a - 2b, a + 2b]$ sur lequel on définit ces polynômes. Pour cela, nous estimons la densité d'états du système à l'aide de la méthode de récursion (voir II.B.3). Puis nous choisissons un intervalle $[a - 2b, a + 2b]$ un peu plus large que le support de cette densité d'états, pour qu'il contienne tout le spectre de \hat{H} . a et b définissent les coefficients de récurrence des polynômes : $a_n = a$, $b_0 = \sqrt{2}b$, et $b_n = b$ pour $n \geq 1$. On a alors toutes les données nécessaires pour calculer l'évolution et le filtrage en appliquant l'algorithme décrit dans la partie II.C.2.b.

II.D Diffusion quantique résolue en énergie

II.D.1 Moyenne d'un opérateur sur une fenêtre d'énergie

Nous voulons calculer la moyenne quadratique d'un opérateur \hat{A} sur une fenêtre d'énergie. La moyenne à l'énergie E est définie par

$$\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_E = \frac{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H}) \hat{A}^\dagger \hat{A}]}{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]}, \quad (\text{II.56})$$

et la moyenne pondérée par une fonction positive $f^2(E)$ est :

$$\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_f = \int dE n(E) f^2(E) \langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_E, \quad (\text{II.57})$$

où $f(E)$ est une fonction réelle telle que $\int dE n(E) f^2(E) = 1$, et $n(E) = \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]$ est la densité d'états. On peut montrer que :

$$\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_f = \frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[f^2(\hat{H}) \hat{A}^\dagger \hat{A}], \quad (\text{II.58})$$

où \mathcal{N} est le nombre d'états du système. Par permutation dans la trace et hermiticité de $f(\hat{H})$, on obtient deux autres expressions,

$$\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_f = \frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[\hat{A} f^2(\hat{H}) \hat{A}^\dagger] = \frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[f(\hat{H})^\dagger \hat{A}^\dagger \hat{A} f(\hat{H})], \quad (\text{II.59})$$

correspondant à deux stratégies différentes pour calculer cette grandeur.

La première méthode, déjà utilisée par S. Roche et D. Mayou [3, 4], consiste à prendre comme fenêtre d'énergie une lorentzienne de largeur ε , que l'on note ici $\delta_\varepsilon(E - \hat{H})$:

$$\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_f = \frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[\hat{A} \delta_\varepsilon(E - \hat{H}) \hat{A}^\dagger]. \quad (\text{II.60})$$

Afin d'évaluer la trace, il faut sommer des termes du type $\langle \psi | \hat{A} \delta_\varepsilon(E - \hat{H}) \hat{A}^\dagger | \psi \rangle$. Pour calculer chacun de ces termes, on calcule d'abord le vecteur $\hat{A}^\dagger | \psi \rangle$. Alors le terme cherché est tout simplement égal à la « densité d'états locale » de ce vecteur, convoluée par une lorentzienne de largeur ε . On peut calculer cette densité, à toute énergie E , par la technique de la fraction continue présentée en II.B.3. L'avantage de cette première méthode est que si $|\psi\rangle$ est un mélange de tous les états propres, $\hat{A}^\dagger | \psi \rangle$ contient une information sur l'opérateur \hat{A} pour toutes les énergies à la fois.

L'autre méthode, que nous avons choisie, est basée sur la seconde expression de $\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_f$ dans (II.59). $f(\hat{H})$ est un opérateur de filtrage gaussien, dont l'évaluation a été discutée en II.C.6. Chaque terme $\langle \psi | f(\hat{H})^\dagger \hat{A}^\dagger \hat{A} f(\hat{H}) | \psi \rangle$ est donc calculé en filtrant d'abord l'état $|\psi\rangle$ par $f(\hat{H})$, en appliquant ensuite \hat{A} à $f(\hat{H})|\psi\rangle$, puis en calculant le module au carré du vecteur obtenu. L'avantage de cette méthode est qu'elle donne plus directement les propriétés des états proches de l'énergie de filtrage E , vis-à-vis de l'opérateur \hat{A} . En revanche, l'étude d'une autre énergie nécessite de répéter tout le calcul avec un opérateur de filtrage différent.

Dans les deux cas, le problème restant est d'évaluer la trace en sommant le moins de termes possibles. En toute rigueur, la trace d'un opérateur \hat{B} quelconque correspond à une moyenne sur tous les états du système :

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[\hat{B}] = \overline{\langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle}, \quad (\text{II.61})$$

où les $|\psi\rangle$ forment une base d'états normés. Mais on peut souvent obtenir une bonne approximation de la moyenne en sommant sur un ensemble d'états beaucoup plus restreint. Cela dépend du système considéré et de l'opérateur. Dans le cas de l'étalement quadratique moyen discuté ci-dessous, nous avons apporté une amélioration importante dans la manière d'évaluer la trace.

II.D.2 Cas de l'étalement quadratique moyen : comment évaluer efficacement la trace ?

L'étalement quadratique moyen sur une fenêtre d'énergie $f^2(E)$ est défini par l'équation (II.59), avec :

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger = \hat{X}(t) - \hat{X}(0), \quad (\text{II.62})$$

où $\hat{X}(t)$ est l'opérateur position en représentation de Heisenberg, qui est hermitique. On doit donc calculer l'une des deux expressions :

$$\begin{aligned} \langle \Delta X^2(t) \rangle_f &= \frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[(\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^\dagger f^2(\hat{H})(\hat{X}(t) - \hat{X}(0))] \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \text{Tr}[f(\hat{H})^\dagger (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^\dagger (\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) f(\hat{H})], \end{aligned} \quad (\text{II.63})$$

avec l'une ou l'autre des méthodes décrites ci-dessus.

Pour évaluer la trace, la méthode qui a été utilisée par S. Roche et D. Mayou est de faire une moyenne sur des états normés $|i\rangle$, initialement localisés sur différents sites i au centre du système [3, 4] :

$$\langle \Delta X^2(t) \rangle_f = \overline{\langle i | (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^\dagger \delta_\varepsilon(E - \hat{H})(\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) | i \rangle}. \quad (\text{II.64})$$

Pour chaque terme à calculer, on choisit le site i comme origine des abscisses. Le terme est alors égal à :

$$\langle i | \hat{U}(t)^\dagger \hat{X}^\dagger \delta_\varepsilon(E - \hat{H}) \hat{X} \hat{U}(t) | i \rangle. \quad (\text{II.65})$$

On calcule l'évolution de $|i\rangle$ par la méthode de Chebyshev. A chaque pas d'évolution, on applique l'opérateur \hat{X} , puis on calcule la « densité d'états locale » du vecteur obtenu, ce qui nous donne le terme (II.65). Il s'agit donc de calculer l'étalement d'un paquet d'ondes initialement localisé au centre du système. On arrête l'évolution lorsque ce paquet d'ondes a atteint les bords. Dans le système qui a été étudié par cette méthode, et que nous étudierons nous-mêmes dans la partie III.D, une bonne convergence de la moyenne (II.64) est obtenue avec 100 sites de départ environ. Et il faut calculer l'évolution temporelle pour chaque site de départ, ce qui est coûteux numériquement.

Nous avons apporté une amélioration importante en faisant une moyenne, non pas sur des états localisés, mais sur des états de phase aléatoire étendus à tout le système. Ces états ont la même amplitude sur tous les sites, mais leur phase est aléatoire sur chaque site. L'utilisation d'états de phase aléatoire est une méthode assez courante pour évaluer la trace d'opérateurs. Dans les cas que nous étudierons dans cette thèse, un seul état sera suffisant pour estimer la trace (II.63). Pour en être sûr, il faut vérifier que le résultat ne dépend pas trop de l'état de phase aléatoire choisi. S'il en dépend, alors il

est nécessaire de considérer d'autres états jusqu'à obtenir une bonne convergence de la moyenne.

Cette méthode est beaucoup plus efficace, puisqu'on aura généralement une seule évolution temporelle $\hat{U}(t)|\psi\rangle$ à calculer, au lieu d'une centaine avec la méthode des états localisés. La seule chose qui semble poser problème est de définir et calculer l'étalement quadratique d'un état de phase aléatoire, alors que celui-ci est déjà étendu à tout le système. Nous avons résolu ce problème par l'utilisation de conditions aux limites périodiques.

II.D.3 Utilisation de conditions aux limites périodiques

Pour évaluer l'étalement quadratique moyen dans une fenêtre d'énergie, on calcule donc la grandeur :

$$\Delta X^2(t) = \langle \psi | f(\hat{H})^\dagger (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^\dagger (\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) f(\hat{H}) | \psi \rangle, \quad (\text{II.66})$$

où $|\psi\rangle$ est un état de phase aléatoire, et $f(\hat{H})$ est un opérateur de filtrage autour d'une certaine énergie.

Idéalement, on voudrait étudier la propagation dans un système infini, désordonné ou quasipériodique par exemple. $\Delta X^2(t)$ serait alors bien défini et son comportement asymptotique donnerait la conductivité. Mais numériquement, on doit se restreindre à une portion très grande, mais finie, de ce système. Si l'on choisit des conditions de bords libres pour le système fini, alors $\Delta X^2(t)$ sera influencé par les effets de bords. Dans le cas de l'état filtré $f(\hat{H})|\psi\rangle$, les effets de bord apparaîtront même dès le début de la propagation, car les états filtrés sont généralement étendus à tout le système.

Pour éviter ces effets de bord, on périodise le système fini, c'est à dire que l'on considère un cristal infini dont la maille élémentaire, très grande, est le système fini que l'on veut étudier numériquement. La grandeur $\Delta X^2(t)$ est bien définie dans ce cristal infini, et il n'y a pas d'effets de bords. De plus, la propagation n'est pas influencée par la périodicité tant que l'électron n'a pas eu le temps d'aller d'une maille à une autre. C'est à dire qu'au début, l'évolution de $\Delta X^2(t)$ est la même que dans le système infini, désordonné ou apériodique, que l'on voudrait idéalement étudier. Bien sûr, plus la maille sera grande, plus on pourra étudier $\Delta X^2(t)$ aux temps longs et plus on aura de chances de pouvoir extrapoler la loi de propagation pour savoir ce qui se passe dans un système plus grand ou infini.

Pour étudier la propagation dans ce cristal infini de grande maille, on se restreint aux états de Bloch de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Ce n'est pas une restriction très grave car, pour des temps inférieurs au temps de parcours d'une maille à l'autre, la propagation

des états est presque insensible à la valeur de \mathbf{k} . On pourrait éventuellement le vérifier en calculant la propagation pour une valeur différente de \mathbf{k} . Le temps à partir duquel cette propagation commencerait à différer de celle pour $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ donnerait en plus une estimation du temps de parcours entre deux mailles, au-delà duquel la périodisation du système fini joue un rôle et $\Delta X^2(t)$ ne correspond plus au système aperiodique que l'on veut étudier.

Cette restriction au sous-espace $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ permet de ramener le calcul à une seule maille du système, avec des conditions aux limites périodiques. Le système à étudier numériquement est donc, heureusement, de taille finie. Nous avons clairement identifié la raison essentielle qui rend possible cette restriction. C'est le fait que l'opérateur $\hat{X}(t) - \hat{X}(0)$ laisse \mathbf{k} invariant. Il en est d'ailleurs de même pour les opérateurs de la forme $f(\hat{H})$ (évolution, filtrage,...). Du moment que $|\psi\rangle$ appartient au sous-espace $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, le calcul de (II.66) ne fait donc intervenir que des vecteurs de ce même sous-espace. Cela ne fonctionnerait pas si on avait affaire, par exemple, à l'opérateur $\hat{X}(t)$, qui ne laisse pas \mathbf{k} invariant. Ceci revient à dire que cet opérateur est mal défini dans une maille avec des conditions aux limites périodiques. Et en effet, $\hat{X}(t)$ possède une discontinuité non physique lorsque l'on effectue un tour de maille. Mais $\hat{X}(t) - \hat{X}(0)$ est, en revanche, bien défini.

II.D.4 Description de la méthode numérique

Numériquement, il suffit donc de faire le calcul dans une seule maille du système en lui imposant des conditions aux limites périodiques, avec un état de phase aléatoire $|\psi\rangle$ étendu à toute la maille. On normalise l'état filtré $|\varphi\rangle = f(\hat{H})|\psi\rangle$, puis on calcule :

$$\Delta X^2(t) = \langle \varphi | (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^\dagger (\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) | \varphi \rangle. \quad (\text{II.67})$$

En remarquant que

$$\hat{X}(t) - \hat{X}(0) = \hat{U}(t)^\dagger [\hat{X}, \hat{U}(t)], \quad (\text{II.68})$$

où $[\ ,]$ désigne le commutateur, on réécrit $\Delta X^2(t)$ sous la forme :

$$\Delta X^2(t) = \langle \varphi | [\hat{X}, \hat{U}(t)]^\dagger [\hat{X}, \hat{U}(t)] | \varphi \rangle. \quad (\text{II.69})$$

On est donc ramené au calcul de l'évolution du vecteur $[\hat{X}, \hat{U}(t)]|\varphi\rangle$. La manière la plus efficace de le faire est de procéder par grands pas d'évolution T et de développer l'opérateur d'évolution sur les polynômes de Chebyshev, comme expliqué dans la partie II.C :

$$\hat{U}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(T) Q_n(\hat{H}). \quad (\text{II.70})$$

D'où :

$$[\hat{X}, \hat{U}(T)]|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(T) [\hat{X}, Q_n(\hat{H})]|\varphi\rangle. \quad (\text{II.71})$$

Les commutateurs se calculent en utilisant la relation de récurrence des polynômes de Chebyshev :

$$bQ_{n+1}(\hat{H}) = (\hat{H} - a)Q_n(\hat{H}) - bQ_{n-1}(\hat{H}), \quad (\text{II.72})$$

avec $Q_0(\hat{H}) = 1$ et $Q_1(\hat{H}) = (\hat{H} - a)/\sqrt{2b}$. On en déduit la relation de récurrence pour les commutateurs :

$$b[\hat{X}, Q_{n+1}(\hat{H})] = [\hat{X}, (\hat{H} - a)Q_n(\hat{H})] - b[\hat{X}, Q_{n-1}(\hat{H})]. \quad (\text{II.73})$$

Pour alléger l'écriture, on utilise les notations suivantes :

$$\begin{aligned} |\alpha_n\rangle &= Q_n(\hat{H})|\varphi\rangle, \\ |\beta_n\rangle &= [\hat{X}, Q_n(\hat{H})]|\varphi\rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.74})$$

En utilisant la relation générale des commutateurs $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$, l'équation (II.73) devient :

$$b|\beta_{n+1}\rangle = (\hat{H} - a)|\beta_n\rangle - b|\beta_{n-1}\rangle + [\hat{X}, \hat{H}]|\alpha_n\rangle, \quad (\text{II.75})$$

avec $|\beta_0\rangle = 0$ et $|\beta_1\rangle = [\hat{X}, \hat{H}]|\varphi\rangle/\sqrt{2b}$.

Notons que $[\hat{X}, \hat{H}]$ est proportionnel à l'opérateur vitesse, qui est bien défini avec les conditions aux limites périodiques. On peut l'exprimer en fonction des intégrales de saut s_{ij} du hamiltonien :

$$[\hat{X}, \hat{H}] = \sum_{\langle i,j \rangle} s_{ij} \Delta x_{ij} |j\rangle \langle i|, \quad (\text{II.76})$$

où Δx_{ij} est la différence d'abscisse entre les sites i et j , à laquelle on a ajouté éventuellement $\pm L$ (longueur de la maille suivant x) pour obtenir la plus petite différence possible.

La récurrence (II.75) nécessite aussi la connaissance des vecteurs $|\alpha_n\rangle = Q_n(\hat{H})|\varphi\rangle$ qui apparaissent dans le développement de Chebyshev de $\hat{U}(T)|\varphi\rangle$. Les $|\alpha_n\rangle$ vérifient la relation de récurrence habituelle :

$$b|\alpha_{n+1}\rangle = (\hat{H} - a)|\alpha_n\rangle - b|\alpha_{n-1}\rangle, \quad (\text{II.77})$$

avec $|\alpha_0\rangle = |\varphi\rangle$ et $|\alpha_1\rangle = (\hat{H} - a)|\varphi\rangle/\sqrt{2b}$. L'algorithme consiste donc à faire les récurrences (II.75) et (II.77) en parallèle, et à sommer à mesure les séries :

$$\hat{U}(T)|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^N c_n(T)|\alpha_n\rangle \quad (\text{II.78})$$

$$[\hat{X}, \hat{U}(T)]|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^N c_n(T)|\beta_n\rangle \quad (\text{II.79})$$

Le nombre N de pas de récurrence nécessaires pour avoir une bonne précision dépend des mêmes critères que ceux discutés dans la partie II.C.3.c : du pas d'évolution T et de la largeur du spectre W .

On obtient alors $\hat{U}(T)|\varphi\rangle$ et $[\hat{X}, \hat{U}(T)]|\varphi\rangle$ avec une bonne précision. Pour obtenir l'évolution aux pas suivants, on utilise les relations :

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{U}((m+1)T)]|\varphi\rangle &= [\hat{X}, \hat{U}(T)\hat{U}(mT)]|\varphi\rangle \\ &= [\hat{X}, \hat{U}(T)]\hat{U}(mT)|\varphi\rangle + \hat{U}(T)[\hat{X}, \hat{U}(mT)]|\varphi\rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.80})$$

D'après ces relations, la donnée des vecteurs $\hat{U}(mT)|\varphi\rangle$ et $[\hat{X}, \hat{U}(mT)]|\varphi\rangle$ suffit pour obtenir ces mêmes vecteurs au pas suivant $(m+1)T$. Il n'est pas nécessaire de repartir à $t = 0$ et le coût numérique est donc proportionnel au nombre de pas d'évolution. On le savait déjà pour le calcul de $\hat{U}(mT)|\varphi\rangle$ (équation (II.35)), mais c'est vrai aussi pour le commutateur. On calcule d'abord $\hat{U}((m+1)T)|\varphi\rangle$ et $[\hat{X}, \hat{U}(T)]\hat{U}(mT)|\varphi\rangle$ en effectuant, en parallèle, les mêmes récurrences et sommations que (II.75), (II.77), (II.78) et (II.79), sauf que l'on remplace $|\varphi\rangle$ par $\hat{U}(mT)|\varphi\rangle$. Dans (II.80) apparaît aussi le terme $\hat{U}(T)[\hat{X}, \hat{U}(mT)]|\varphi\rangle$, que l'on calcule à partir de $[\hat{X}, \hat{U}(mT)]|\varphi\rangle$ en appliquant le développement de Chebyshev de $\hat{U}(T)$. Cela nécessite une troisième récurrence, qui n'était pas présente au premier pas d'évolution (car $[\hat{X}, \hat{U}(0)] = 0$) : les pas suivants ont donc un coût numérique un peu supérieur au premier, mais du même ordre. On obtient finalement les vecteurs à l'instant suivant : $\hat{U}((m+1)T)|\varphi\rangle$ et $[\hat{X}, \hat{U}((m+1)T)]|\varphi\rangle$. Et à chaque pas d'évolution, l'étalement quadratique $\Delta X^2(t)$ est simplement obtenu en calculant le carré de la norme de $[\hat{X}, \hat{U}(t)]|\varphi\rangle$.

II.E Applications

II.E.1 Modèles d'Anderson 2D et 3D

Les modèles d'Anderson 2D et 3D, dont nous avons déjà parlé dans le chapitre I, modélisent assez bien certains solides désordonnés [14]. Il s'agit de réseaux carrés et cubiques avec un couplage constant s (choisi comme unité d'énergie) entre premiers voisins, et des énergies de sites aléatoires réparties uniformément dans l'intervalle $[-V_d/2, V_d/2]$. Le paramètre V_d mesure donc la force du désordre statique. Ce désordre a pour effet de ralentir la propagation des électrons, et même dans certains cas de les localiser strictement (à température nulle). Les propriétés électroniques de ces modèles sont aujourd'hui bien établies, en particulier grâce à la théorie d'échelle de la transition métal-isolant [15, 16], qui a été confirmée par des études numériques [17].

Dans le modèle d'Anderson 2D, tous les états propres sont localisés spatialement, quel que soit le paramètre de désordre V_d . L'amplitude de chaque état propre $|E\rangle$ décroît

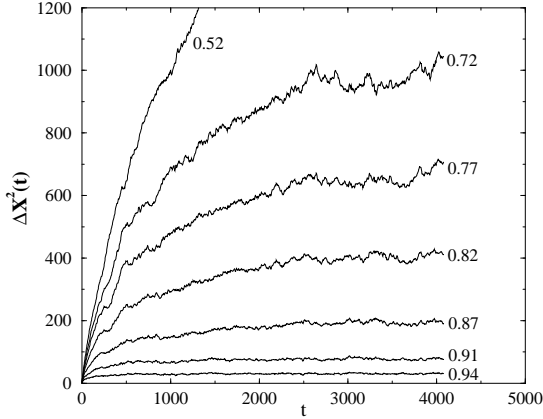


FIG. II.7 – Étalement quadratique de paquets d’ondes filtrés à différentes énergies dans le modèle d’Anderson 2D avec un désordre $V_d = 5$. Le rapport entre l’énergie de filtrage et l’énergie du bord de bande est indiqué pour chaque courbe.

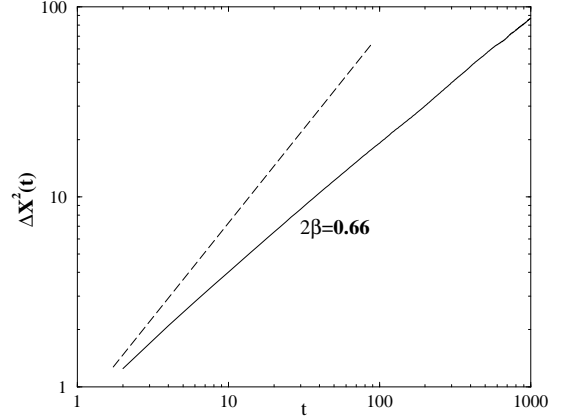


FIG. II.8 – Diffusion anormale $\Delta X^2(t) \sim t^{2/3}$ d’un paquet d’ondes filtré au centre de bande, dans le modèle d’Anderson 3D, avec un désordre critique $V_d = 16.3$. La droite pointillée représente une diffusion classique ($\Delta X^2(t) \sim t$).

exponentiellement, autour de la zone où il est localisé, sur une distance caractéristique $\xi(E)$ appelée longueur de localisation. La conséquence sur la diffusion quantique est qu’elle reste bornée spatialement : l’étalement quadratique moyen de $|E\rangle$,

$$\Delta X^2(t) = \langle E | (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^2 | E \rangle \quad (\text{II.81})$$

augmente aux temps courts, puis sature à une valeur de l’ordre de $\xi(E)^2$. D’autre part, plus l’énergie E est proche du bord de bande, plus $\xi(E)$ est petite. Nous devrions donc observer cette décroissance en calculant l’étalement de paquets d’ondes filtrés à différentes énergies, selon la méthode numérique décrite dans la partie II.D.

Nous avons fait ce calcul pour un paramètre de désordre $V_d = 5$, dans un réseau de taille 200×50 . Les états filtrés ont tous une incertitude en énergie $[\langle (\hat{H} - E)^2 \rangle]^{1/2} \simeq 0.2$, c’est à dire 2 % de la largeur de bande. Il est important de noter que, bien que les états propres soient localisés, les états filtrés que l’on construit sont étendus à tout le système : ce sont des combinaisons linéaires d’un grand nombre d’états propres localisés à différents endroits. D’où l’utilisation de la méthode des conditions aux limites périodiques, décrite précédemment, qui évite les problèmes d’effets de bords. La figure II.7 représente l’évolution temporelle de l’étalement quadratique, pour différentes énergies de filtrage. On observe bien la diminution de $\xi(E)$ lorsque l’on se rapproche du bord de bande. Notons que l’étalement $[\Delta X^2(t)]^{1/2}$ reste nettement inférieur à la longueur du système et que l’on n’est donc pas gêné par les effets de taille finie.

Dans le modèle d'Anderson 3D, pour un désordre $V_d < 16.3$, les états de bords de bande sont localisés et ont une propagation bornée, tandis que les états de milieu de bande sont étendus et ont une propagation diffusive. Les énergies séparant ces deux types d'états sont appelés seuils de mobilité. Pour le désordre critique $V_d \simeq 16.3$, les seuils de mobilité se rejoignent au centre de bande. Tous les états sont localisés, sauf les états du centre de bande qui ont, d'après la théorie d'échelle de la transition métal-insolant, une diffusion quantique anormale de la forme

$$\Delta X^2(t) \sim t^{2\beta}, \quad (\text{II.82})$$

avec $\beta = 1/3$. Cette diffusion est intermédiaire entre une propagation bornée ($\beta = 0$) et une diffusion classique ($\beta = 1/2$).

Nous avons fait ce calcul dans un réseau de taille $200 \times 50 \times 50$. L'état filtré au centre de bande a une résolution en énergie inférieure à 1 % de la largeur de bande. La propagation est très lente et on observe bien la loi de diffusion anormale ci-dessus, avec un exposant $\beta = 1/3$.

II.E.2 Réseau carré 2D avec flux magnétiques aléatoires

Nous considérons un réseau carré avec des énergies de sites nulles et des intégrales de saut de module constant s (choisi comme unité d'énergie). Ici le désordre est d'un tout autre type que dans le modèle d'Anderson. Il s'agit de flux magnétiques aléatoires traversant chaque carré du réseau. Les valeurs de flux sont réparties uniformément dans l'intervalle $[0, \Phi_0]$, où $\Phi_0 = h/e$ est le quantum de flux. Ces flux introduisent des intégrales de saut complexes dans le modèle de liaisons fortes :

$$s_{ij} = s e^{i\theta_{ij}}. \quad (\text{II.83})$$

Il y a donc un effet sur la phase de la fonction d'ondes, et les interférences quantiques sont fortement perturbées par rapport au cas du réseau 2D périodique. Ce modèle a été étudié par différentes méthodes [18, 19]. Le spectre d'énergie comporte une seule bande, et il est bien établi que les états électroniques sont de plus en plus localisés lorsque l'on se rapproche du bord de bande.

Pour tester notre méthode numérique, nous avons pris les mêmes paramètres que dans la référence [19]. La taille du réseau est de 200×200 . Nous avons filtré des états à l'énergie $E = -3.35$, proche du bord de bande. La seule différence par rapport à la référence [19] est que nous avons utilisé la méthode des conditions aux limites périodiques décrite dans la partie II.D, ce qui nous permet de considérer, sans problèmes d'effets de bords, des états filtrés étendus à tout le système. Nous obtenons ainsi des états mieux résolus en énergie que dans la référence [19], où sont considérés des états

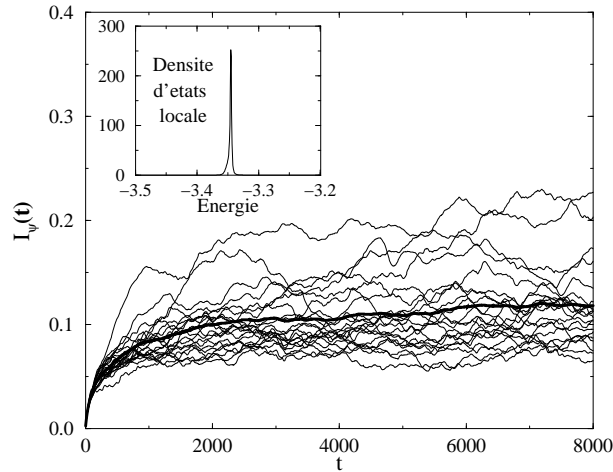


FIG. II.9 – *Etalement quadratique de paquets d'ondes filtrés dans un réseau carré 2D avec flux magnétiques aléatoires. Le calcul a été fait pour 20 configurations différentes des flux, avec toujours la même énergie de filtrage, près du bord de bande. La courbe en gras est la moyenne sur toutes les configurations. La densité d'états locale de l'un des états filtrés est représentée en insert.*

initialement restreints à une zone centrale du réseau. Les états filtrés que nous avons obtenu ont une incertitude en énergie variant de 0.3 % à 1 % de la largeur de bande.

La figure II.9 représente l'évolution temporelle de $\Delta X^2(t)$ pour 20 configurations différentes des flux aléatoires. Pour chaque configuration, l'état filtré est obtenu à partir d'un état de phase aléatoire différent lui aussi. Les états sont, comme prévu, localisés, et il y a des fluctuations assez grandes d'une configuration à l'autre. La moyenne de $\Delta X^2(t)$ sur les 20 configurations est assez régulière et permet d'estimer la longueur de localisation moyenne. On trouve $\xi \simeq 13a$, où a est le paramètre de maille du réseau, ce qui est en bon accord avec les autres études [18, 19]. Nous avons aussi vérifié la variation (rapide) de ξ avec l'énergie.

II.E.3 Oscillations Aharonov-Bohm dans un nanotube de carbone, en présence de désordre

Comme dernier exemple d'application, nous considérons un système qui sera étudié plus en détail dans le chapitre IV. Il s'agit d'un nanotube de carbone monofeuillet de chiralité $(9, 0)$, avec un désordre introduit par des énergies de sites aléatoires. Nous choisissons ici un paramètre de désordre $V_d = 3$. Le modèle de liaisons fortes correspondant est défini dans le chapitre IV.

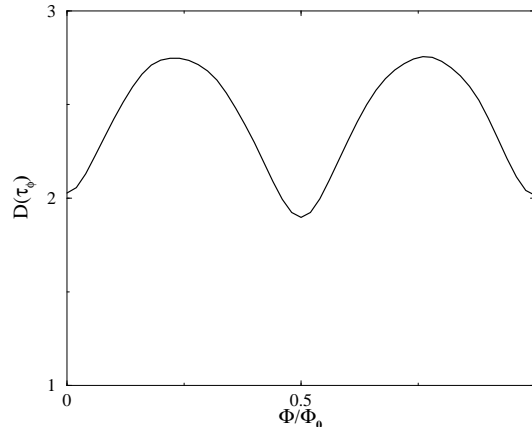


FIG. II.10 – Oscillations Aharonov-Bohm de la diffusivité en fonction du flux magnétique dans un nanotube de carbone $(9, 0)$, en présence d'un désordre fort $V_d = 3$.

Disons simplement ici qu'avec cette valeur du désordre, le modèle se comporte comme un cylindre métallique désordonné. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, ce désordre est trop fort et n'est pas réaliste physiquement. Mais l'intérêt pour l'instant est de retrouver, avec notre méthode numérique, un résultat connu de la théorie du transport dans les cylindres métalliques désordonnés, à l'échelle mésoscopique. En présence d'un champ magnétique parallèle à l'axe du cylindre, les effets d'interférences quantiques sont modifiés et la localisation due au désordre statique est plus ou moins grande selon la valeur du flux magnétique Φ à travers la section du cylindre. La conductance oscille périodiquement avec la valeur du flux, avec une période $\Phi_0/2$ où $\Phi_0 = h/e$ est appelé le quantum de flux. La conductance est minimale pour $\Phi = 0$ (modulo $\Phi_0/2$). Cette théorie sera décrite dans le chapitre IV.

Une bonne approximation de la conductivité est obtenue à partir de la formule d'Einstein :

$$\sigma_{DC} = e^2 n(E_F) D(E_F, \tau_\phi), \quad (\text{II.84})$$

où τ_ϕ est le temps de collision inélastique, au-delà duquel il y a perte de cohérence de phase et où la diffusivité $D(E_F, t)$ devient constante. Nous avons calculé, pour de nombreuses valeurs du flux magnétique, la diffusivité au bout d'un temps fixé τ_ϕ . La valeur de τ_ϕ a été choisie suffisamment grande pour que l'électron ait le temps de faire plusieurs tours de cylindre et que le flux magnétique ait donc le temps d'influencer les interférences quantiques. Le résultat est représenté sur la figure II.10. On observe bien l'oscillation de la diffusivité en fonction du flux, avec une période $\Phi_0/2$. Ici, nous n'avons pas considéré un état filtré en énergie, mais un état de phase aléatoire. Le résultat est donc moyenné sur tous les états du système.

Dans le chapitre IV, nous étudierons des situations plus réalistes et qui ne sont pas

décrites par la théorie des cylindres désordonnés. L'approche numérique nous sera donc très utile.

II.F Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de trouver la meilleure manière de calculer l'étalement quadratique $\Delta X^2(E_F, t)$, en considérant d'abord le problème de l'évolution temporelle, puis celui de l'évaluation de la trace sur une fenêtre d'énergie.

Concernant la résolution numérique de l'ESDT, nous n'avons pas trouvé de méthode qui soit nettement meilleure que celle de Chebyshev. Mais nous avons établi des bornes assez fines de l'erreur, qui montrent que les méthodes de Chebyshev et de récursion sont beaucoup plus efficaces et précises que les méthodes du second ordre telles que Runge-Kutta. Cette efficacité est sûrement due au fait que l'on étudie des systèmes discrétisés spatialement, et qui ont donc un spectre borné (voir annexe A). D'ailleurs, le nombre d'itérations de \hat{H} nécessaires pour calculer l'évolution sur une certaine durée est à peu près égal au nombre de « sauts » électroniques entre orbitales voisines, pendant cette durée. Il semble donc envisageable d'appliquer ces méthodes d'espace réel à d'autres systèmes discrétisés spatialement. Par exemple, on pourrait calculer la propagation d'ondes électromagnétiques dans des milieux inhomogènes, après avoir discrétisé l'espace en mailles suffisamment fines.

Le filtrage en énergie peut être fait soit par la méthode de la fraction continue [3, 4], soit par l'opérateur de filtrage gaussien. Nous avons utilisé cette seconde méthode, mais la première a aussi ses avantages et pourrait s'avérer utile à l'avenir. La grande amélioration que nous avons apportée concerne le calcul de la trace. Nous utilisons des états de phase aléatoire, très représentatifs de tout le système, ce qui nous permet, dans la plupart des cas, de calculer la moyenne de $\Delta X^2(t)$ en considérant un seul état. Ceci est très rentable du point de vue du coût numérique. Mais le gros problème était de définir l'étalement quadratique de ces états, étendus à tout le système et donc soumis à des effets de bords. Après diverses tentatives [6], nous avons résolu ce problème en utilisant des conditions aux limites périodiques, et en définissant proprement $\Delta X^2(t)$.

Nous avons validé cette méthode numérique en l'appliquant à divers systèmes désordonnés, en présence ou non d'un champ magnétique, et nous avons retrouvé des résultats connus. Cette méthode permet donc de mettre en évidence des phénomènes d'interférences quantiques très variés, et non triviaux. Et comme elle s'applique à n'importe quel modèle de liaisons fortes, elle devrait s'avérer fructueuse pour étudier le transport à l'échelle mésoscopique dans de nombreux matériaux.

Bibliographie

- [1] R. Haydock, Solid State Physics **35**, Ed. F. Seitz, D. Turnbull et H. Ehrenreich, New York academic, 216 (1980).
- [2] D. Mayou et S.N. Khanna, J. Phys. I France **5**, 1199 (1995).
- [3] S. Roche et D. Mayou, Phys. Rev. Lett. **79**, 2518 (1997).
- [4] S. Roche, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (1996).
- [5] C. Leforestier et al., J. Comput. Phys. **94**, 59 (1991).
- [6] F. Triozon, S. Roche et D. Mayou, RIKEN Review No. **29**, 73 (June 2000).
- [7] D. Mayou, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (1987).
- [8] T. Iitaka, Phys. Rev. B **49**, 4684 (1994).
- [9] H. Tal-Ezer, R. Kosloff et C. Cerjan, J. Comput. Phys. **100**, 179-187 (1992).
- [10] T.J. Park et J.C. Light, J. Chem. Phys. **85**, 5870 (1986).
- [11] R. Haydock, dans *Orthogonal Polynomials: Theory and Practice*, Ed. P. Nevai (NATO ASI Series **294**, Kluwer, Dordrecht), 217 (1990).
- [12] M. Abramowitz et I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover, New York (1970).
- [13] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran, Second Edition*, Cambridge University Press (1992).
- [14] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [15] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello et T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. **42**, 673 (1979).
- [16] P.A. Lee et T.V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
- [17] B. Kramer et A. Mac Kinnon, Rep. Prog. Phys. **56** 1469 (1993).
- [18] T. Sugiyama et N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **70**, 1980 (1993); Y. Avishai, Y. Hatsugai et M. Kohmoto, Phys. Rev. B **47**, 9561 (1993); K. Yang et R.N. Bhatt, Phys. Rev. B **55**, R1992 (1997); X.C. Xie, X.R. Wang et D.Z. Liu, Phys. Rev. Lett. **80**, 3563 (1998).
- [19] T. Kawarabayashi et T. Ohtsuki, Phys. Rev. B **51**, 10897 (1995).
- [20] J.P. Gaspard (et références citées), dans *The Recursion Method and Its Applications*, Ed. D.G. Pettifor et D.L. Weaire, Solid State Sciences **58**, Springer-Verlag, 72 (1985).

Chapitre III

Transport électronique dans les quasicristaux

III.A Introduction

Dans ce chapitre, nous utilisons les méthodes numériques du chapitre précédent pour étudier le transport dans des modèles quasipériodiques. Il existe plusieurs théories du transport dans les quasicristaux. Celle que nous considérons ici est basée sur l'hypothèse d'une diffusion quantique anormale :

$$\Delta X^2(E_F, t) = At^{2\beta}, \quad (\text{III.1})$$

où $0 < \beta < 1$. De telles lois ont été mises en évidence dans des modèles quasipériodiques simples 1D ou 2D et il est donc naturel de penser qu'elles existent aussi dans les quasicristaux réels. Le but de notre travail est de voir si ces lois de diffusion anormale se généralisent à des modèles plus complexes 2D ou 3D qui sont, nous l'espérons, plus proches de la réalité.

Dans la partie III.B, nous présentons brièvement les quasicristaux et leur structure particulière. La notion d'ordre quasipériodique est illustrée par l'exemple de la chaîne de Fibonacci. Nous discutons les propriétés électroniques connues de ce modèle 1D, en particulier la diffusion quantique anormale. Puis nous résumons les principaux résultats expérimentaux sur la conductivité des quasicristaux.

Dans la partie III.C, nous calculons la diffusion quantique dans les pavages de Rauzy généralisés 2D et 3D, qui sont des pavages topologiquement complexes. Nous calculons cette diffusion pour des états filtrés en énergie [1], de manière à voir l'influence de la position du niveau de Fermi, qui semble importante dans les quasicristaux réels.

Dans la partie III.D, nous étudions l'effet d'un désordre statique sur la propagation, dans un modèle de Fibonacci 3D [2]. D'après les résultats expérimentaux, l'effet du

désordre est très particulier dans les quasicristaux. Une étude numérique similaire avait déjà été faite par S. Roche et D. Mayou [3, 4]. Ici nous tirons parti de l'amélioration des méthodes numériques, et nous changeons les paramètres du modèle pour voir s'il existe d'autres régimes de propagation.

III.B Les quasicristaux : structure et propriétés électroniques

III.B.1 Découverte des quasicristaux

En 1984, Shechtman et al. ont présenté des clichés de diffraction X très surprenants d'un alliage binaire AlMn [5]. Les pics de diffraction étaient aussi fins que ceux obtenus avec de bons cristaux, mais ils étaient placés selon une symétrie icosaédrique incompatible avec la périodicité. On retrouvait tous les axes de symétrie par rotation de l'icosaèdre, et en particulier les six axes de symétrie 5, or cette symétrie est impossible pour tout arrangement périodique d'atomes. Ils en conclurent que la structure étudiée était constituée d'agrégats icosaédriques tous orientés dans la même direction (ordre orientationnel à longue portée), mais empilés de manière non périodique. Avant cette découverte, la plupart des physiciens pensaient que tout solide ordonné était périodique [6], à part certains cristaux ayant une faible modulation incommensurable, et des tentatives furent faites pour expliquer ces résultats expérimentaux par une structure cristalline à grande maille [7]. Mais il fallut admettre que cet alliage, ainsi que d'autres alliages découverts peu après, présentaient un nouveau type d'ordre à longue distance non cristallin, appelé ordre quasipériodique. Ces matériaux nouveaux furent donc appelés « quasicristaux ». La référence [8] donne une liste assez complète des phases quasicristallines connues à ce jour. De nombreux quasicristaux sont des alliages ternaires à base d'aluminium et avec des proportions bien précises. Citons les phases icosaédriques AlCuFe et AlPdMn, qui sont d'une qualité structurale comparable à celle des meilleurs cristaux. Il existe aussi des phases décagonales, périodiques dans une direction et quasipériodiques dans le plan perpendiculaire. Les phases quasicristallines coexistent souvent avec des phases cristallines de compositions très voisines (différence inférieure à 1 %). Certaines de ces phases cristallines ont une grande cellule unité qui coïncide localement avec la structure de la phase quasicristalline voisine : elles sont appelées phases approximantes.

Les mathématiciens avaient déjà défini la notion de quasipériodicité. L'exemple le plus connu est le pavage de Penrose (figure III.1). Ce pavage ne peut pas être périodique puisqu'il est invariant par une rotation d'angle $2\pi/5$, mais il possède un ordre à longue portée et sa construction obéit à des règles bien précises. Guidés par ces notions déjà existantes et par les clichés de diffraction, les physiciens proposèrent des modèles de

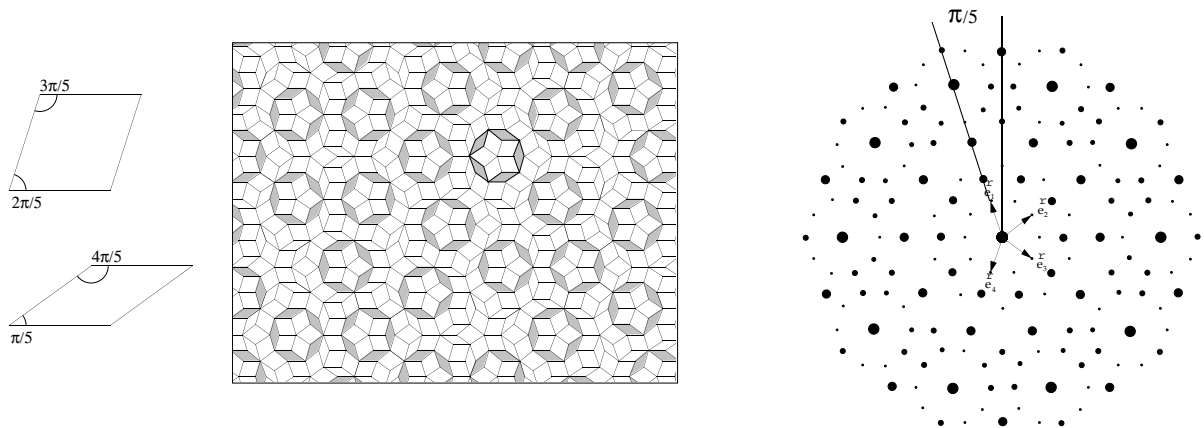


FIG. III.1 – A droite : un morceau du pavage de Penrose et les deux tuiles élémentaires qui le composent. A gauche : sa figure de diffraction.

structures pour les quasicristaux. Une méthode générale pour construire toutes sortes de structures quasipériodiques est la méthode de coupe et projection. Duneau et Katz ont généralisé cette méthode et ont ainsi construit un pavage quasipériodique 3D à symétrie icosaédrique dont les figures de diffraction théoriques correspondent très bien à celles observées dans AlMn [9]. Depuis, de nombreux raffinements ont été apportés à la méthode de coupe et projection, afin d'obtenir les modèles de structure les plus proches possibles de la réalité (références [10] et [11] pour une revue). C'est une tâche difficile car, expérimentalement, on ne sait pas déterminer directement la position des atomes.

Pour illustrer la notion de quasipériodicité, nous allons décrire la méthode de coupe et projection dans le cas le plus simple d'une structure quasipériodique 1D, la chaîne de Fibonacci, dont nous feront apparaître les propriétés géométriques importantes qui se généralisent aux structures quasipériodiques plus complexes.

III.B.2 Construction et propriétés de la chaîne de Fibonacci

III.B.2.a Méthode de coupe et projection

La construction de la chaîne de Fibonacci est illustrée sur la figure III.2. On part d'un réseau carré 2D avec un « atome » à chaque noeud du réseau et on le coupe par une bande de pente irrationnelle $1/\tau$, où $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ est le *nombre d'or*. La bande est semi-ouverte : la frontière fermée contient l'origine et l'autre frontière est exclue. Sa largeur est telle qu'elle contient exactement l'un des carrés du réseau 2D. Tous les atomes contenus dans la bande sont projetés sur la droite frontière et on obtient une chaîne d'atomes avec deux distances possibles A (longue) et B (courte) entre voisins.

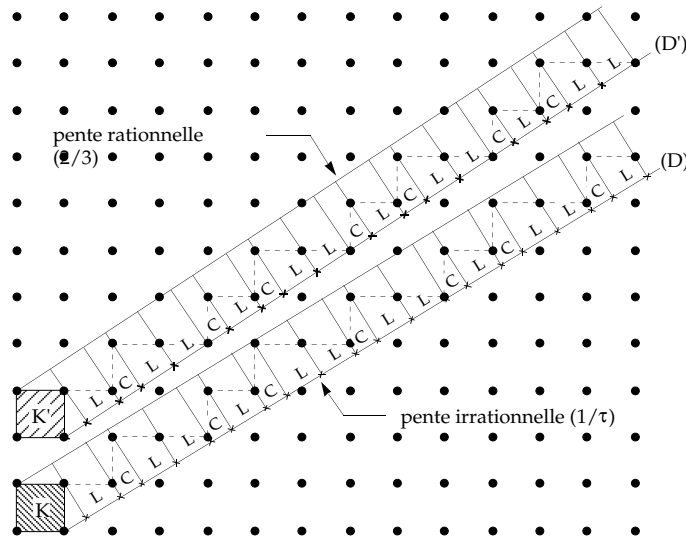


FIG. III.2 – Construction de la chaîne de Fibonacci et de son 3^{ème} approximant par la méthode de coupe et projection.

A correspond à la projection d'un côté horizontal du carré et B à la projection d'un côté vertical.

La chaîne de Fibonacci est apériodique car la pente $1/\tau$ de la bande de coupe est irrationnelle. Des chaînes périodiques dites *approximantes* sont obtenues avec des bandes de pente rationnelle proche de $1/\tau$ (figure III.2). Dans le cas du nombre d'or τ , la suite de Fibonacci, définie par

$$F_{n+1} = F_n + F_{n-1} \text{ avec } F_0 = F_1 = 1, \quad (\text{III.2})$$

permet d'obtenir une suite de rationnels F_{n+1}/F_n qui tend vers τ . La bande de coupe de pente F_{n-1}/F_n définit le $n^{\text{ième}}$ approximant de la chaîne de Fibonacci. Partant de l'origine du réseau carré, la translation de vecteur (F_n, F_{n-1}) conduit à un site équivalent, c'est à dire situé lui aussi sur la frontière de la bande. La période de la chaîne est donnée par ce vecteur translation, et chaque maille contient F_{n-1} liens courts et F_n liens longs, soit au total $F_{n-1} + F_n = F_{n+1}$ atomes. Plus n est grand, plus l'approximant ressemble à la chaîne de Fibonacci, mais plus sa maille élémentaire est grande : la chaîne de Fibonacci peut être vue comme une chaîne de maille infinie et elle n'est donc pas périodique.

La méthode de coupe et projection permet de construire une grande variété de structures quasipériodiques. En particulier, des structures icosaédriques comparables aux structures réelles sont obtenues à partir d'un réseau périodique de dimension 6, coupé et projeté dans un sous-espace de dimension 3 correspondant à l'espace physique.

Les 3 vecteurs de base du sous-espace physique ont des pentes irrationnelles par rapport aux vecteurs de la base canonique du réseau de dimension 6, et là encore c'est le nombre d'or qui intervient. Quant au pavage de Penrose, il est obtenu par coupe et projection d'un réseau de dimension 5 vers un sous-espace de dimension 2.

III.B.2.b Figure de diffraction

Grâce à la méthode de coupe et projection, la transformée de Fourier d'un pavage quasipériodique s'exprime simplement en fonction de celle du réseau périodique de l'espace total. Considérons par exemple une chaîne de Fibonacci avec un atome ponctuel par site, issue de la coupe et projection d'un réseau carré d'atomes ponctuels. La densité $\mu(\mathbf{x})$ du réseau carré est une somme de pics de Dirac situés aux noeuds du réseau. Si a est le pas du réseau, le développement de Fourier de $\mu(\mathbf{x})$ s'écrit

$$\mu(\mathbf{x}) = \frac{1}{a^2} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}_{nm} \cdot \mathbf{x}}, \quad \text{avec} \quad \mathbf{k}_{nm} = \frac{2\pi n}{a} \mathbf{i} + \frac{2\pi m}{a} \mathbf{j}. \quad (\text{III.3})$$

La densité de la chaîne de Fibonacci s'exprime simplement en fonction de la densité du réseau carré :

$$\rho(x_{\parallel}) = \int_0^l dx_{\perp} \mu(x_{\parallel}, x_{\perp}), \quad (\text{III.4})$$

où x_{\parallel} est la composante parallèle à la bande de coupe, x_{\perp} la composante perpendiculaire et l la largeur de la bande. En remplaçant μ par son développement de Fourier (III.3), on obtient :

$$\rho(x_{\parallel}) = \frac{1}{a^2} \sum_{n,m} l e^{ik_{nm}^{\perp} l/2} \text{sinc}\left(\frac{k_{nm}^{\perp} l}{2}\right) e^{ik_{nm}^{\parallel} x_{\parallel}}. \quad (\text{III.5})$$

Donc les composantes de Fourier du pavage quasipériodique sont les projections sur l'espace parallèle des composantes de Fourier du réseau périodique,

$$k_{nm}^{\parallel} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \left(n + \frac{m}{\tau} \right), \quad (\text{III.6})$$

avec un poids qui dépend de la projection perpendiculaire, proportionnellement à $\text{sinc}(k_{nm}^{\perp} l/2)$.

Plusieurs remarques s'imposent ici. Tout d'abord, on voit que deux entiers n et m sont nécessaires pour indexer les pics de diffraction de la chaîne de Fibonacci. Plus généralement, le nombre d'entiers nécessaires est égal à la dimension de l'espace total. Pour les modèles de structure des phases icosaédriques, obtenus par coupe et projection d'un espace de dimension 6 vers un sous-espace de dimension 3, il faut donc 6 entiers pour indexer les pics de diffraction. De plus, en raison de l'irrationalité de τ , l'ensemble des pics de diffraction donnés par l'équation (III.6) est dense dans l'espace réciproque. Ce résultat est général à tous les pavages quasipériodiques. Mais si l'on suppose que lors

d'une mesure de diffraction, le détecteur à une sensibilité finie, alors seuls les pics ayant une amplitude ($\text{sinc}(k_{nm}^\perp l/2)$) au dessus d'un certain seuil seront visibles : il reste alors un ensemble discret et non dense de pics. Tous ces résultats concernant l'indexation des pics et leur intensité sont en bon accord avec les clichés de diffraction expérimentaux [9].

III.B.2.c Auto-similarité et isomorphisme local

Les approximants successifs, ainsi que la chaîne de Fibonacci, peuvent aussi être construits par une méthode dite d'inflation, à partir de deux segments de longueurs différentes A et B . En partant du fragment $S_0 = A$ et en appliquant la règle d'inflation $A \rightarrow AB$ et $B \rightarrow A$, on obtient la suite $S_1 = AB$, $S_2 = ABA$, $S_3 = ABAAB$, $S_4 = ABAABABA$, $S_5 = ABAABABAABAAB$ et ainsi de suite... On peut démontrer que S_n est une maille élémentaire du $n^{\text{ième}}$ approximant et qu'à la limite $n \rightarrow \infty$, on tend vers la chaîne de Fibonacci, notée S_∞ . S_∞ est invariante par application de la règle d'inflation, à une translation globale près. On peut en déduire une première propriété importante de la chaîne de Fibonacci, l'auto-similarité. Partant d'une chaîne constituée de liens A et B , on peut effectuer une règle d'inflation inverse : tous les motifs AB sont nommés A' et tous les A restants sont nommés B' . On obtient une chaîne de Fibonacci constituée de motifs plus gros A' et B' . A chaque répétition de cette opération, on obtient une division de la chaîne initiale en deux motifs de plus en plus gros et toujours ordonnés suivant la séquence de Fibonacci. On voit donc que l'ordre à l'échelle atomique se retrouve à n'importe quelle échelle supérieure. Comme on le verra, cette propriété d'auto-similarité a des conséquences importantes sur les propriétés électroniques des modèles de Fibonacci. De nombreux autres pavages quasipériodiques, même de dimension 2 ou 3, sont auto-similaires. C'est, par exemple, le cas pour le pavage de Penrose et le pavage octogonal.

Une autre propriété, générale à tous les pavages quasipériodiques, est l'isomorphisme local, exprimé par le théorème de Conway : quelle que soit l'échelle L considérée, tout motif de taille L se répète à une distance de l'ordre de L . Ce théorème est lié à la précision de l'approximation d'un irrationnel par une suite de rationnels. Dans le cas du nombre d'or, on a :

$$\frac{1}{2F_n F_{n+1}} < \left| \tau - \frac{F_{n+1}}{F_n} \right| < \frac{1}{F_n F_{n+1}} . \quad (\text{III.7})$$

Cela signifie que l'approximant $n + 1$, dont la bande de coupe a une pente F_n/F_{n+1} , et dont la période est F_{n+2} , « approxime » la chaîne de Fibonacci avec une erreur sur la direction de coupe de l'ordre de $1/F_{n+2}^2$. Pour une section quelconque de la chaîne de Fibonacci, notée M_0 et contenant F_{n+2} atomes, considérons les F_{n+2} sites correspondants du réseau carré. Ils sont contenus dans la bande de coupe de pente $1/\tau$.

On peut généralement tracer une autre bande de coupe, de pente F_n/F_{n+1} , et décalée de manière à contenir ces mêmes F_{n+2} sites. Dans l'approximant associé à cette bande, la section M_0 se répète périodiquement. D'après la différence de pente (III.7), lorsque l'on passe à la maille d'approximant adjacente M_1 (déplacement horizontal F_{n+1}), les bandes de coupes respectives de la chaîne de Fibonacci et de l'approximant s'éloignent verticalement d'une distance de l'ordre de $1/F_{n+1}$. Donc, en moyenne, une fraction très minoritaire $1/F_{n+1}$ des atomes de la chaîne de Fibonacci différeront de ceux de la maille d'approximant M_1 : il s'agit des atomes entrant ou sortant de la bande de coupe de pente $1/\tau$. Ceci signifie que la plupart des motifs de la section M_0 de la chaîne de Fibonacci se retrouvent dans la section adjacente, à une distance F_{n+2} . D'où le théorème de Conway. Ce raisonnement s'étend à tous les pavages obtenus par coupe et projection, quels que soient leur dimension et le (ou les) irrationnel(s) définissant la direction de coupe. On utilise là encore le fait que tout irrationnel peut être approximé, en le développant en fraction continue, par un rationnel p/q avec une précision de l'ordre de $1/q^2$, comme on l'a vu pour le nombre d'or.

III.B.2.d Propriétés spectrales

A partir de la chaîne de Fibonacci, on peut définir différents modèles de liaisons fortes quasipériodiques. Dès 1983, Kohmoto et al. ont étudié le spectre de tels modèles [12]. Ici nous considérons le hamiltonien de Niu et Nori : les énergies de sites sont nulles et les intégrales de saut entre plus proches voisins sont égales à t_A ou à t_B selon que le lien est long ou court [13]. Ce modèle est représenté sur la figure III.3.

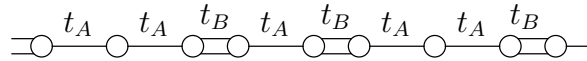


FIG. III.3 – Le modèle de liaisons fortes de Niu et Nori.

L'auto-similarité de la chaîne de Fibonacci a des conséquences importantes sur le spectre du hamiltonien. Niu et Nori ont supposé $t_B \gg t_A$ et ont utilisé un schéma de renormalisation pour calculer perturbativement les spectres des approximants successifs [13, 14]. Ils ont remarqué que les spectres successifs ont de plus en plus de bandes, disjointes et de largeurs de plus en plus petites. Le nombre de bandes interdites tend vers l'infini et la somme des largeurs des bandes permises tend vers zéro, un peu comme dans l'ensemble fractal de Cantor. Les études numériques, dans ce modèle et dans d'autres [14, 15], confirment ces résultats perturbatifs.

De tels spectres sont appelés « spectres *singuliers continus* » et sont décrits par l'analyse multifractale [16]. Pour résumer, l'analyse multifractale consiste à diviser l'intervalle d'énergie contenant le spectre en petits intervalles de taille Δ , et à calculer

la mesure spectrale (ou densité d'états intégrée) de chacun. Dans un cristal infini, le spectre est *continu*: la mesure spectrale d'un intervalle de taille Δ est proportionnelle à Δ . En revanche, dans une chaîne de Fibonacci infinie, les mesures spectrales des intervalles non-vides décroissent selon différentes lois de puissance Δ^α , avec $0 < \alpha < 1$, donc elles décroissent moins vite que Δ . Cela signifie que les états ont tendance à se concentrer dans certaines zones d'énergie. Il y a différents types d'intervalles décroissant avec des exposants α différents, d'où la nécessité de l'analyse *multifractale*.

On peut aussi définir les dimensions anormales D_q du spectre, reliées aux exposants α précédents. Dans un cristal, $D_q = 1, \forall q$. Pour un spectre singulier continu, $0 < D_q < 1$. Voici l'interprétation qualitative de certaines de ces dimensions anormales [14]. D_0 est la *dimension de Hausdorff*: le nombre d'intervalles de taille Δ nécessaires pour couvrir *tout* le spectre varie comme Δ^{-D_0} . D_1 est la *dimension d'information*: le nombre d'intervalles nécessaires pour couvrir *la majorité* du spectre varie comme Δ^{-D_1} . D_2 mesure la *corrélation moyenne* de la mesure spectrale $d\mu(E)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\mu(E) \int_{E-\Delta/2}^{E+\Delta/2} d\mu(E') \sim \Delta^{D_2}. \quad (\text{III.8})$$

D_q décroît avec q , donc on a $D_2 < D_1 < D_0$.

III.B.2.e Etats critiques et diffusion anormale

La nature des états électroniques des chaînes de Fibonacci a été étudiée numériquement, et analytiquement dans certains cas. On observe généralement des états critiques, dont l'enveloppe décroît spatialement en loi de puissance. Ces états sont intermédiaires entre des états localisés (décroissance exponentielle) et des états étendus. L'isomorphisme local semble jouer un rôle dans l'existence de ces états critiques: la fonction d'ondes se répète presque à l'identique d'un motif à un autre, mais avec une amplitude qui décroît.

En ce qui concerne la propagation de ces états critiques, on observe des lois de diffusion anormale. Les études portent généralement sur des états $|\psi\rangle$ initialement localisés sur un site de la chaîne. On considère deux grandeurs: la *fonction d'autocorrélation temporelle* $C(t)$ et l'*étalement quadratique moyen* $\Delta X^2(t)$. $C(t)$ est la moyenne, entre 0 et t , de la probabilité de retour à l'origine $p(t) = |\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle|^2$:

$$C(t) = \frac{1}{t} \int_0^t p(t') dt'. \quad (\text{III.9})$$

Les études numériques montrent des évolutions en lois de puissance pour $C(t)$ et $\Delta X^2(t)$:

$$C(t) \propto t^{-\alpha} \quad (\text{III.10})$$

$$\Delta X^2(t) \propto t^{2\beta}, \quad (\text{III.11})$$

où α et β sont compris entre 0 et 1. Ces exposants dépendent du modèle de liaisons fortes considéré. Ils diminuent avec la force du potentiel quasipériodique, ce qui veut dire que la propagation est plus lente.

III.B.2.f Lien entre la diffusion quantique et la nature du spectre

Les relations présentées ici, entre la diffusion quantique et les dimensions anormales du spectre, sont valables pour tout système, de dimension quelconque d , ayant un spectre continu ou singulier continu.

Soit un état $|\psi\rangle$ initialement localisé sur un seul site du système, dont la mesure spectrale locale est notée $d\mu_\psi(E)$. Généralement, $d\mu_\psi(E)$ a les mêmes propriétés multifractales que la mesure spectrale totale $d\mu(E)$, et on peut donc définir des dimensions anormales D_q^ψ .

Considérons d'abord la fonction d'autocorrélation temporelle (III.9). On peut montrer, par décomposition spectrale, que la probabilité de retour à l'origine $p(t)$ dépend uniquement de la mesure spectrale locale $d\mu_\psi(E)$:

$$p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu_\psi(E) \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu_\psi(E') e^{-i(E-E')t/\hbar}. \quad (\text{III.12})$$

La seconde intégrale est dominée par les énergies E' telles que $|E - E'| < \hbar/t$. En dehors de cet intervalle, l'exponentielle oscille rapidement avec E' et son intégrale est petite. On s'attend donc à ce que $p(t)$ soit de l'ordre de la corrélation moyenne (III.8) de la mesure spectrale $d\mu_\psi(E)$, avec $\Delta \simeq \hbar/t$. D'où :

$$p(t) \sim \left(\frac{1}{t}\right)^{D_2^\psi}. \quad (\text{III.13})$$

Ceci n'est pas exact. En revanche, il existe une relation exacte pour $C(t)$ [17] :

$$C(t) \sim \left(\frac{1}{t}\right)^{D_2^\psi}. \quad (\text{III.14})$$

D'où l'exposant α (défini par (III.10)) :

$$\alpha = D_2^\psi. \quad (\text{III.15})$$

Dans un cristal, $D_2^\psi = 1$ et $C(t)$ décroît en $1/t$. Si $D_2^\psi < 1$, $C(t)$ décroît moins vite que $1/t$. Cela peut se comprendre en remarquant que la décroissance de $p(t)$ est due au déphasage progressif des différentes composantes d'énergies E' dans la formule (III.12). Dans un spectre singulier continu, les états ont des énergies plus proches que

dans un spectre continu, et ils se déphasent donc moins rapidement les uns par rapport aux autres.

Contrairement à $C(t)$, l'étalement quadratique moyen $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ ne dépend pas uniquement du spectre du système. Mais il existe des relations approchées, les premières ayant été obtenues par Guarneri [18, 19, 20]. Le raisonnement de Guarneri consiste à majorer le poids de $|\psi(t)\rangle$ sur chaque site n du système. On définit la moyenne temporelle de ce poids :

$$C_n(t) = \frac{1}{t} \int_0^t |\langle n | \psi(t') \rangle|^2 dt'. \quad (\text{III.16})$$

$|\psi(t)\rangle$ est initialement localisé sur le site 0 et $C_0(t)$ est donc la fonction $C(t)$ définie plus haut. Elle décroît en $1/t^{D_2^\psi}$. Pour $n \neq 0$, on n'obtient qu'une majoration, par une décomposition spectrale analogue à (III.12) :

$$C_n(t) < A \left(\frac{1}{t} \right)^{D_2^\psi}, \quad (\text{III.17})$$

où A est une constante indépendante du site n . Considérons un « cube » de côté L dont le centre est le site de départ $n = 0$. Le poids moyen du paquet d'ondes, entre les instants 0 et t , sur les L^d sites de ce cube est majoré par :

$$AL^d \left(\frac{1}{t} \right)^{D_2^\psi}. \quad (\text{III.18})$$

Il faut donc un temps t proportionnel à L^{d/D_2^ψ} pour que le poids du paquet d'ondes devienne nettement inférieur à 1 dans le cube. Le paquet d'ondes se trouve alors majoritairement en dehors du cube, donc $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ est au moins de l'ordre de L^2 . D'où :

$$\Delta \mathbf{r}^2(t) > BL^2 \sim \left(\frac{1}{t} \right)^{2D_2^\psi/d}, \quad (\text{III.19})$$

où B est une constante. Un raisonnement un peu plus précis permet de remplacer D_2^ψ par $D_1^\psi > D_2^\psi$, en éliminant du spectre les composantes qui se propagent le plus lentement et ne contribuent donc que minoritairement à $\Delta \mathbf{r}^2(t)$. On obtient l'inégalité de Guarneri pour l'exposant de diffusion β :

$$\beta \geq D_1^\psi/d. \quad (\text{III.20})$$

D_1^ψ/d n'est généralement pas une bonne estimation de β , surtout en dimension $d > 1$. Par exemple, dans un cristal 3D, $D_1^\psi/d = 1/3$ et $\beta = 1$. Cependant, l'inégalité de Guarneri nous permet d'affirmer que si le spectre est continu ($D_q = 1, \forall q$), alors $\beta = 1$ en 1D (ballistique), $\beta \geq 1/2$ en 2D (intermédiaire entre diffusif et ballistique) et $\beta \geq 1/3$ en 3D. Il existe des améliorations des inégalités de Guarneri, dont certaines prennent en compte la répartition spatiale des états [21, 22, 23, 24].

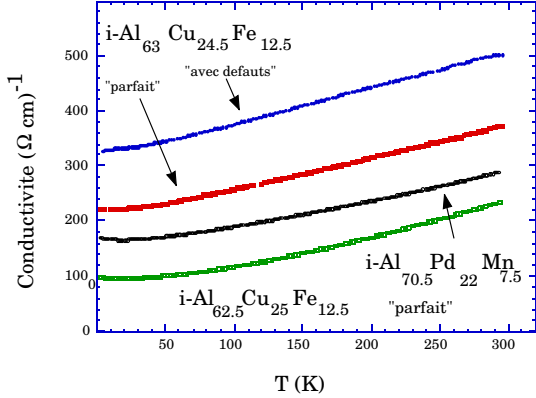


FIG. III.4 – Conductivité d’alliages quasicristallins en fonction de la température et de la qualité structurale.

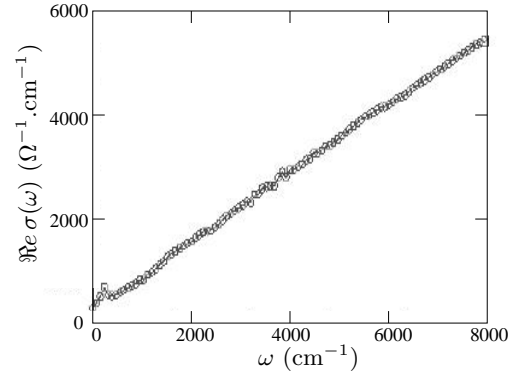


FIG. III.5 – Conductivité optique d’une phase icosaédrique AlCuFe . D’après [31].

III.B.3 Transport électronique dans les quasicristaux

Nous rappelons ici quelques résultats expérimentaux importants sur les propriétés électroniques des quasicristaux, en nous limitant aux phases icosaédriques. Les références [25, 26, 27], et plus récemment [28], sont beaucoup plus exhaustives.

La densité d’états présente généralement un creux appelé « pseudogap », centré sur le niveau de Fermi et dont la largeur est de l’ordre de 1 eV. Aux bords du pseudogap, la densité d’états est celle d’un bon métal tel que l’aluminium tandis qu’au niveau de Fermi, elle est 2 à 3 fois moindre. La position du niveau de Fermi au milieu d’un pseudogap est probablement liée à la stabilité des quasicristaux, qui obéiraient aux règles dites de Hume-Rothery pour la stabilité des alliages.

La plupart des phases icosaédriques sont métalliques mais ont, à basse température, une conductivité environ 10^6 fois plus faible que celle de l’aluminium : σ_{DC} est de l’ordre de 100 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. De plus, à l’inverse des métaux, σ_{DC} augmente avec la température et avec la densité de défauts structuraux. Sur la figure III.4, on observe une loi de Mathiessen inverse :

$$\sigma(T) = \sigma(0) + \delta\sigma(T), \quad (\text{III.21})$$

c’est à dire que les contributions $\sigma(0)$ (due à la structure) et $\delta\sigma(T)$ (due aux phonons) sont presque indépendantes et s’additionnent dans la conductivité. Le rôle du désordre a été confirmé par une étude récente [29] d’une phase icosaédrique AlPdMn , dans laquelle le nombre de défauts peut être estimé en comptant le nombre d’atomes de manganèse magnétiques. Notons qu’il existe aussi une phase icosaédrique isolante, AlPdRe , dont le comportement est différent [30].

La conductivité optique $\Re \sigma(\omega)$ a elle aussi une variation avec la fréquence qui est inverse de celle des métaux [31, 32]. Dans les métaux, il y a un pic de Drude à $\omega = 0$, tandis que dans les phases icosaédriques, on observe un creux de conductivité (figure III.5).

Tout cela est qualitativement expliqué par la théorie de la diffusion anormale (voir partie I.E), qui donne les lois de Drude généralisées pour σ_{DC} [33, 34, 35, 36] et pour $\sigma(\omega)$ [37]. Cette théorie suppose que l'ordre à longue distance des quasicristaux joue un rôle dans le transport électronique. Il existe d'autres théories qui supposent que l'ordre local jouerait le plus grand rôle, en rendant les électrons presque localisés.

III.C Propriétés électroniques des pavages de Rauzy généralisés

III.C.1 Introduction

Nous utilisons les méthodes numériques décrites au chapitre II pour étudier la diffusion quantique dans les pavages de Rauzy généralisés (PRG) à 2 dimensions (2D) et 3 dimensions (3D). Ces pavages ont été définis en dimension quelconque par J. Vidal et R. Mosseri [38, 39]. Ils sont un peu différents des pavages proposés par le mathématicien G. Rauzy en 1982, mais obtenus par la même direction de coupe et projection [40].

Plusieurs raisons ont motivé l'étude des propriétés spectrales et dynamiques de ces pavages. Tout d'abord, la construction des pavages étant similaire en toute dimension, il est intéressant de comparer les propriétés électroniques des pavages 2D et 3D pour voir le rôle de la dimensionalité. Mais surtout, bien que ces pavages soient très simples à construire, leur topologie est non triviale. Il s'agit donc de « vrais » pavages 2D et 3D non réductibles à des systèmes 1D, contrairement au labyrinthe ou aux produits de chaînes de Fibonacci par exemple. La comparaison avec ces pavages plus simples, ainsi qu'avec des pavages plus complexes tels que le pavage octogonal ou le pavage de Penrose, est donc intéressante. Nous avons réalisé plusieurs types d'études numériques et comparé nos résultats à ceux déjà existants pour d'autres pavages.

Nous nous sommes principalement intéressés à la dynamique quantique, et nous avons tiré parti de nos méthodes numériques pour apporter deux améliorations importantes par rapport aux études existantes. D'une part, comme la méthode de Chebyshev nous permet de calculer l'évolution de paquets d'ondes dans des modèles de liaisons fortes contenant environ 10^6 orbitales, nous avons pu mettre clairement en évidence des lois de diffusion anormale dans le pavage 3D sans être gênés par les effets de bord. A notre connaissance, cela n'avait été fait auparavant que pour des modèles 3D

topologiquement triviaux et réductibles à des hamiltoniens 1D. D'autre part, en calculant la propagation de paquets d'ondes filtrés en énergie, nous avons pu observer une dépendance en énergie de l'exposant de diffusion anormale. Nous avons complété ces calculs de dynamique quantique en diagonalisant des petits approximants et en calculant le taux de participation inverse de chaque état propre, grandeur qui mesure le degré de localisation de l'état.

III.C.2 Géométrie des pavages de Rauzy généralisés

Pour tout $d \geq 2$, on peut définir le pavage de Rauzy généralisé (PRG) de dimension d par la méthode de coupe et projection dans un réseau hypercubique de dimension $d + 1$ [38, 39].

Les directions de coupe des approximants successifs sont définies par les $d + 1$ coordonnées entières d'un vecteur orthogonal à l'espace parallèle. Ces coordonnées sont des termes successifs de la suite de Fibonacci généralisée. Pour $d = 2$, cette suite est définie par :

$$R_{n+1} = R_n + R_{n-1} + R_{n-2}, \quad (\text{III.22})$$

avec $R_{-1} = 0$ et $R_0 = R_1 = 1$, et le vecteur orthogonal au plan de coupe du $n^{\text{ième}}$ approximant est (R_n, R_{n-1}, R_{n-2}) . Pour $d = 3$, la suite est définie par :

$$R_{n+1} = R_n + R_{n-1} + R_{n-2} + R_{n-3}, \quad (\text{III.23})$$

avec $R_{-2} = R_{-1} = 0$ et $R_0 = R_1 = 1$, et le vecteur orthogonal à l'espace de coupe du $n^{\text{ième}}$ approximant est $(R_n, R_{n-1}, R_{n-2}, R_{n-3})$. La généralisation à $d \geq 4$ est immédiate, mais dans la suite nous n'étudierons que les pavages de dimensions 2 et 3. Notons que lorsque $n \rightarrow \infty$, les rapports des termes successifs tendent vers des nombres irrationnels, et donc la direction de coupe tend bien vers celle d'un pavage quasipériodique. Comme pour la chaîne de Fibonacci, la bande de coupe est semi-ouverte et contient exactement un des hypercubes dont l'un des sommets est l'origine. La frontière fermée de la bande est l'hyperplan passant par l'origine, et la frontière ouverte est l'hyperplan passant par le sommet opposé de l'hypercube.

Tout ceci définit complètement les approximants des PRG. Cependant, quelques remarques géométriques permettent de simplifier énormément la construction et l'étude de ces pavages [38, 39]. Considérons le $n^{\text{ième}}$ approximant du pavage de dimension d , pour d quelconque. On peut montrer qu'il contient R_{n+1} sites par maille. De plus, on peut montrer que les projections de ces sites dans l'espace perpendiculaire (de dimension 1) sont régulièrement espacées. On peut donc indexer chaque site par un nombre entier, appelé conuméro, correspondant à sa position dans l'espace perpendiculaire. Le premier site, de conuméro 0, est à l'origine de l'espace total et le dernier site, de

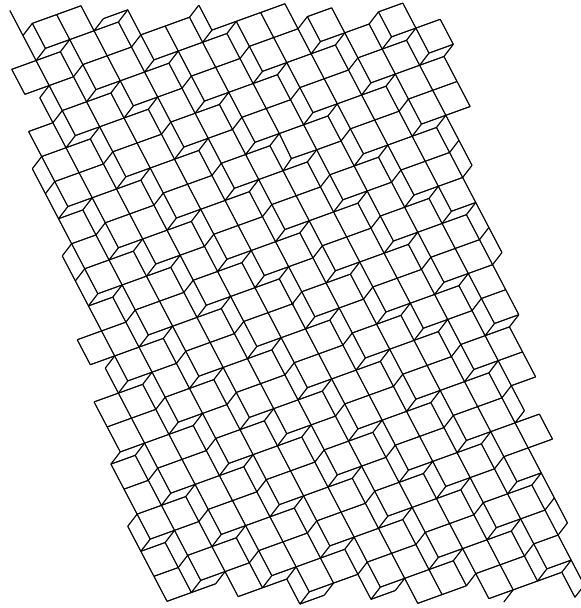


FIG. III.6 – Une maille du 10^{ème} approximant du PRG 2D, contenant 504 sites. La projection du réseau cubique de l'espace total apparaît clairement.

conuméro $R_{n+1} - 1$, est presque à l'autre bord (ouvert) de la bande de coupe. Dans la méthode de coupe et projection, la position d'un site dans l'espace perpendiculaire détermine son environnement local. La conumérotation classe donc les sites par types d'environnements locaux.

Cette conumérotation est très pratique car, connaissant le conuméro d'un site, on peut calculer facilement les conuméros de ses voisins. En effet, dans l'espace perpendiculaire, les distances entre voisins correspondent aux projections des arêtes de l'hypercube. Ces longueurs correspondent à des différences de conuméros $\pm R_n, \pm R_{n-1}, \pm R_{n-2}$ pour le pavage 2D, et $\pm R_n, \pm R_{n-1}, \pm R_{n-2}, \pm R_{n-3}$ pour le pavage 3D. Par exemple, dans le pavage 2D, pour déterminer les voisins du site de conuméro i , on regarde quels entiers parmi $i \pm R_n, i \pm R_{n-1}$ et $i \pm R_{n-2}$ sont compris entre 0 et $R_{n+1} - 1$. Les entiers ainsi obtenus sont les conuméros des voisins. On peut montrer que, selon la valeur de i , ces entiers sont au nombre de 3, 4 ou 5. Donc dans le PRG 2D, la coordinance des sites, c'est à dire le nombre de voisins, est comprise entre 3 et 5. Par le même raisonnement, on montre que dans le PRG 3D, la coordinance est comprise entre 4 et 7.

Notons qu'ici on s'est restreint aux R_{n+1} sites d'une maille d'approximant. Par la définition ci-dessus des voisins, les sites du bord ne sont pas reliés aux sites de la maille voisine, mais aux translatsés de ces mêmes sites dans la maille initiale. La topologie ainsi obtenue est donc celle d'une maille d'approximant avec des conditions aux limites

périodiques.

D'autres considérations géométriques développées dans la référence [38] permettent d'obtenir, en plus de la topologie du pavage, les coordonnées des sites.

III.C.3 Modèle de liaisons fortes

Nous considérons des électrons indépendants décrits par le hamiltonien de liaisons fortes suivant :

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} s|i\rangle\langle j| + \sum_i (1-s)z_i|i\rangle\langle i|. \quad (\text{III.24})$$

où $\langle i,j \rangle$ désigne les couples de sites voisins comptés une fois dans chaque ordre, s est l'intégrale de saut entre sites voisins et z_i est la coordinance du site i . Ce modèle a été utilisé par d'autres auteurs, en particulier par Passaro et al. dans le pavage octogonal [41]. Le paramètre s , compris entre 0 et 1, permet de faire varier la force du potentiel quasipériodique. Pour $s = 1$, les énergies de sites valent 0 et les intégrales de saut sont toutes égales. Les propriétés électroniques du système sont alors uniquement déterminées par la topologie du réseau, et ce modèle est appelé *modèle topologique*. Pour $s \ll 1$, les énergies de sites dépendent fortement de la coordinance et sont très grandes par rapport aux intégrales de saut. On est alors dans le cas d'un potentiel quasipériodique fort : les sites sont presque découplés et on s'attend à une propagation électronique très lente.

En pratique, l'écriture de la matrice hamiltonienne dans la base de liaisons fortes est rendue simple si l'on classe les sites selon leur conumérotation [15, 38, 39, 42]. Considérons par exemple le 4^{ème} approximant du pavage 2D. Il contient $R_5 = 13$ sites, et les différences de conuméros entre voisins sont $R_4 = 7$, $R_3 = 4$ et $R_2 = 2$. Le hamiltonien du modèle topologique s'écrit donc, dans la base de liaisons fortes conumérotée,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.25})$$

Il s'agit d'une matrice de Toeplitz, c'est à dire une matrice à diagonales constantes. Malgré la simplicité de ces matrices, on ne connaît pas de méthode analytique pour les diagonaliser, ni même pour caractériser leur spectre, dans la limite des grands approximants, car les diagonales non-nulles s'écartent lorsque la taille augmente [15].

III.C.4 Propriétés électroniques des pavages de Rauzy généralisés 2D

III.C.4.a Mise en garde importante

Lorsque l'on calcule numériquement la diffusion quantique, on ne peut jamais être sûr d'avoir atteint le régime asymptotique et de pouvoir évaluer de manière fiable l'exposant de diffusion β . Ici, nous avons calculé la dynamique d'états initialement localisés, puis celle d'états filtrés en énergie, et dans les deux cas nous observons des diffusions en lois de puissance sur un ou deux ordres de grandeur de temps. Mais après confrontation des deux types d'études, nous sommes arrivés à la conclusion que le régime asymptotique n'est pas atteint dans le cas des états initialement localisés. En effet, l'étude des états filtrés montrera que l'exposant de diffusion β dépend de l'énergie. Or dans les pavages de Rauzy, tout état localisé $|i\rangle$ est une combinaison linéaire de *tous* les états propres $|E\rangle$, et son étalement peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))|i\rangle &= \sum_E \langle E|i\rangle (\hat{X}(t) - \hat{X}(0))|E\rangle \\ &= \sum_E \langle E|i\rangle A_E t^{\beta(E)}. \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

L'étalement quadratique est égal au module carré de ce vecteur, mais nous raisonnons avec le vecteur de manière à nous affranchir des termes d'interférences. Dans la somme de vecteurs (III.26), c'est le terme dont l'exposant $\beta(E) = \beta_{max}$ est le plus grand qui finit par l'emporter aux temps longs. Le vecteur total est alors presque égal à ce terme, et l'étalement quadratique varie comme $t^{2\beta_{max}}$. Tous les états localisés devraient donc avoir la même loi de puissance aux temps longs, ce que nous n'observons pas dans notre intervalle de temps limité.

Malgré cela, nous détaillons ci-dessous les exposants de diffusion « apparents » observés pour des états initialement localisés. Le fait qu'ils ne soient définis que sur un certain intervalle de temps ne change pas la discussion physique sur les paramètres qui influencent ces exposants.

III.C.4.b Dynamique d'états initialement localisés

Nous avons calculé l'évolution de paquets d'ondes dans une maille du 22^{ème} approximant du PRG 2D, contenant 755476 sites. Le paramètre de saut s du hamiltonien

(III.24) varie de 0.1 à 1 par pas de 0.1 et pour chaque valeur de s , nous avons considéré les mêmes états initiaux. Chaque paquet d'ondes est initialement localisé sur un seul site proche du centre de la maille et nous avons choisi 2 sites de départ de chaque coordinance possible, donc 6 sites au total. Le système a des conditions aux bords libres et l'évolution d'un paquet d'ondes est calculée jusqu'à ce que son poids sur le bord soit non négligeable. Au-delà, les résultats seraient faussés par les effets de bord.

Les grandeurs calculées sont l'étalement quadratique moyen $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ du paquet d'ondes et la fonction d'autocorrélation temporelle $C(t)$. $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ est défini par :

$$\Delta \mathbf{r}^2(t) = \langle \psi | (\hat{\mathbf{r}}(t) - \hat{\mathbf{r}}(0))^2 | \psi \rangle, \quad (\text{III.27})$$

où $\hat{\mathbf{r}}(t)$ est l'opérateur position en représentation de Heisenberg. $C(t)$ est reliée à la probabilité de retour à l'origine $p(t) = |\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle|^2$:

$$C(t) = \frac{1}{t} \int_0^t p(t') dt'. \quad (\text{III.28})$$

On observe une évolution en loi de puissance :

$$\begin{aligned} C(t) &\propto t^{-\alpha}, \\ \Delta \mathbf{r}^2(t) &\propto t^{2\beta}. \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Une étude similaire avait déjà été effectuée par J. Vidal et R. Mosseri, avec cependant une taille d'approximant plus petite pour le calcul de $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ [39, 42]. Nos résultats sont en accord avec cette étude, mais ici les lois de puissance de $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ sont observées sur un intervalle de temps plus long.

L'exposant spectral α et l'exposant de diffusion β ont été définis dans la partie III.B.2.e. Rappelons que l'exposant α est compris entre 0 et 1 et ne dépend, comme $C(t)$, que de la densité d'états locale du paquet d'ondes considéré. α mesure la corrélation moyenne de la mesure spectrale locale et correspond, pour un spectre multifractal, à l'exposant D_2^ψ . Comme le paquet d'ondes est initialement localisé spatialement il contient, sauf dans des cas singuliers non pertinents physiquement, tous les états propres du système. α donne donc une indication globale sur la nature du spectre. Si $\alpha = 1$, alors tout le spectre est absolument continu. Si $\alpha < 1$, alors une partie du spectre est singulière continue : $C(t)$ décroît moins vite que $1/t$ à cause de la contribution de cette partie du spectre.

L'évolution temporelle de $C(t)$ et $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ est représentée en échelle log-log sur la figure III.7, pour le site de départ de numéro 0 et pour plusieurs valeurs du paramètre de saut s . Le tableau III.1 donne les valeurs des exposants pour ce site, de coordinance 3, et aussi pour deux autres sites de coordinances 4 et 5. La valeur des exposants

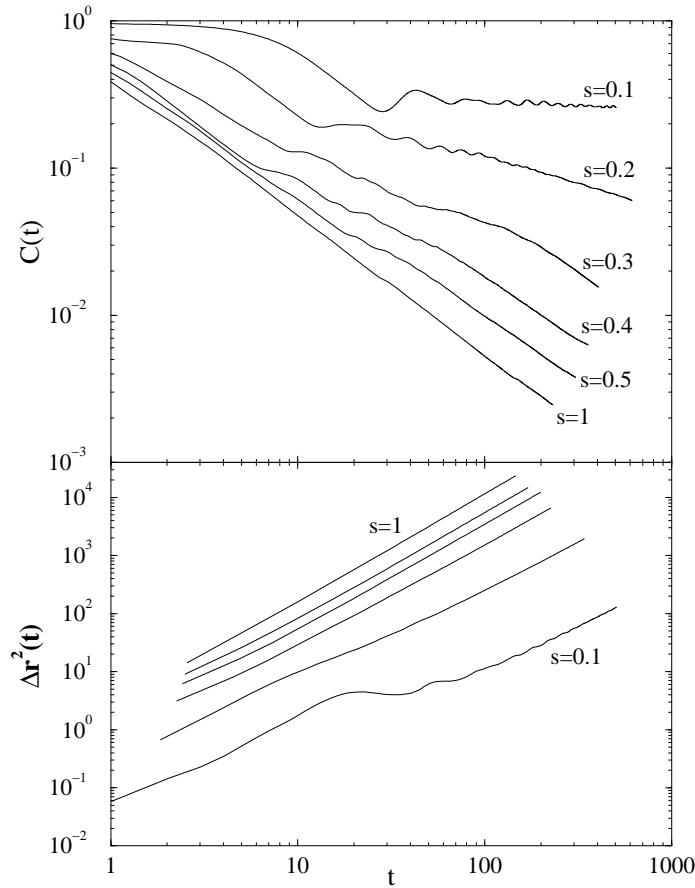


FIG. III.7 – Evolution en loi de puissance de $C(t)$ et de $\Delta r^2(t)$ dans le pavage 2D, pour plusieurs valeurs du paramètre de saut s . Le paquet d'ondes est initialement localisé sur le site de numéro 0 et de coordonnée 3. Le temps est en unités de \hbar/s .

dépend un peu de l'intervalle de temps choisi pour l'ajustement et l'incertitude est de l'ordre de 0.01.

De manière générale, la propagation est déjà sous-balistique pour le modèle topologique ($s = 1$), avec un exposant moyen $\beta \simeq 0.94$. Quand s diminue, c'est à dire quand le potentiel quasipériodique augmente, les exposants α et β diminuent. C'est la variation à laquelle on s'attend physiquement et elle a été observée dans tous les modèles quasipériodiques étudiés jusqu'à présent. Dans la limite $s \rightarrow 0$, on s'attend à ce que $\alpha \rightarrow 0$ et $\beta \rightarrow 0$ car, les sites étant alors presque isolés, la diffusion quantique est très lente et la probabilité de retour à l'origine vaut presque 1.

L'exposant spectral α varie peu pour $0.5 < s \leq 1$ et il est très proche de 1 pour certains sites de départ. La mesure spectrale est donc très faiblement singulière, et

s	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
α_3	0.06	0.38	0.83	0.86	0.87	0.91
α_4	0.66	0.75	0.78	0.88	0.92	0.96
α_5	0.05	0.10	0.89	0.94	0.97	0.97
β_3	0.76	0.80	0.88	0.92	0.92	0.94
β_4	0.90	0.88	0.89	0.88	0.90	0.94
β_5	0.57	0.78	0.82	0.87	0.90	0.95

TAB. III.1 – Variation de l'exposant spectral α et de l'exposant de diffusion β avec le paramètre de saut s dans le pavage $2D$, en partant des sites de conoméros 0 (coordinance 3), $R_{n-2} = 223317$ (coordinance 4) et $R_{n-1} = 410744$ (coordinance 5).

peut-être même absolument continue. A partir de $s < 0.5$, α diminue rapidement et la mesure spectrale est donc, au moins en partie, singulière. D'autre part, α dépend du site initial. Pour chaque coordinance, α est à peu près le même pour les deux sites initiaux considérés, mais il dépend fortement de la coordinance. Ceci est cohérent avec le fait que la densité d'états locale d'un site dépend surtout de la coordinance.

Même si notre étude n'est pas suffisante pour conclure quant à l'existence d'une transition de la nature du spectre, le comportement observé est très comparable à celui d'autres modèles quasipériodiques $2D$. Le cas le plus simple est celui du produit de chaînes de Fibonacci identiques, dont le spectre est égal au produit de convolution des spectres de chaque chaîne. Lorsque le potentiel quasipériodique est fort, le spectre est de mesure nulle avec une infinité de bandes. Lorsque le potentiel décroît, on a une première transition vers un spectre de mesure non-nulle avec une infinité de bandes, puis une seconde transition vers un spectre de mesure non-nulle avec un nombre fini de bandes [43, 44]. Un changement de la nature du spectre a aussi été mis en évidence analytiquement et numériquement dans le labyrinthe [15, 45, 46], dont le spectre s'exprime là aussi en fonction du spectre d'un système 1D, et dans le pavage octogonal [41, 47]. Donc le spectre des systèmes $2D$ est généralement plus régulier que celui des chaînes quasipériodiques. Ceci est facile à comprendre, en termes de convolution, dans les produits de chaînes, et l'on peut montrer que la régularisation est encore plus prononcée dans le cas $3D$. Notre étude comparée des PRG $2D$ et $3D$ montre que cet effet existe aussi dans des pavages topologiquement complexes dont le spectre ne s'exprime pas comme une convolution de spectres 1D.

Nous pouvons comparer la variation de l'exposant de diffusion β obtenue ici, avec les résultats de Yuan et al. dans le labyrinthe [46], et avec ceux de Passaro et al. dans le pavage octogonal (PO) [41]. La comparaison avec le PO est plus directe car nous avons utilisé le même hamiltonien que Passaro et al.. A paramètre s égal, β est plus

grand dans le PRG que dans le PO. Dans le cas topologique par exemple, on a $\beta \simeq 0.94$ contre $\beta \simeq 0.8$. Ceci peut être attribué à la plus grande complexité du PO : c'est un pavage de codimension 2, or le nombre d'environnements locaux différents augmente avec la codimension.

Dans le PRG, comme dans le PO, β dépend du site de départ et surtout de la coordinance de ce site. Cette dépendance est faible dans le PRG topologique, bien que Vidal et Mosseri aient décelé, pour d'autres sites initiaux que ceux considérés ici, une croissance de β avec la coordinance. La même croissance a été observée plus nettement dans le PO topologique et a été interprétée en comparant les densités d'états locales. Les états localisés sur des sites de grande coordinance ont un poids plus élevé sur les états propres de bord de bande, or les études de taux de participation inverse montrent que ces états propres sont plus étendus que les états de centre de bande et devraient donc avoir un exposant de diffusion plus grand [41]. Dans la partie III.C.4.c, nous verrons que dans le PRG aussi les états sont plus étendus en bord de bande et que ceci se répercute clairement sur l'exposant de diffusion.

Contrairement au cas topologique, la dépendance de β avec la coordinance devient très nette pour les petites valeurs du paramètre de saut. Passaro et al. ont remarqué que dans ce cas, la diffusion quantique se fait principalement sur les sites de même coordinance, donc de même énergie, que le site initial. Pour les coordinances les plus fréquentes, la distance moyenne entre sites est moins grande et on s'attend à un exposant de diffusion plus grand. Dans le PRG, les sites de coordinance 4 ont un comportement très surprenant, car β varie très peu avec le paramètre de saut et reste proche de 0.9 pour $s = 0.1$. La fréquence des sites de coordinance 4, 36 % contre 32 % pour les sites de coordinances 3 et 5, ne suffit pas à expliquer cette différence. Peut-être que ce réseau présente un ordre particulier des sites de coordinance 4, mais la question n'a pas été creusée.

Dans le labyrinthe, Yuan et al. n'ont pas observé de variation des exposants α et β avec le site de départ. Mais dans ce réseau, tous les sites ont la même coordinance. De plus, leur hamiltonien est différent du nôtre : les énergies de sites sont nulles et ce sont les intégrales de saut qui varient de manière quasipériodique. Donc la densité d'états locale dépend beaucoup moins du site initial que dans notre étude ou dans celle de Passaro et al..

Pour finir, notons qu'il y a peu de corrélation entre l'exposant spectral α et l'exposant de diffusion β , même s'ils varient dans le même sens. L'inégalité $\beta \geq \alpha/2$, issue de l'inégalité de Guarneri (III.20), est bien entendu vérifiée. Mais $\alpha/2$ n'est pas une bonne estimation de β . Yuan et al. ont observé la même chose dans le labyrinthe [46]. Donc en dimension $d \geq 2$, la connaissance, même complète, du spectre serait insuffisante pour pouvoir estimer l'exposant de diffusion. Il faut aussi tenir compte de la nature des états propres, c'est à dire de leur répartition spatiale [22, 46].

III.C.4.c Dynamique d'états filtrés en énergie

Toujours dans une maille du 22^{ème} approximant, nous avons calculé la dynamique d'états filtrés en énergie, par la méthode décrite au chapitre II. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, le calcul de l'étalement d'un paquet d'ondes filtré nécessite certaines précautions car l'état est généralement étendu, dès le départ, à tout le système. Il faut imposer des conditions aux limites périodiques et définir correctement l'étalement quadratique moyen $\Delta \mathbf{r}^2(t)$. De plus, il faut stopper l'évolution avant que les effets de taille finie apparaissent.

Nous avons uniquement considéré le modèle topologique ($s = 1$). La densité d'états totale¹ de ce système est représentée sur la figure III.8. La symétrie par rapport à $E = 0$ se démontre rigoureusement pour tout modèle topologique sur un réseau bipartite, comme c'est le cas ici : à chaque état d'énergie E correspond un état d'énergie $-E$ ayant les mêmes propriétés dynamiques. On peut donc restreindre l'étude aux énergies négatives. Nous avons construit 10 états filtrés à 10 énergies réparties régulièrement entre le bord inférieur et le centre de la bande. Tous ces états ont été obtenus à partir du même état de phase aléatoire, en lui appliquant l'opérateur de filtrage gaussien. Afin de vérifier la qualité du filtrage, l'énergie moyenne et l'incertitude en énergie de chaque état filtré $|\psi\rangle$ ont été calculées, après coup, par les relations :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \\ \langle \Delta E^2 \rangle &= \langle \psi | (\hat{H} - \langle E \rangle)^2 | \psi \rangle.\end{aligned}\tag{III.30}$$

Les 10 états filtrés obtenus ont une largeur $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} \simeq 0.08$, c'est à dire 1 % de la largeur de bande. De plus, on a vérifié que la dynamique des états filtrés était quasiment indépendante de l'état de phase aléatoire choisi pour les construire. Donc l'étude d'un seul état filtré suffit à obtenir une bonne moyenne de l'étalement quadratique $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ dans la fenêtre d'énergie du filtrage.

On obtient des lois de puissance, $\Delta \mathbf{r}^2(t) \propto t^{2\beta}$, qui dépendent de l'énergie de l'état. Les exposants β correspondants sont représentés en fonction de l'énergie sur la figure III.8. En bord de bande, β est très proche de 1 et la propagation est donc balistique, comme dans un cristal. Quand on se rapproche du centre de bande, β décroît jusqu'à 0.8. On a donc une dépendance en énergie très marquée. Mais cela n'entraîne pas une forte dépendance par rapport au site de départ pour les états initialement localisés étudiés dans la partie précédente, car les densités d'états locales dépendent trop peu de la coordinance. De plus, ces résultats sur des états filtrés suggèrent que le régime asymptotique n'était pas atteint pour les états initialement localisés. En effet, tous ces

1. La densité d'états a été calculée par la méthode de la fraction continue (voir II.B.3) appliquée à un état de phase aléatoire. On a vérifié que la densité obtenue dépend peu du choix de cet état et consitue donc une bonne approximation de la densité d'états totale.

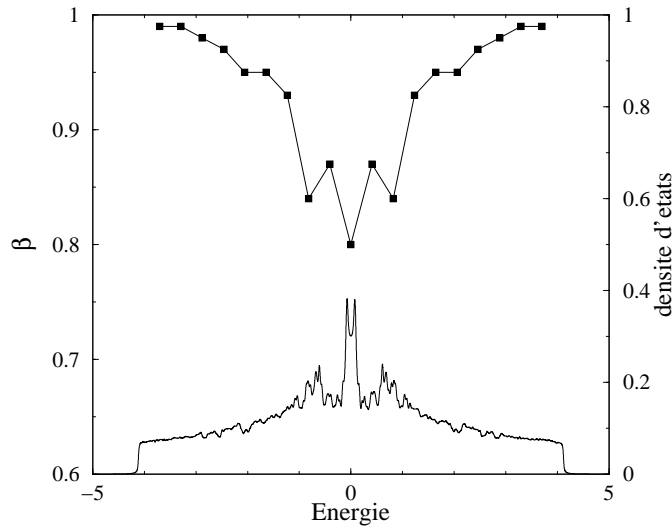


FIG. III.8 – Variation de l'exposant de diffusion β avec l'énergie dans le modèle 2D topologique ($s = 1$). β a été calculé pour 10 paquets d'ondes filtrés. On a aussi représenté la densité d'états totale.

états localisés ont un poids non-nul sur les états de bord de bande, et cette composante balistique finira par dominer aux temps longs, comme démontré en III.C.4.a.

Notons sur la figure III.8 que β semble varier de manière opposée à la densité d'états totale. De plus, en bord de bande, la densité d'états est plus lisse qu'au centre de bande et ressemble beaucoup à celle d'un cristal 2D, avec la même discontinuité de Van Hove. Ceci est cohérent avec la propagation presque balistique des paquets d'ondes. Mais aussi et surtout, la variation de β avec l'énergie est bien corrélée avec les calculs de taux de participation inverses dans des petits approximants. Pour chaque état propre normalisé $|\psi\rangle$, d'amplitude ψ_i sur le site i , le taux de participation inverse est défini par [48] :

$$\mathcal{P}_\psi^{-1} = \sum_{i=0}^{\mathcal{N}} |\psi_i|^4. \quad (\text{III.31})$$

\mathcal{P}_ψ^{-1} vaut $1/\mathcal{N}$ pour un état propre uniformément réparti sur le système, et 1 pour un état propre localisé sur un seul site. Ce taux est donc une mesure du degré de localisation de l'état. La figure III.9 représente les taux de participation inverses obtenus par diagonalisation exacte d'une maille du 14^{ème} approximant avec des conditions aux limites périodiques. On voit que les états propres sont plus étendus en bord de bande qu'au centre de bande, ce qui est là encore cohérent avec la variation de β . D'autre part, même au centre de bande, \mathcal{P}_ψ^{-1} n'excède pas quelques $1/\mathcal{N}$ donc les états sont peu localisés et l'exposant β reste assez élevé. Des calculs de taux de participation inverse

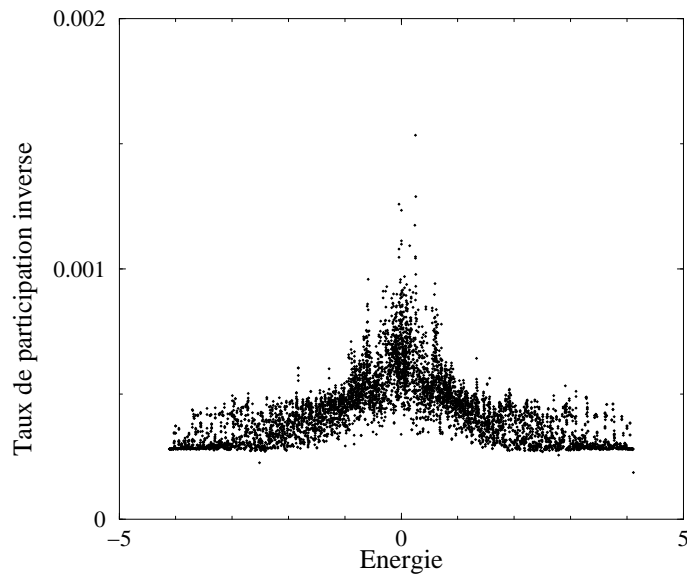


FIG. III.9 – Taux de participation inverses des états propres du 14^{ème} approximant du PRG 2D (5768 sites), avec des conditions aux limites périodiques.

ont été faits dans le pavage octogonal et le pavage de Penrose et ont montré que, là aussi, les états sont plus étendus en bord de bande [47, 49, 50, 51]. Ce comportement est l'inverse de celui des systèmes désordonnés. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, cela s'explique, dans le cas du PRG, par l'existence d'états étendus en bord de bande.

III.C.4.d Etats étendus en bord de bande

Pour tenter de comprendre le comportement cristallin en bord de bande du PRG 2D, nous nous sommes intéressés à l'état propre de plus haute énergie d'une série d'approximants. Sur la figure III.10 sont représentés ces états pour le 11^{ème} et le 14^{ème} approximant. L'amplitude de l'état sur un site est représentée en fonction du rapport i/\mathcal{N} , où i est le numéro du site et \mathcal{N} le nombre de sites. Ce rapport indique la projection dans l'espace perpendiculaire, donc l'environnement local du site i , indépendamment de l'approximant considéré. On voit que l'état reste étendu à tous les sites lorsque la maille de l'approximant augmente. De plus, le poids sur un site dépend essentiellement de l'environnement local du site et dépend très peu de l'ordre de l'approximant. Si on suppose que cela reste vrai dans la limite quasipériodique, alors l'état de plus haute énergie est étendu, au sens défini dans la référence [15].

L'existence d'un état étendu en bord de bande explique le comportement cristallin que nous avons observé au voisinage de cet état. La question se pose de savoir si ce

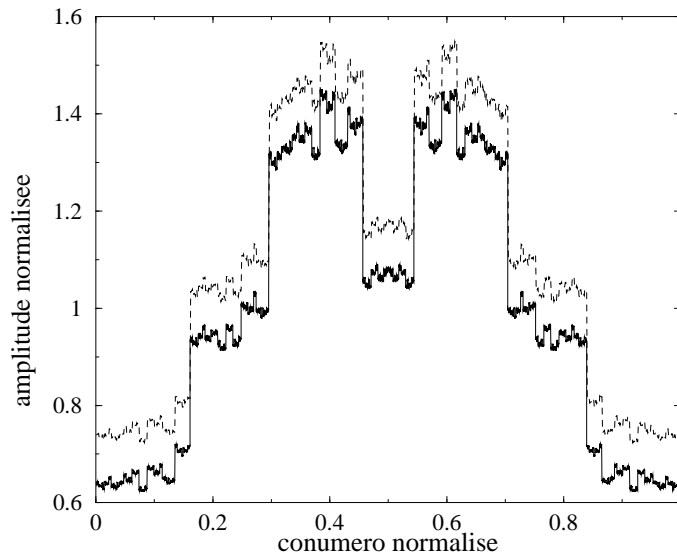


FIG. III.10 – Répartition spatiale de l'état de plus haute énergie dans les 11^{ème} (927 sites) et 14^{ème} (5768 sites) approximations du PRG 2D avec des conditions aux limites périodiques. On a représenté le poids de l'état sur chaque site en fonction du conuméro. Pour pouvoir comparer les deux approximations, le poids est normalisé à 1 en moyenne, et le conuméro du site est divisé par le nombre de sites. De plus, la courbe du petit approximant est décalée vers le haut, pour la distinguer de l'autre.

résultat est spécifique au PRG et à la codimension 1, ou s'il existe des états étendus pour les pavages de codimension supérieure tels que l'octogonal ou le Penrose. Notons que dans ce dernier, E. Zijlstra et T. Janssen ont fait une étude précise des taux de participation inverses à une énergie proche du bord de bande, et ils ont montré que les états restaient presque étendus pour une taille croissante d'approximants [51]. C'est peut-être dû là aussi à l'existence d'un état strictement étendu près de cette énergie.

III.C.5 Propriétés électroniques des pavages de Rauzy généralisés 3D

L'étude du PRG 3D a été faite de la même manière que celle du PRG 2D. Donc nous ne détaillerons pas à nouveau les méthodes numériques utilisées et nous mettrons l'accent sur les points communs et différences entre les cas 2D et 3D. Nous réitérons la mise en garde de la partie III.C.4.a : les résultats sur les états filtrés montrent que le régime asymptotique n'est pas atteint pour les états initialement localisés.

III.C.5.a Dynamique d'états initialement localisés

Nous avons calculé l'évolution de paquets d'ondes dans une maille du 21^{ème} approximant du PRG 3D, contenant 1055026 sites. Les paquets d'ondes sont initialement localisés sur un seul site. Pour chaque coordinance, nous avons choisi 2 sites de départ, donc 8 sites au total. Pour chacun de ces sites et pour plusieurs valeurs du paramètre de saut s , nous avons calculé la fonction d'autocorrélation temporelle $C(t)$ et l'étalement quadratique moyen $\Delta \mathbf{r}^2(t)$. On observe des lois de puissance, d'où l'on déduit l'exposant spectral α et l'exposant de diffusion β . Les résultats sont représentés sur la figure III.11 et dans le tableau III.2.

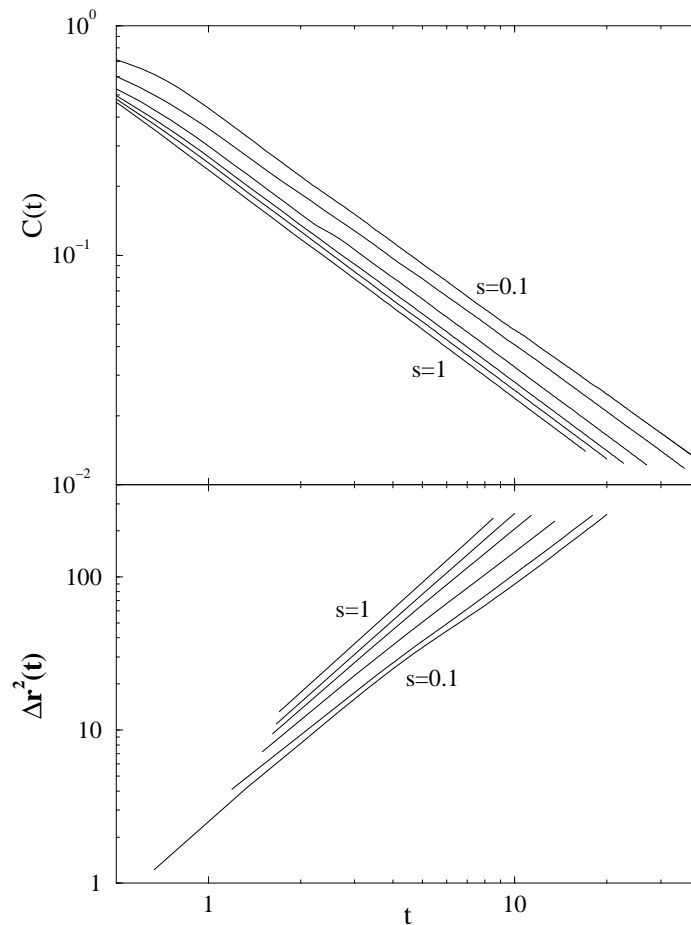


FIG. III.11 – Evolution en loi de puissance de $C(t)$ et de $\Delta \mathbf{r}^2(t)$ dans le pavage 3D, pour plusieurs valeurs du paramètre de saut s . Le paquet d'ondes est initialement localisé sur le site de numéro $R_{n-1} = 283953$ et de coordinance 7. Le temps est en unités de \hbar/s .

Ici la fiabilité des résultats est moins grande que dans le PRG 2D, car les dimensions

linéaires du système sont plus petites. Les lois de puissance ne sont observées que sur un ordre de grandeur de temps environ, avant que les effets de bord interviennent. D'autre part, pour les petites valeurs du paramètre de saut s , les paquets d'ondes partant des sites de coordinances 4 et 5 se propagent très lentement et nous n'avons pas pu observer de lois de puissance dans un temps de calcul raisonnable. D'où les exposants manquants dans le tableau III.2. Cette lenteur s'explique par la rareté des sites de coordinances 4 et 5 (14 % et 13 %, respectivement, contre 30 % pour la coordenance 6 et 43 % pour la coordenance 7). Pour s petit, la propagation se fait essentiellement sur des sites de même coordenance et elle est donc lente si les sites sont éloignés [41].

s	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
α_4	?	?	?	?	?	1.00
α_5	?	?	?	?	0.84	1.00
α_6	?	?	0.97	0.98	0.99	1.00
α_7	0.95	0.96	0.99	0.99	0.99	1.00
β_4	?	?	?	?	?	0.90
β_5	?	?	?	?	0.82	0.91
β_6	?	?	0.73	0.82	0.87	0.91
β_7	0.72	0.74	0.76	0.83	0.88	0.90

TAB. III.2 – Variation de l'exposant spectral α et de l'exposant de diffusion β avec le paramètre de saut s dans le pavage 3D, en partant des sites de conuméros 0 (coordinance 4), R_{n-3} (coordinance 5), R_{n-2} (coordinance 6) et R_{n-1} (coordinance 7).

L'exposant spectral α est toujours très proche de 1, même pour les petites valeurs de s . Donc le spectre du PRG 3D est plus régulier que celui du PRG 2D. Il est absolument continu, ou presque, dans le cas topologique. L'effet de régularisation du spectre avec la dimension, discuté en III.C.4.b, se confirme donc.

En revanche, malgré le spectre plus régulier, les valeurs de l'exposant de diffusion β sont très proches de celles obtenues dans le PRG 2D. Donc ici β n'est pas du tout corrélé à la nature du spectre. Pour un spectre absolument continu, l'inégalité de Guarneri donne, en 3D, $\beta \geq 1/3$, ce qui est largement vérifié ici.

III.C.5.b Dynamique d'états filtrés en énergie

Toujours dans une maille du 21^{ème} approximant, nous avons calculé la dynamique d'états filtrés en énergie pour deux valeurs du paramètre de saut : $s = 1$ et $s = 0.4$.

Pour $s = 1$ (modèle topologique), on a une symétrie par rapport à $E = 0$ car le réseau est bipartite. On a construit 10 états filtrés à des énergies régulièrement espacées

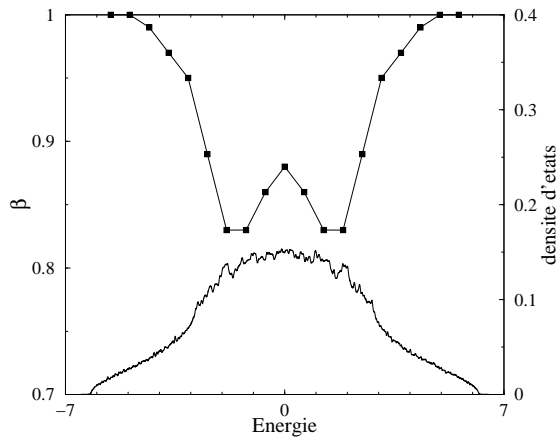


FIG. III.12 – Variation de l'exposant de diffusion β avec l'énergie dans le modèle 3D topologique ($s = 1$). β a été calculé pour 10 paquets d'ondes filtrés. On a aussi représenté la densité d'états totale.

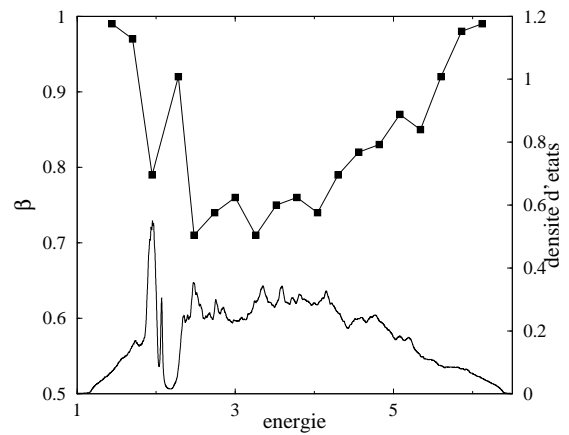


FIG. III.13 – Mêmes courbes, avec un paramètre de saut $s = 0.4$. β a été calculé pour 19 paquets d'ondes filtrés.

entre le bord inférieur et le centre de la bande. Les exposants de diffusion β obtenus sont représentés sur la figure III.12, ainsi que la densité d'états totale. Comme dans le PRG 2D, la propagation est balistique en bord de bande et β décroît jusqu'à environ 0.8 au centre de bande. Et là aussi, la densité d'états est assez lisse en bord de bande et ressemble à celle d'un système périodique 3D. La variation de β est corrélée à celle des taux de participation inverses (figure III.14), calculés sur une maille du 13^{ème} approximant.

Pour $s = 0.4$, on a construit 19 états filtrés à des énergies réparties sur tout le spectre. La diffusion est là encore presque balistique en bord de bande, mais β décroît plus vite quand on s'en éloigne et descend en dessous de 0.7. On a aussi une réaugmentation brutale de β , qui coïncide avec un pseudogap de la densité d'états. Une étude plus fine près du pseudogap serait nécessaire pour confirmer ce résultat.

III.C.5.c Etats étendus en bord de bande

Comme dans le PRG 2D, la diagonalisation exacte d'une série d'approximants du PRG 3D montre que les états de bords de bande sont étendus. Ceci a été vérifié pour les deux valeurs du paramètre de saut, $s = 0.4$ et $s = 1$, et explique donc la propagation balistique observée. Là aussi, la question se pose de la pertinence d'un tel résultat dans des potentiels quasipériodiques 3D plus réalistes et dans les quasicristaux.

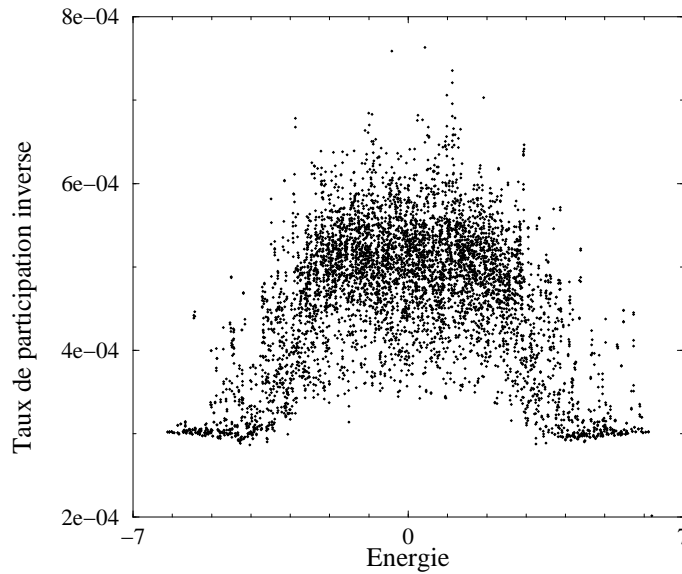


FIG. III.14 – Taux de participation inverses des états propres du 13^{ème} approximant du PRG 3D (5536 sites), avec des conditions aux limites périodiques.

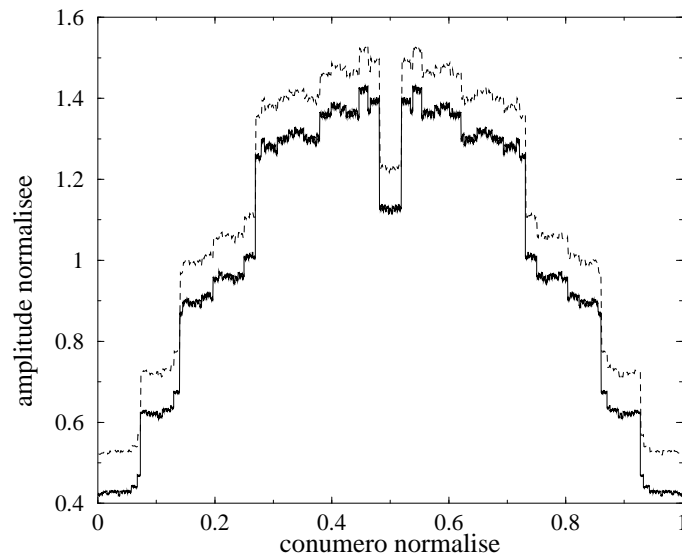


FIG. III.15 – Répartition spatiale de l'état de plus haute énergie dans les 10^{ème} (927 sites) et 13^{ème} (5536 sites) approximants du PRG 3D topologique, avec des conditions aux limites périodiques. On a représenté le poids de l'état sur chaque site en fonction du conuméro. Pour pouvoir comparer les deux approximants, le poids est normalisé à 1 en moyenne, et le conuméro du site est divisé par le nombre de sites. La courbe du petit approximant est décalée vers le haut pour la distinguer de l'autre.

III.D Rôle du désordre statique dans le modèle de Fibonacci 3D

III.D.1 Introduction

La compréhension du transport électronique à basse température dans les quasicristaux nécessite probablement la prise en compte d'un désordre statique. En effet, si on considère un potentiel quasipériodique parfait à température nulle et dans l'approximation des électrons indépendants, la formule de Kubo (I.35) donne une conductivité soit nulle, soit infinie. Elle est nulle si la propagation quantique est sous-diffusive ($\beta < 1/2$) et infinie si la propagation est sur-diffusive ($\beta > 1/2$). $\beta = 1/2$ donnerait une conductivité finie mais, dans un potentiel quasipériodique, il n'y a aucune raison pour que β prenne exactement cette valeur. Pourtant, dans de nombreuses phases icosaédriques telles que AlCuFe ou AlPdMn, la conductivité semble tendre vers une valeur finie à basse température. Pour obtenir théoriquement une conductivité finie à $T = 0$, il faut inclure dans le potentiel quasipériodique parfait un désordre statique qui devrait rendre, comme dans les métaux, la propagation diffusive au bout d'un certain temps.

Pour un désordre statique faible, l'approche décrite en I.E.2 et basée sur l'approximation du temps de relaxation conduit à la loi de Drude généralisée [33, 34, 35]: $\sigma \sim \tau_{el}^{2\beta-1}$, où β est l'exposant de diffusion dans le quasicristal parfait et τ_{el} est le temps de collision élastique dans le quasicristal désordonné. Si on suppose une propagation sous-diffusive ($\beta < 1/2$), la loi de Drude généralisée est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux: la conductivité décroît lorsque l'on améliore la qualité structurale. Des études analytiques et numériques ont aussi montré la validité de cette loi dans certains modèles quasipériodiques [3, 52, 53].

La situation est encore moins simple pour un désordre statique fort. Le domaine de validité de l'approche de Bloch-Boltzmann est limité pour les quasicristaux ou les approximants périodiques. Le transport pourrait être gouverné par les transitions interbandes [33, 54], ce qui équivaut à un mécanisme de transport par sauts [33, 34, 55, 56]. Dans le potentiel quasipériodique parfait, les états sont supposés être localisés en loi de puissance (une localisation moins forte que la localisation exponentielle d'Anderson dans les systèmes désordonnés). Le désordre peut induire des transitions entre ces états critiques et augmenter ainsi la conductivité. Mais un désordre fort pourrait aussi localiser exponentiellement les états et rendre le système isolant. L'existence d'une transition métal-isolant gouvernée à la fois par le désordre et par le potentiel quasipériodique n'a pas été étudiée jusqu'à présent.

Dans cette partie, nous étudions numériquement l'effet du désordre sur la diffusion quantique dans un modèle quasipériodique simple à 3 dimensions, le modèle de Fibonacci 3D. Ce modèle a déjà été étudié par Roche et Mayou [3, 4], mais ici nous obtenons

une meilleure moyenne sur les configurations du désordre, grâce aux améliorations apportées à la méthode numérique (voir II.D.2). De plus, nous étudions un autre régime de paramètres. Nous mettons ainsi en évidence un effet différent du désordre sur la diffusion quantique, selon que l'on a un potentiel quasipériodique faible ou fort.

III.D.2 Modèle et méthode numérique

On considère des électrons indépendants décrits par un hamiltonien de liaisons fortes sur un réseau cubique simple, avec une orbitale par site et un couplage entre plus proches voisins. L'intégrale de saut s est constante et utilisée comme unité d'énergie. La quasipériodicité est introduite via des énergies de sites variables :

$$\varepsilon(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z), \quad (\text{III.32})$$

où V prend deux valeurs, $+V_{qp}$ ou $-V_{qp}$, selon une séquence de Fibonacci. Ce modèle 3D est donc un produit de chaînes de Fibonacci : le hamiltonien est séparable en trois hamiltoniens 1D. Le système sans désordre n'est donc pas un « vrai » potentiel quasipériodique 3D, puisque la diffusion quantique est la même que dans une chaîne de Fibonacci. Ce défaut du modèle est supprimé par l'introduction d'un désordre statique, via des énergies de sites additionnelles choisies aléatoirement entre $-V_{des}/2$ et $+V_{des}/2$, avec une distribution uniforme sur cet intervalle. Le hamiltonien 3D n'est alors plus séparable en hamiltoniens 1D. En faisant varier la force du potentiel quasipériodique V_{qp} et la force du désordre V_{des} , on peut étudier différents régimes de propagation, allant de la diffusion anormale à la localisation d'Anderson.

La taille du système est $100 \times 100 \times 100$ et on utilise des conditions aux limites périodiques. Chaque état filtré est obtenu en appliquant l'opérateur de filtrage gaussien à un état de phase aléatoire étendu à tout le système. La largeur des états filtrés vaut environ 1 % de la largeur de bande. L'évolution de leur étalement quadratique moyen, $\Delta \mathbf{r}^2(t)$, est calculée selon la méthode décrite en II.D.

III.D.3 Régime de potentiel quasipériodique faible

On a choisi comme valeur du potentiel quasipériodique $V_{qp} = 1.1$, car c'est l'une des valeurs choisies dans la référence [3], et on a pris trois valeurs du paramètre de désordre V_{des} . Pour chaque valeur de V_{des} , la densité d'états locale d'un état de phase aléatoire, proche de la densité d'états totale, est représentée sur la figure III.16. On voit que le désordre tend à combler les gaps ou pseudogaps du quasicristal parfait. Les états filtrés sont construits à deux énergies de Fermi E_F différentes : dans un pseudogap ou près d'un pic de densité d'états, tous deux indiqués par des flèches sur la figure III.16. Dans les deux cas, lorsque l'on change la valeur du désordre, on ajuste l'énergie de filtrage E_F de manière à garder le même taux de remplissage des niveaux $E < E_F$: la

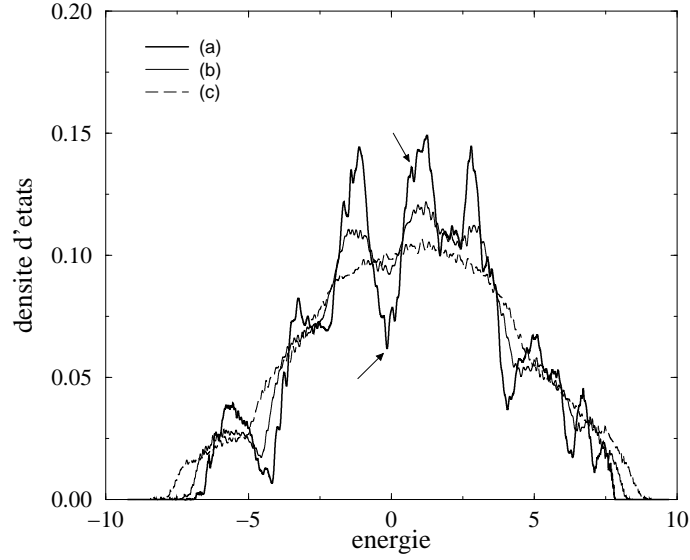


FIG. III.16 – Densité d'états d'un état de phase aléatoire pour $V_{qp} = 1.1$ et pour 3 valeurs du désordre : (a) $V_{des} = \sqrt{2}$, (b) $V_{des} = 2.5\sqrt{2}$ et (c) $4V_{des} = \sqrt{2}$.

densité d'états intégrée vaut 0.39 dans le pseudogap et 0.5 sur le pic. Le fait de garder le remplissage constant donne une description plus réaliste d'un système réel dont on augmenterait le nombre de défauts sans changer le nombre d'électrons.

En l'absence de désordre, la propagation des paquets d'ondes est sous-balistique : $\Delta \mathbf{r}^2(t) \sim t^{2\beta}$ avec $\beta \simeq 0.7$. En présence de désordre, la propagation devient diffusive aux temps longs : pour un paquet d'ondes filtré à l'énergie E_F , la diffusivité $D(t) = \Delta \mathbf{r}^2(t)/t$ tend vers une valeur finie $D(E_F)$. La conductivité à $T = 0$ et à l'énergie de Fermi E_F est alors déduite de la formule d'Einstein :

$$\sigma(E_F) = e^2 n(E_F) D(E_F), \quad (\text{III.33})$$

où $n(E_F)$ est la densité d'états. Les résultats sont donnés dans le tableau III.3. D'une part, la diffusivité dépend beaucoup moins du désordre que dans un système périodique. En effet, dans ce dernier, on peut dans une bonne approximation traiter le désordre comme une perturbation et utiliser la règle d'or de Fermi, ce qui donne $D \sim 1/V_{des}^2$. Pour les valeurs du désordre considérées, la diffusivité décroîtrait donc d'un facteur 16 dans un système périodique. D'autre part, la diffusivité est la même pour les deux niveaux de Fermi considérés, mais c'est la densité d'états qui change. Dans le pseudogap, la décroissance de la diffusivité avec le désordre est compensée par la croissance de la densité d'états, et la conductivité ne dépend donc presque pas du désordre. Ce n'est pas le cas sur le pic de densité d'états, où la conductivité décroît avec le désordre. Tous ces résultats sont en accord avec la référence [3].

E_F	V_{des}	$D(E_F)$	$n(E_F)$	$\sigma(E_F)$
Dans le pseudogap	$\sqrt{2}$	2.12	0.067	0.14
	$2.5\sqrt{2}$	1.93	0.095	0.18
	$4\sqrt{2}$	1.63	0.097	0.16
Près d'un pic de densité d'états	$\sqrt{2}$	2.24	0.13	0.29
	$2.5\sqrt{2}$	1.93	0.12	0.23
	$4\sqrt{2}$	1.64	0.10	0.16

TAB. III.3 – Variations de la diffusivité, de la densité d'états et de la conductivité en fonction du désordre, pour un niveau de Fermi choisi soit dans un pseudogap, soit sur un pic de densité d'états.

III.D.4 Régime de potentiel quasipériodique fort

On choisit maintenant un potentiel quasipériodique plus fort, $V_{qp} = 2$, et les trois mêmes valeurs de désordre que précédemment. Les densités d'états sont représentées sur la figure III.17, où les deux flèches représentent le pseudogap (densité d'états intégrée = 0.335) et le pic (densité d'états intégrée = 0.5) où les paquets d'ondes sont filtrés. Le pseudogap choisi est particulier car il s'agit d'un vrai gap à désordre nul, mais qui est comblé par le désordre.

La propagation de tous les paquets d'ondes, calculée jusqu'à $t = 300\hbar/s$, suit une loi anormale sous-diffusive représentée sur les figures III.18 et III.19. Le rôle du désordre est très particulier dans ce cas. L'exposant de diffusion β est modifié, ce qui prouve que le désordre affecte la propagation à $t < 300\hbar/s$, sans pour autant conduire à un régime diffusif. Ces résultats suggèrent que la nature critique des états propres et leur propagation sous-diffusive seraient résistants à une certaine dose de désordre. Cependant une étude plus complète est nécessaire pour vérifier si ce régime sous-diffusif persiste aux temps plus longs. Si c'est le cas, il s'agirait d'un nouveau type d'isolant. Pour un désordre plus fort que celui considéré ici, on s'attend à une transition vers un isolant d'Anderson habituel. Ceci a été vérifié par Rieth et Schreiber dans un autre modèle quasipériodique [57].

Aux temps longs, la diffusivité $D(t) = \Delta \mathbf{r}^2(t)/t$ tend vers 0 et la conductivité d'un système infini est donc nulle à $T = 0$. Cependant, la diffusivité à un temps τ fixé permet d'estimer, via la formule d'Einstein (III.33), la conductance d'un échantillon fini (si τ est le temps de traversée de l'échantillon) ou la conductivité d'un système infini à température non-nulle (si τ est le temps de collision inélastique). Dans le pseudogap comme sur le pic de densité d'états, la propagation dépend peu du désordre. En revanche, la densité d'états augmente fortement avec le désordre dans le pseudogap, ce qui conduit à une augmentation de la conductance.

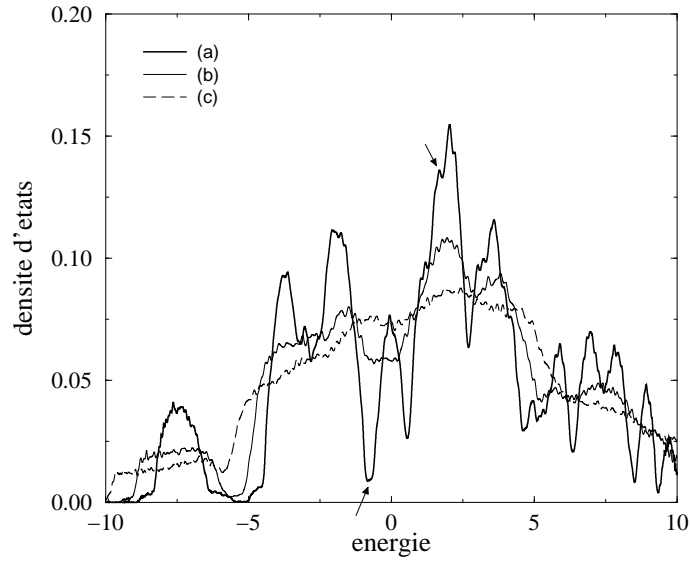


FIG. III.17 – Densité d'états d'un état de phase aléatoire pour $V_{qp} = 2$ et pour 3 valeurs du désordre : (a) $V_{des} = \sqrt{2}$, (b) $V_{des} = 2.5\sqrt{2}$ et (c) $4V_{des} = \sqrt{2}$.

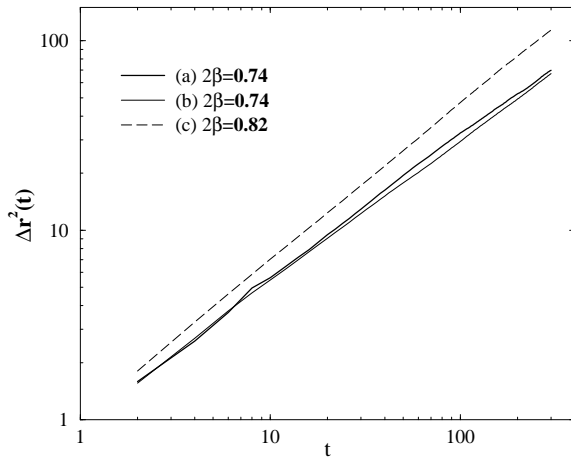


FIG. III.18 – Diffusion anormale $\Delta\mathbf{r}^2(t) \sim t^{2\beta}$ d'un paquet d'ondes filtré dans un pseudogap (indiqué par une flèche sur la figure III.17), pour $V_{qp} = 2$ et pour 3 valeurs du désordre : (a) $V_{des} = \sqrt{2}$, (b) $V_{des} = 2.5\sqrt{2}$ et (c) $4V_{des} = \sqrt{2}$. Le temps est en unités de \hbar/s .

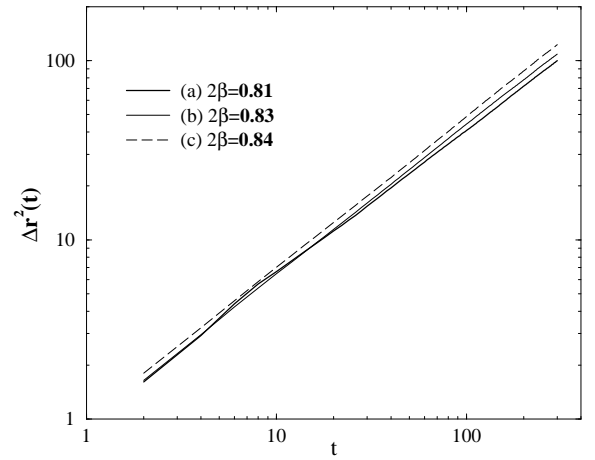


FIG. III.19 – Même calcul que la figure de gauche, pour un paquet d'ondes filtré près d'un pic de densité d'états (aussi indiqué par une flèche sur la figure III.17).

III.E Conclusion

Nous avons apporté deux nouveautés par rapport aux études précédentes de modèles quasipériodiques. Tout d'abord, en étudiant les pavages de Rauzy, nous avons mis en évidence des lois de diffusion anormale dans un « vrai » système quasipériodique 3D, c'est à dire un système topologiquement complexe et non réductible à des hamiltoniens 1D. Pour cela, il a fallu considérer des systèmes contenant plus de 10^6 orbitales, ce qui a nécessité l'utilisation des méthodes d'espace réel. L'autre nouveauté est la diffusion quantique d'états filtrés en énergie, que l'on a étudiée dans les pavages de Rauzy et dans le modèle de Fibonacci 3D avec désordre.

Pour les pavages de Rauzy, et pour d'autres pavages, la dépendance en énergie des propriétés électroniques avait déjà été soupçonnée, sur la base de diagonalisations exactes de petits approximants. Les taux de participation ainsi calculés montrent une dépendance inverse de celle des systèmes désordonnés, avec des états plus étendus en bord de bande. Mais ces résultats étaient difficilement extrapolables à des approximants plus gros. En étudiant la diffusion quantique d'états filtrés dans de gros pavages de Rauzy, nous avons pu confirmer et préciser cette dépendance en énergie. L'exposant de diffusion $\beta(E)$ augmente lorsque l'on se rapproche des bords de bande, et il devient même très proche de 1. Ce comportement balistique est cohérent avec nos diagonalisations de petits approximants, qui montrent que les 2 états propres de bords de bande restent quasiment identiques, et étendus, d'un approximant à l'autre. Il semble donc que les états de bords de bande des pavages de Rauzy soient rigoureusement étendus dans la limite quasipériodique. Cette étude montre en tout cas l'importance de considérer des états filtrés. La diffusion quantique d'états initialement localisés est moyennée sur tout le spectre, et c'est l'exposant $\beta(E)$ le plus grand qui domine aux temps longs. Cela nivelle le comportement des différents états localisés, et masque la nette dépendance en énergie que l'on observe avec des états filtrés.

Nous avons aussi calculé la diffusion d'états filtrés dans le modèle de Fibonacci 3D désordonné. Cela nous a permis d'observer directement l'effet du désordre sur la propagation, dans une fenêtre d'énergie bien précise. Pour un potentiel quasipériodique faible, le désordre rend la propagation diffusivo, comme le prévoit l'approximation du temps de relaxation, et en accord avec des résultats antérieurs [3, 4]. En revanche, pour un potentiel quasipériodique fort, le désordre ne semble pas altérer la diffusion anormale, du moins dans l'intervalle de temps considéré. L'approximation du temps de relaxation pourrait donc ne pas être valable dans certains quasicristaux.

L'étude d'autres pavages est indispensable pour tester la généralité de tous ces résultats. Notons que dans les pavages de Rauzy, nous n'avons pas observé d'exposant $\beta < 1/2$, nécessaire pour rendre compte des résultats expérimentaux. Il faudrait sans doute pour cela un potentiel quasipériodique plus fort et/ou un pavage plus complexe.

Bibliographie

- [1] F. Triozon, J. Vidal, R. Mosseri et D. Mayou, Phys. Rev. B **65**, 220202 (2002).
- [2] F. Triozon et D. Mayou, Proceedings ICQ7, Mat. Sci. and Eng. **294-296**, 496 (2000).
- [3] S. Roche et D. Mayou, Phys. Rev. Lett. **79**, 2518 (1997).
- [4] S. Roche, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (1996).
- [5] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- [6] P.W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, Ed. Adison et Wesley, Frontiers in Physics (1984).
- [7] L. Pauling, Nature **317**, 512 (1985).
- [8] A.P. Tsai, dans *Physical Properties of Quasicrystals*, Ed. Z.M. Stadnik, Springer Series in Solid-State Sciences **126**, 5 (1999).
- [9] M. Duneau et A. Katz, Phys. Rev. Lett. **54**, 2688 (1985).
- [10] D. Gratias, M. Quinquandon et A. Katz, dans *Quasicrystals: Current Topics*, Ed. E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quinquandon et A. Sadoc, Word Scientific, 1 (2000).
- [11] C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*, Oxford Science Publication (1992).
- [12] M. Kohmoto, L.P. Kadanoff et C. Tang, Phys. Rev. Lett. **50**, 1871 (1983).
- [13] Q. Niu et F. Nori, Phys. Rev. Lett. **57**, 2057 (1986).
- [14] F. Piéchon, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1995).
- [15] C. Sire, Thèse de Doctorat, Université Paris VI (1990).
- [16] T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia et B.I. Shraiman, Phys. Rev. A **33**, 1141 (1986).
- [17] R. Ketzmerick, G. Petschel et T. Geisel, Phys. Rev. Lett. **69**, 695 (1992).
- [18] I. Guarneri, Europhys. Lett. **10**, 95 (1989).
- [19] I. Guarneri, Europhys. Lett. **21**, 729 (1993).
- [20] I. Guarneri et G. Mantica, Phys. Rev. Lett. **73**, 3379 (1994).
- [21] F. Piéchon, Phys. Rev. Lett. **76**, 4372 (1996).

-
- [22] R. Ketzmerick, K. Kruse, S. Kraut et T. Geisel, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1959 (1997).
- [23] J. Zhong, R.B. Diener, D.A. Steck, W.H. Oskay, M.G. Raizen, E.W. Plummer, Z. Zhang et Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2485 (2001).
- [24] H. Schulz-Baldes et J. Béliissard, *Rev. Math. Phys.* **10**, 991 (1998).
- [25] C. Berger, dans *Lectures on quasicrystals*, Ed. F. Hippert et D. Gratias, Les Editions de Physique, Les Ulis (1994).
- [26] S.J. Poon, F.S. Pierce, Q. Guo et P. Volkov, dans *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, Ed. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapore, p. 408 (1995).
- [27] S. Roche, G. Trambly de Laissardière et D. Mayou, *J. Math. Phys.* **38**, 1794 (1997).
- [28] J. Delahaye, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (2000).
- [29] J.J. Préjean, C. Berger, A. Sulpice et Y. Calvayrac, *Phys. Rev. B* **65**, 140203(R) (2002).
- [30] J. Delahaye, C. Berger et J.P. Brison, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4204 (1998).
- [31] C.C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Altounian, A. Sahnoune et J.O. Ström-Olsen, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2694 (1991).
- [32] V. Demange, Thèse de Doctorat, Université de Nancy (2001).
- [33] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein et P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).
- [34] E. Belin et D. Mayou, *Phys. Scr. T* **49**, 356 (1993).
- [35] C. Sire, in *Lectures on Quasicrystals*, edited by F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994).
- [36] D. Mayou, dans *Quasicrystals, Current Topics*, Ecole d'Aussois, mai 1999, Ed. E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon et A. Sadoc, p. 413 (World Scientific, 2000).
- [37] D. Mayou, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1290 (2000).
- [38] J. Vidal et R. Mosseri, *J. Phys. A: Math. Gen.* **34**, 3927 (2001).
- [39] J. Vidal, Thèse de Doctorat, Université Paris VI (1999).
- [40] G. Rauzy, *Bull. Soc. Math. France* **110**, 147 (1982).
- [41] B. Passaro, C. Sire et V.G. Benza, *Phys. Rev. B* **46**, 13751 (1992).
- [42] J. Vidal et R. Mosseri, *Proceedings ICQ7, Mat. Sci. and Eng.* **294-296**, 572 (2000).
- [43] K. Ueda et H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1272 (1987).
- [44] J.A. Ashraff, J-M. Luck et R.B. Stinchcombe, *Phys. Rev. B* **41**, 4314 (1990).
- [45] C. Sire, *Europhys. Lett.* **10**, 483 (1989).

-
- [46] H.Q. Yuan, U. Grimm, P. Repetowicz et M. Schreiber, *Phys. Rev. B* **62**, 15569 (2000).
 - [47] V.G. Benza et C. Sire, *Phys. Rev. B* **44**, 10343 (1991).
 - [48] R.J. Bell et P. Dean, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 55 (1970).
 - [49] T. Rieth et M. Schreiber, *Proceedings ICQ5*, Ed. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, 514 (1995).
 - [50] T. Rieth et M. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 783 (1998).
 - [51] E.S. Zijlstra et T. Janssen, *Phys. Rev. B* **61**, 3377 (2000).
 - [52] H. Schulz-Baldes, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2176 (1997).
 - [53] S. Roche et T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **58**, 11338 (1998).
 - [54] T. Fujiwara, S. Yamamoto et G. Trambly de Laissardière, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4166 (1993).
 - [55] C. Janot et M. de Boissieu, *Phys. Rev. Lett.* **72** 1674 (1994).
 - [56] C. Janot, *Phys. Rev. B* **53**, 181 (1996).
 - [57] T. Rieth et M. Schreiber, *Z. Phys. B* **104**, 99 (1997).

Chapitre IV

Transport électronique dans les nanotubes de carbone

IV.A Introduction

Les nanotubes de carbone sont des matériaux cylindriques de diamètre nanométrique dont les propriétés de transport suscitent actuellement un grand intérêt [1, 2]. Les nanotubes de carbone monofeuillets ont des géométries très variées et peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. De plus, un transport de nature balistique a été mis en évidence expérimentalement [3]. Si l'on parvenait à contrôler la fabrication de jonctions métal/semi-conducteur, les nanotubes seraient de bons candidats pour développer des composants électroniques beaucoup plus petits et rapides que ceux obtenus avec la technologie du silicium.

Les propriétés électroniques des nanotubes monofeuillets semblent aujourd'hui assez bien comprises, mis à part le problème des corrélations électroniques. Ces propriétés sont liées aux différentes géométries possibles de ces nanotubes. En revanche, le transport électronique dans les nanotubes multifeuillets, constitués de plusieurs nanotubes monofeuillets concentriques, est plus compliqué [4]. Certains résultats expérimentaux semblent indiquer un transport balistique [5], et d'autres un transport diffusif [6, 7]. Pour expliquer ces différences, les théoriciens cherchent à comprendre le rôle du couplage entre les électrodes et le feuillet extérieur [8], et celui du couplage entre les différents feuillets [9]. C'est ce dernier aspect que nous avons considéré.

Il est fort probable que la plupart des nanotubes multifeuillets soient apériodiques, en raison d'une incommensurabilité entre les cellules unités des nanotubes monofeuillets qui les constituent. Le but de notre travail [10, 11, 12] est de voir quel pourrait être l'effet d'une telle apériodicité sur le transport électronique. Nous utilisons toujours les mêmes méthodes numériques, pour calculer l'étalement quadratique des paquets d'ondes le long de l'axe du tube. Ici, nous étudions aussi l'effet d'un champ magnétique

parallèle à l'axe du tube sur la propagation, car des effets d'interférences quantiques modulés par le champ ont été mis en évidence expérimentalement [7].

Dans la partie IV.B, nous expliquons le lien entre la géométrie des nanotubes monofeuillets et leur structure électronique. Puis, dans la partie IV.C, nous décrivons la géométrie des nanotubes multifeuillets et expliquons pourquoi ils peuvent être apériodiques. La partie IV.D est consacrée à notre étude numérique.

IV.B Les nanotubes de carbone monofeuillets

IV.B.1 Graphite, graphène et nanotubes

Les nanotubes de carbone ont une structure chimique proche de celle du graphite. Le graphite est un empilement de plans monoatomiques à structure hexagonale, faiblement couplés entre eux, appelés plans de graphène (figure IV.1). Les orbitales de valence sont hybridées sp^2 et chaque atome est fortement lié à ses trois voisins. Un nanotube de carbone monofeuillet peut-être décrit comme une bande de graphène enroulée suivant un cylindre et, comme nous allons le voir, les diverses géométries possibles des nanotubes et leurs propriétés électroniques se déduisent, dans une très bonne approximation, de celles du graphène [2]. Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons donc d'abord au graphène, puis aux nanotubes.

IV.B.2 Structure et propriétés électroniques du graphène

Le réseau hexagonal d'un plan de graphène est représenté sur la figure IV.1. Il y a deux atomes par maille, notés A et B , et le réseau de Bravais est engendré par les vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . Le réseau réciproque et la première zone de Brillouin (hexagonale) sont représentés sur la figure IV.2.

Les états électroniques proches du niveau de Fermi sont très bien décrits par un modèle de liaisons fortes dans l'approximation des électrons indépendants, avec sur chaque atome une orbitale p_z d'axe perpendiculaire au plan, et un couplage entre plus proches voisins. Tous les sites ont la même énergie, choisie égale à zéro, et l'intégrale de saut entre sites voisins vaut $\gamma_0 \simeq 3$ eV. Le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle} |p_z^i\rangle \langle p_z^j|, \quad (\text{IV.1})$$

où $\langle i, j \rangle$ désigne les couples de plus proches voisins, comptés une fois dans chaque ordre.

En utilisant le théorème de Bloch, nous déterminons les relations de dispersion et les états propres de ce modèle. Les états de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} sont de la forme :

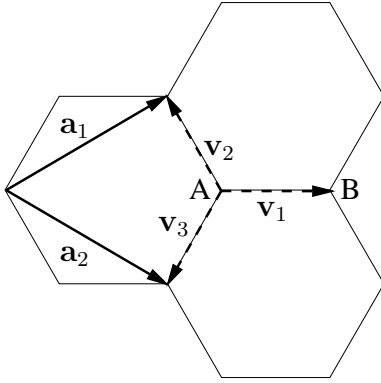


FIG. IV.1 – Réseau hexagonal du graphène.

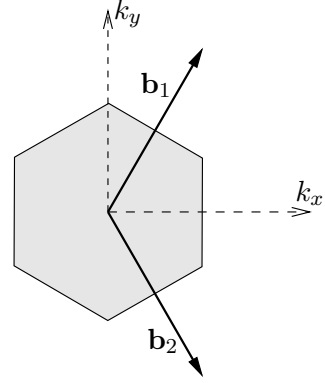


FIG. IV.2 – Première zone de Brillouin du graphène. Le réseau réciproque est engendré par les vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 .

$$\psi_{\mathbf{k}}^{A,B}(\mathbf{r}) = c^{A,B}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{IV.2})$$

où l'on distingue les atomes A et B de chaque maille. Pour alléger l'écriture du hamiltonien, définissons les vecteurs \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 et \mathbf{v}_3 qui relient un site de type A à ses 3 voisins (voir figure IV.1). De même, un site de type B est relié à ses 3 voisins par les vecteurs $-\mathbf{v}_1$, $-\mathbf{v}_2$ et $-\mathbf{v}_3$. En appliquant le hamiltonien (IV.1) à l'état $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$, on obtient :

$$\begin{aligned} (\hat{H} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle)^A(\mathbf{r}) &= \gamma_0 c^B(\mathbf{k}) [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_1) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_2) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_3)] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \\ (\hat{H} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle)^B(\mathbf{r}) &= \gamma_0 c^A(\mathbf{k}) [\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_1) + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_2) + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_3)] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

et l'équation aux valeurs propres, $\hat{H} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E(\mathbf{k}) |\psi_{\mathbf{k}}\rangle$, devient :

$$\begin{pmatrix} E(\mathbf{k}) & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^A(\mathbf{k}) \\ c^B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{IV.4})$$

où l'on a posé :

$$f(\mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_1) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_2) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_3). \quad (\text{IV.5})$$

On en déduit les relations de dispersion,

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{f(\mathbf{k}) f^*(\mathbf{k})}, \quad (\text{IV.6})$$

et les états propres, qui vérifient :

$$c^A(\mathbf{k}) = \pm \frac{f(\mathbf{k})}{|f(\mathbf{k})|} c^B(\mathbf{k}), \quad (\text{IV.7})$$

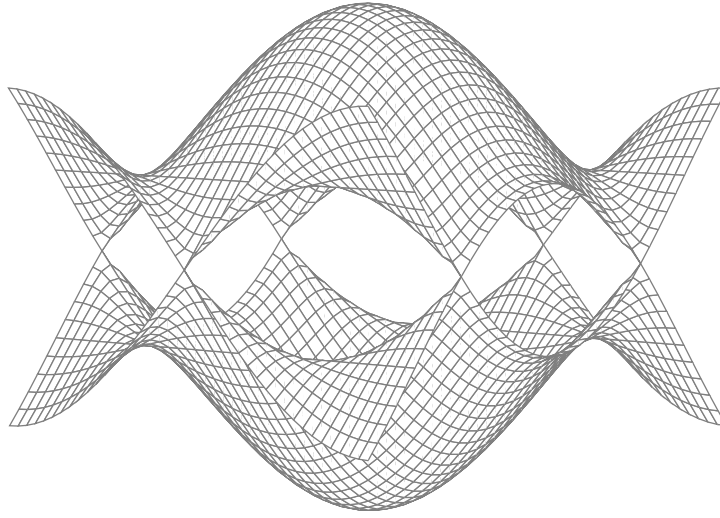


FIG. IV.3 – Surfaces de dispersion des bandes π et π^* du graphène. Les deux surfaces se rejoignent aux 6 coins de la première zone de Brillouin, à l'énergie de Fermi $E_F = 0$.

où le signe correspond à celui de $E(\mathbf{k})$. Après avoir exprimé les $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)$ en fonction des composantes k_x et k_y , les relations de dispersion s'écrivent :

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (\text{IV.8})$$

Les surfaces de dispersion sont représentées sur la figure IV.3. La surface d'énergie négative est appelée bande π et elle est totalement remplie, car il y a 2 électrons par cellule unité. La surface d'énergie positive est appelée bande π^* et elle est vide. Le niveau de Fermi se situe à $E_F = 0$. A cette énergie il y a seulement 2 états propres, et leurs vecteurs d'ondes sont situés aux coins de l'hexagone formant la première zone de Brillouin (ces 6 coins, appelés points K , sont équivalents 3 à 3). Un développement limité au premier ordre des relations de dispersion autour des points K donne :

$$E(\delta\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \frac{\sqrt{3}a}{2} \|\delta\mathbf{k}\|. \quad (\text{IV.9})$$

Donc, près du niveau de Fermi, les surfaces de dispersion tendent vers des cônes centrés sur E_F , et la densité d'états, nulle en $E = E_F$, croît linéairement autour de E_F . Comme les cônes sont isotropes, la vitesse des paquets d'ondes à l'énergie de Fermi est indépendante de la direction de propagation :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \left\| (\nabla_{\mathbf{k}} E)_{E=E_F} \right\| = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \simeq 10^6 \text{ m.s}^{-1}. \quad (\text{IV.10})$$

Un tel matériau, sans bande interdite mais où la densité d'états s'annule à E_F , est appelé *semi-métal*, et cette propriété du graphène entraîne l'existence de deux types de nanotubes, métalliques ou semi-conducteurs.

IV.B.3 Géométrie des nanotubes monofeuillets

Comme nous l'avons dit en introduction, un nanotube monofeuillet peut être décrit comme une bande de graphène enroulée sur un cylindre. Les nanotubes sont périodiques suivant leur axe et constituent donc des cristaux unidimensionnels. La géométrie et le rayon d'un nanotube dépendent de l'orientation et de la largeur de la bande découpée dans le réseau hexagonal du graphène, ce qui conduit à une grande variété de symétries possibles. Ce point est essentiel car les propriétés physiques d'un nanotube, en particulier son caractère métallique ou semi-conducteur, dépendent de sa géométrie.

La géométrie d'un nanotube est totalement déterminée par le vecteur \mathbf{C}_h , appelé *vecteur chiral*, joignant les deux bords de la bande de graphène et orthogonal à celle-ci. Pour que l'enroulement bord à bord de la bande soit possible, \mathbf{C}_h doit appartenir au réseau de Bravais du graphène. Il est donc de la forme

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (\text{IV.11})$$

où n et m sont des entiers. Par symétrie du réseau hexagonal et pour éviter les redondances, on peut restreindre les valeurs possibles de (n, m) à $n > 0$ et $0 \leq m \leq n$. Dans la suite du chapitre, chaque nanotube sera désigné par son couple d'entiers (n, m) , appelé *chiralité*. Sur la figure IV.4 sont représentés trois vecteurs \mathbf{C}_h différents, et les nanotubes correspondants sont représentés sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7. Le nanotube $(5, 5)$ fait partie de la famille des nanotubes « armchair » (n, n) . Le nanotube $(9, 0)$ fait partie des « zigzag » $(n, 0)$, correspondant à une direction de coupe tournée de 30° par rapport à celle des armchairs. Les autres nanotubes ($m \neq 0$ et $m \neq n$) correspondent à des directions de coupe intermédiaires et sont chiraux. Dans l'état actuel des connaissances, toutes ces géométries sont stables chimiquement et sont susceptibles d'apparaître lors de la synthèse de nanotubes.

Connaissant les entiers n et m , on peut déduire toutes les caractéristiques géométriques du nanotube, en particulier sa circonférence et la longueur de sa cellule unité. La circonférence est égale à la norme du vecteur \mathbf{C}_h :

$$C = \|\mathbf{C}_h\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (\text{IV.12})$$

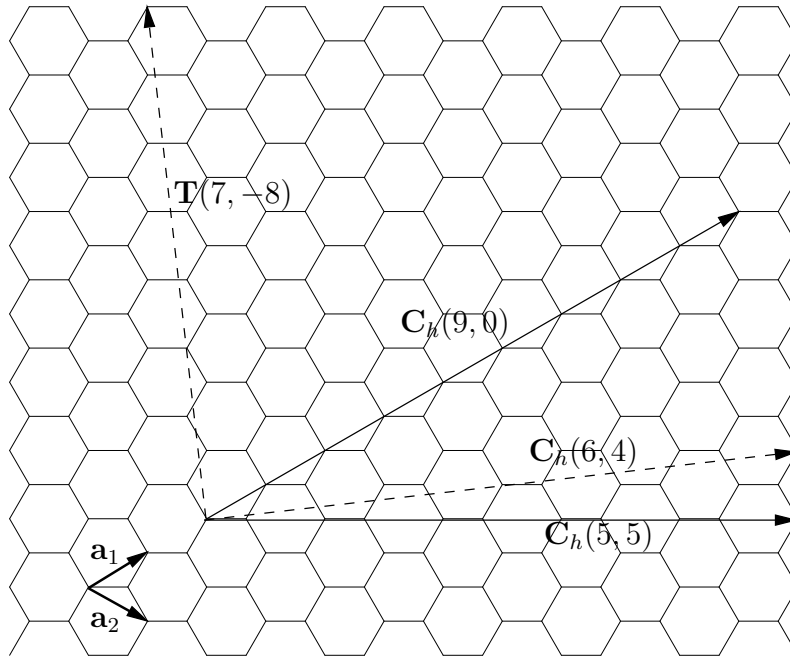


FIG. IV.4 – Les vecteurs chiraux pour 3 nanotubes différents. Dans le cas du nanotube (6, 4) (pointillé), on a aussi représenté le vecteur translation $\mathbf{T} = 7\mathbf{a}_1 - 8\mathbf{a}_2$, qui définit la cellule unité de ce nanotube.

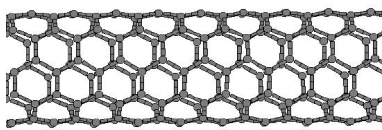


FIG. IV.5 – Le nanotube "armchair" (5, 5).

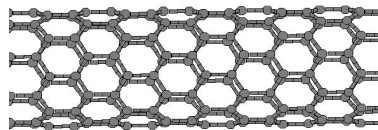


FIG. IV.6 – Le nanotube "zigzag" (9, 0).

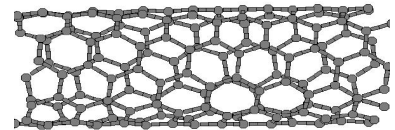


FIG. IV.7 – Le nanotube chiral (6, 4).

où a est la norme des vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , et où l'on a utilisé le fait que $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2/2$. Pour déterminer la longueur de la cellule unité, on se place d'abord dans le plan de graphène et on définit le vecteur translation \mathbf{T} , plus petit vecteur orthogonal à \mathbf{C}_h du réseau de Bravais. \mathbf{T} existe toujours dans ce réseau et il est défini au signe près :

$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2}{\text{pgcd}(2m+n, 2n+m)}. \quad (\text{IV.13})$$

\mathbf{T} définit la cellule unité de la bande de graphène et du nanotube obtenu en enroulant cette bande (voir l'exemple du nanotube (6, 4) sur la figure IV.4). La longueur de la cellule unité est donc :

$$T = \|\mathbf{T}\| = \frac{a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\text{pgcd}(2m+n, 2n+m)}. \quad (\text{IV.14})$$

Les tubes armchair ont une cellule unité de longueur a , alors que les zigzag ont une cellule unité de longueur $\sqrt{3}a$. Le tube (6, 4) a une cellule unité beaucoup plus grande, de longueur $\sqrt{57}a$. Généralement, pour deux tubes de vecteurs chiraux non colinéaires, le rapport des cellules unités est irrationnel ($T_{\text{zigzag}}/T_{\text{armchair}} = \sqrt{3}$, par exemple), ce qui sera important dans l'étude des nanotubes multifeuillets.

Enfin, connaissant C et T , on obtient le nombre d'hexagones par cellule unité du tube :

$$N = \frac{TC}{\text{aire d'un hexagone}} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{\text{pgcd}(2m+n, 2n+m)}, \quad (\text{IV.15})$$

et le nombre d'atomes correspondant est égal à $2N$.

IV.B.4 Conséquences de la géométrie sur les propriétés électroniques

Comme les propriétés géométriques, les propriétés électroniques des nanotubes peuvent être déduites, dans une très bonne approximation, de celles du graphène. Nous verrons qu'elles dépendent fortement de la chiralité (n, m) du nanotube. Pour décrire les états électroniques proches de E_F , on utilise le même modèle de liaisons fortes que pour le graphène, toujours dans l'approximation des électrons indépendants. Il y a une orbitale p_\perp par atome, d'axe perpendiculaire au plan tangent au tube. On suppose que la courbure du graphène modifie peu la structure électronique, et donc que l'intégrale de saut est la même entre deux orbitales voisines quelconques. Le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle} |p_\perp^i\rangle \langle p_\perp^j|, \quad (\text{IV.16})$$

avec $\gamma_0 \simeq 3$ eV. Ce modèle simple est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans cette approximation, les états propres du nanotube sont simplement ceux de la bande de graphène correspondante, avec des conditions aux limites périodiques d'un bord à l'autre. Par rapport aux états de Bloch du plan de graphène infini, on a donc une quantification de la composante du vecteur d'onde suivant la direction orthogonale à la bande :

$$k_{\perp} = p \frac{2\pi}{\|\mathbf{C}_h\|}, \quad (\text{IV.17})$$

où p est entier. N étant le nombre d'hexagones par cellule unité (équation (IV.15)), tous les états de Bloch du nanotube infini sont obtenus en restreignant p à N valeurs et en faisant varier continûment la composante parallèle du vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin du nanotube :

$$0 \leq p \leq N - 1, \quad (\text{IV.18})$$

$$-\frac{\pi}{T} \leq k_{\parallel} \leq \frac{\pi}{T}. \quad (\text{IV.19})$$

Les exemples des nanotubes (5, 5) et (8, 0) sont représentés sur la figure IV.8. Nous avons tracé, dans l'espace réciproque du graphène, les segments correspondant aux conditions énoncées ci-dessus. Ces segments définissent des plans verticaux qui coupent les surfaces de dispersion du graphène. L'intersection entre les plans et les surfaces donne les relations de dispersion du nanotube. Ces exemples illustrent les deux cas possibles d'un nanotube métallique ou semi-conducteur. Pour le (5, 5), des segments passent par les coins K de la première zone de Brillouin du graphène et les relations de dispersion correspondantes passent par le niveau de Fermi ($E_F = 0$ si le système est électriquement neutre), donc on a un métal. Pour le (8, 0), aucun segment ne passe par les points K et on a une bande interdite au niveau de Fermi, donc on a un semi-conducteur.

Etudions de manière générale la condition pour qu'un nanotube soit métallique ou semi-conducteur. Un nanotube est métallique si et seulement si les points K de la première zone de Brillouin du graphène satisfont à la condition (IV.17). Sur la figure IV.9, cette condition équivaut à ce que la distance HK soit un multiple de la distance entre segments, $2\pi/C$. HK est la projection de $\overline{\Gamma K}$ dans la direction de \mathbf{C}_h , orthogonale à la bande de graphène :

$$HK = \overline{\Gamma K} \cdot \frac{\mathbf{C}_h}{C}, \quad (\text{IV.20})$$

et $\overline{\Gamma K}$ est colinéaire au vecteur de base \mathbf{a}_1 du réseau réel :

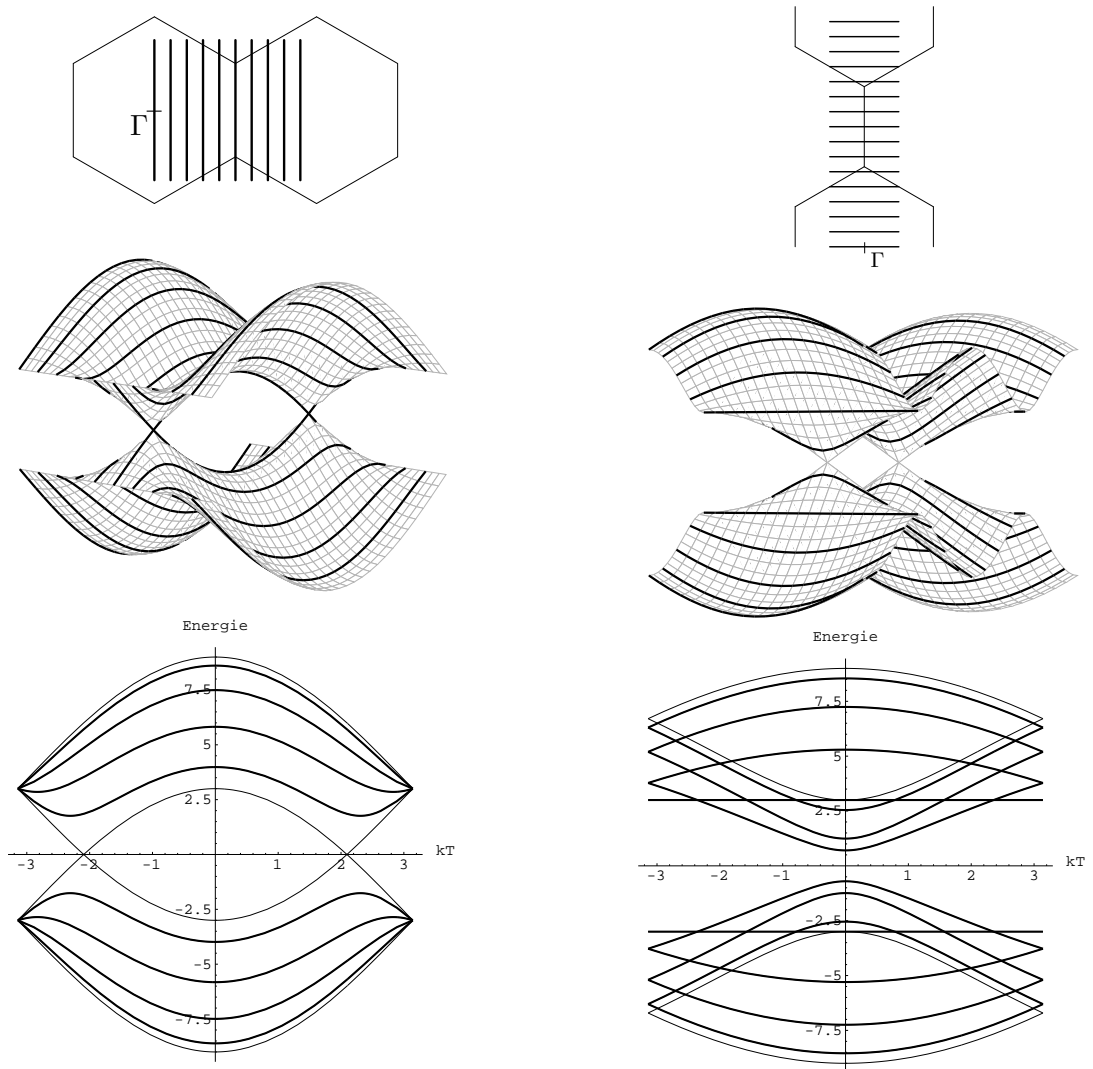


FIG. IV.8 – Structures de bandes du nanotube métallique (5,5) (à gauche) et du nanotube semi-conducteur (8,0) (à droite). Sur la figure du haut, les segments représentent les vecteurs d'ondes autorisés dans une cellule unité du réseau réciproque du graphène. La figure du milieu représente les coupes correspondantes des surfaces de dispersion du graphène, d'où l'on déduit directement les relations de dispersion du nanotube (figure du bas). Les relations de dispersion représentées en traits gras sont doublement dégénérées.

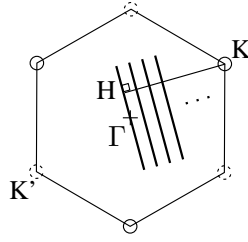


FIG. IV.9 – Discrétisation de k_{\perp} dans le cas général. Les segments sont orthogonaux à C_h et espacés de $2\pi/C$.

$$\overrightarrow{\Gamma K} = \frac{4\pi}{3a} \frac{\mathbf{a}_1}{a}. \quad (\text{IV.21})$$

Sachant que $C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2/2$, on obtient :

$$HK = \frac{4\pi}{3C} \left(n + \frac{m}{2} \right) = \frac{2\pi}{C} \frac{2n + m}{3}, \quad (\text{IV.22})$$

qui est multiple de $2\pi/C$ si et seulement si $2n + m$ est multiple de 3, ce qui équivaut à $n - m$ multiple de 3.

En conclusion, si $n - m$ est multiple de 3, le nanotube est métallique (c'est le cas de tous les nanotubes armchair), et si $n - m$ n'est pas multiple de 3, le nanotube est semi-conducteur. Dans l'état actuel des connaissances, lors d'une synthèse de nanotubes, les 3 valeurs possibles de $n - m$ modulo 3 sont équiprobables, donc on obtiendrait 1/3 de nanotubes métalliques et 2/3 de nanotubes semi-conducteurs. Mais le modèle que nous avons utilisé pour décrire les propriétés électroniques est approximatif. Des études prenant en compte l'effet de la courbure du graphène montrent que, parmi les nanotubes dits métalliques, seuls les armchair le sont vraiment, et que les autres ont une petite bande interdite. Cependant cette bande interdite est souvent négligeable. D'autre part, nous avons supposé jusqu'ici que le niveau de Fermi était situé au point de neutralité de charge ($E = 0$). Or la position de E_F peut varier fortement dans les nanotubes, par dopage chimique ou par influence électrostatique (potentiel de grille). Par exemple, Krüger et al. ont obtenu des variations de E_F de l'ordre de ± 1 eV [13]. Un nanotube semi-conducteur peut ainsi devenir métallique si E_F sort de la bande interdite.

Près du point de neutralité de charge, les propriétés électroniques sont bien décrites par l'approximation conique des surfaces de dispersion du graphène aux points K (équation (IV.9)). Dans le cas des nanotubes métalliques, les relations de dispersion sont données par l'intersection du cône avec un plan vertical contenant l'axe du cône.

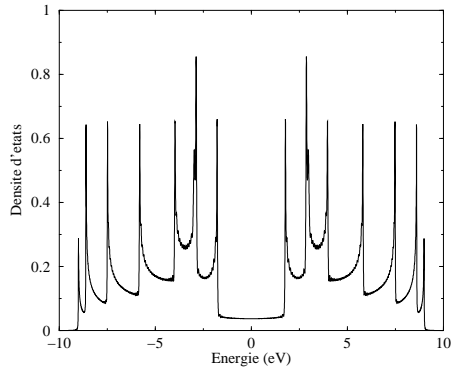


FIG. IV.10 – Densité d'états du nanotube métallique (5, 5).

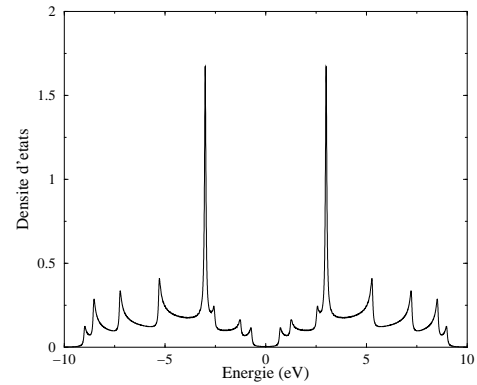


FIG. IV.11 – Densité d'états du nanotube semi-conducteur (8, 0).

Pour chacun des deux points K non équivalents, on a donc deux droites qui se croisent à $E = 0$ et dont la pente donne la vitesse de Fermi des électrons :

$$v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \simeq 10^6 \text{ m.s}^{-1}. \quad (\text{IV.23})$$

Notons que dans ce modèle, la vitesse de Fermi des nanotubes métalliques est indépendante du rayon et de la géométrie du nanotube.

Dans le cas des nanotubes semi-conducteurs, les relations de dispersion les plus proches de $E = 0$ sont données par l'intersection du cône avec le plan vertical le plus proche de l'axe du cône. D'après l'équation (IV.22), la distance entre ce plan et l'axe est égale à 1/3 de la distance interplan $2\pi/C$. On obtient une hyperbole et la largeur E_g de la bande interdite est donnée par la distance entre les deux branches d'hyperbole. En utilisant l'équation du cône (IV.9), on obtient :

$$E_g = 2 \times \frac{2\pi}{3C} \times \gamma_0 \frac{\sqrt{3}a}{2} = \gamma_0 \frac{2\pi a}{\sqrt{3}C}. \quad (\text{IV.24})$$

La largeur de bande interdite est donc inversement proportionnelle à la circonférence du nanotube. Pour un nanotube monofeuillet typique de 1 nm de diamètre, on a $E_g \simeq 0.8$ eV.

A partir des relations de dispersion, on peut aussi calculer la densité d'états des nanotubes (figures IV.10 et IV.11). Il y a $2N$ relations de dispersion, où N , le nombre d'hexagones par maille, est au moins de l'ordre de la dizaine. Pour chacune de ces relations de dispersion, la dérivée s'annule en au moins un point, auquel correspond une singularité de van Hove dans la densité d'états.

IV.C Les nanotubes de carbone multifeuillets

IV.C.1 Structure des nanotubes multifeuillets

Les nanotubes de carbone multifeuillets sont constitués de plusieurs nanotubes monofeuillets coaxiaux. La figure IV.12 montre l'exemple d'un nanotube à 2 feuillets constitué d'un feuillet zigzag $(9, 0)$ entouré par un feuillet armchair $(10, 10)$. La distance entre feuillets est d'environ 0.34 nm, ce qui correspond à la distance inter-plan dans le graphite. Le nombre de feuillets varie de 2 à plusieurs dizaines et la longueur des nanotubes peut atteindre plusieurs centaines de μm . Les nanotubes multifeuillets ont plusieurs avantages par rapport aux monofeuillets. Ils sont synthétisables en plus grande quantité et avec une bonne qualité structurale. Mais surtout ils sont plus facilement manipulables, et ils peuvent en particulier être déplacés sur une surface par la pointe d'un microscope à force atomique. Leur principal inconvénient par rapport aux monofeuillets est que leur géométrie et leurs propriétés électroniques sont moins bien connues et qu'on ne peut pas les classer aussi simplement en métalliques et semi-conducteurs. Cette complexité est liée au fait que les feuillets ont des vecteurs chiraux a priori quelconques, la seule contrainte étant que la différence entre les rayons de 2 feuillets voisins soit proche de 0.34 nm. Un nanotube multifeuillet peut donc être un mélange de monofeuillets métalliques et semi-conducteurs, avec des symétries différentes. Les propriétés électroniques des nanotubes multifeuillets dépendent de celles de chaque feuillet, mais aussi du couplage entre les feuillets. Ce couplage, comparable à celui de deux plans voisins de graphène dans le graphite, est faible, mais a priori pas négligeable.

Dans la plupart des expériences de transport sur des nanotubes multifeuillets, les électrodes sont en contact avec le feuillet externe uniquement. La question se pose donc de savoir si les électrons qui transitent d'une électrode à l'autre ont le temps de visiter plusieurs feuillets internes et si ce transfert joue un rôle dans les propriétés électroniques.

IV.C.2 Incommensurabilité dans les nanotubes multifeuillets

Les vecteurs chiraux de 2 feuillets voisins sont de normes à peu près fixées (contrainte sur le rayon de chaque feuillet), mais de directions quelconques. Donc leurs cellules unités ont une forte probabilité d'être différentes, car leur longueur dépend du vecteur chiral (n, m) selon la formule (IV.14). De plus, comme cette formule fait intervenir une racine carrée, les cellules unités ont une probabilité presque aussi grande d'être incommensurables entre elles, c'est à dire de rapport irrationnel. C'est le cas par exemple pour le nanotube de la figure IV.12 :

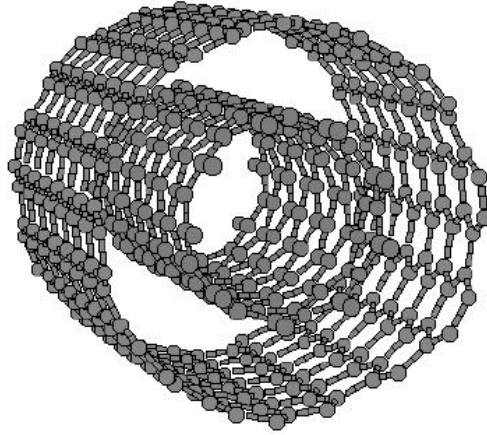


FIG. IV.12 – Un tronçon du nanotube a périodique $(9, 0)@(10, 10)$.

$$\frac{T_{(9,0)}}{T_{(10,10)}} = \sqrt{3}. \quad (\text{IV.25})$$

En raison du couplage entre feuillets, un nanotube multifeuillet dont les feuillets sont incommensurables entre eux n'est pas un système périodique : si l'on considère deux cellules unités appartenant à deux feuillets voisins, alors aucune translation suivant l'axe du tube ne permettra de retrouver le même environnement, c'est à dire la même position relative des deux cellules unités. Ce n'est pas non plus un système désordonné car on a un ordre à longue distance dû à la périodicité de chaque feuillet. Il s'agit donc d'un système a périodique comparable aux systèmes quasipériodiques ou au modèle de Harper, mais d'un type différent et nouveau.

IV.D Etude du transport électronique dans les nanotubes multifeuillets

IV.D.1 Cadre de l'étude

IV.D.1.a Modèle de liaisons fortes

Pour modéliser les propriétés électroniques des nanotubes multifeuillets, nous utilisons un modèle de liaisons fortes similaire à celui utilisé pour les nanotubes mono-feuillets, avec en plus des intégrales de saut entre feuillets voisins qui dépendent de la distance d_{ij} entre les sites et de l'angle θ_{ij} entre leurs orbitales p_{\perp} . Ce modèle simple est inspiré des références [14, 15, 16] et le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \gamma_0 \left[\sum_{\langle i,j \rangle} |p_{\perp}^i\rangle \langle p_{\perp}^j| \right] - \beta \left[\sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \cos(\theta_{ij}) \exp\left(\frac{a - d_{ij}}{\delta}\right) |p_{\perp}^i\rangle \langle p_{\perp}^j| \right], \quad (\text{IV.26})$$

où $\langle i, j \rangle$ désigne les couples de voisins appartenant au même feuillet, et $\langle\langle i, j \rangle\rangle$ désigne les couples de sites appartenant à deux feuillets voisins. Les paramètres utilisés ici sont : $\gamma_0 = 3$ eV, $a = 0,334$ nm et $\delta = 0,045$ nm. Dans ce modèle, le paramètre β détermine la force du couplage entre feuillets. $\beta = 0$ correspond à des feuillets découplés, et les estimations obtenues par des calculs ab-initio donnent $\beta \simeq \gamma_0/8$ [14, 15, 16].

Dans la partie IV.D.3, nous considérerons l'effet d'un champ magnétique parallèle à l'axe du tube. Le hamiltonien est alors modifié selon une substitution de Peierls : les intégrales de saut sont complexes et leur argument dépend du champ :

$$\varphi_{ij} = \frac{e}{\hbar} \int_{i \rightarrow j} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}, \quad (\text{IV.27})$$

où \mathbf{A} est le potentiel vecteur.

IV.D.1.b Propagation de paquets d'ondes et conductance

Notre étude consiste à calculer la propagation de paquets d'ondes dans des nanotubes multifeuillets, par les méthodes numériques décrites au chapitre II. Comme toujours, le calcul correspond à un électron indépendant dans un potentiel statique, à température nulle. Nous nous intéressons au transfert de l'électron entre les feuillets et à la propagation suivant l'axe du tube, questions essentielles pour interpréter les expériences de transport électronique.

En calculant l'évolution d'un paquet d'ondes $|\psi\rangle$, on a facilement accès à son étalement suivant l'axe du tube, défini par :

$$L_{\psi}(t) = \sqrt{\langle \psi | (\hat{Z}(t) - \hat{Z}(0))^2 | \psi \rangle}, \quad (\text{IV.28})$$

où $\hat{Z}(t)$ est l'opérateur position suivant l'axe du tube, en représentation de Heisenberg. A partir de $L_{\psi}(t)$, on définit aussi la diffusivité :

$$D_{\psi}(t) = \frac{L_{\psi}^2(t)}{t}. \quad (\text{IV.29})$$

On suppose que, dans le système réel à température finie, l'électron, en raison des collisions inélastiques, perd la mémoire de sa vitesse et de sa phase au bout d'un temps τ_{ϕ} . Pour $t < \tau_{\phi}$, la diffusivité est proche de celle calculée numériquement, $D_{\psi}(t)$. A partir de $t \simeq \tau_{\phi}$, la diffusivité sature à la valeur calculée $D_{\psi}(\tau_{\phi})$. La conductance du

nanotube peut alors être reliée, dans une bonne approximation, à $D_\psi(\tau_\phi)$ via la formule de Kubo-Greenwood :

$$G \simeq \frac{1}{L} \frac{e^2}{h} \rho \langle D(\tau_\phi) \rangle, \quad (\text{IV.30})$$

où ρ est la densité d'états, $\langle D(\tau_\phi) \rangle$ est la moyenne de la diffusivité pour les états proches du niveau de Fermi, et L est la distance entre électrodes. Il s'agit ici de la conductance intrinsèque du nanotube, c'est à dire que les résistances de contact nanotube-électrodes ne sont pas prises en compte.

En raison des limitations du calcul numérique, nous nous sommes restreints à quelques exemples de nanotubes à 2 et 3 feuillets. Dans certains cas, nous avons choisi une valeur de β plus grande que la valeur estimée ($\gamma_0/8$), afin de faire apparaître les effets du couplage inter-feuillets dans des temps de propagation accessibles numériquement. De plus, nous nous sommes limités à des paquets d'ondes non filtrés en énergie, soit initialement localisés, soit de phase aléatoire et étendus à tout le système. On obtient ainsi des grandeurs moyennes sur tout le spectre, et on ne prend donc pas en compte le caractère métallique où semi-conducteur des feuillets constituant le nanotube. Cependant cette approximation pourrait être pertinente pour certaines situations expérimentales, car le niveau de Fermi peut varier fortement selon le dopage ou la tension de grille appliquée. Donc les énergies situées loin du point de neutralité de charge, et surtout situées en dehors des éventuelles bandes interdites des feuillets semi-conducteurs, peuvent intervenir dans le transport.

IV.D.2 Propagation non balistique dans les multifeuillets incommensurables

IV.D.2.a Systèmes étudiés

Nous avons étudié la diffusion quantique dans 4 nanotubes différents à 2 ou 3 feuillets, périodiques ou apériodiques. Comme nanotubes périodiques, nous avons considéré le $(9,0)@(18,0)$ et le $(6,6)@(11,11)@(16,16)$. Comme nanotubes apériodiques, nous avons considéré le $(9,0)@(10,10)$ (représenté sur la figure IV.12) et le $(6,4)@(10,10)@(17,13)$. Ce dernier est bien apériodique car le rapport des cellules unités de deux feuillets quelconques est irrationnel : $T_{(6,4)} = \sqrt{3}\sqrt{19}a$, $T_{(10,10)} = a$ et $T_{(17,13)} = \sqrt{3}\sqrt{679}a$.

Pour chacune de ces 4 géométries, nous avons calculé numériquement la propagation d'un paquet d'ondes initialement localisé sur un seul site du feuillet extérieur, au milieu du tube. Les nanotubes ont une longueur de $0.7 \mu\text{m}$ environ et contiennent jusqu'à 350000 sites dans le cas des tubes à 3 feuillets. Le paquet d'ondes peut donc se propager sur une distance de $0.35 \mu\text{m}$ avant que l'on soit gêné par les effets de bords. L'état initial étant localisé spatialement, il a une très grande dispersion en énergie, et donc les grandeurs calculées sont des propriétés moyennes du système sur tout le spectre.

IV.D.2.b Transfert du paquet d'ondes sur les feuillets internes

En raison du couplage inter-feuillets, le paquet d'ondes, initialement localisé sur le tube extérieur, se répartit sur l'ensemble des feuillets. Ceci est illustré sur la figure IV.13, où l'on a tracé l'évolution du poids de la fonction d'onde sur chacun des feuillets, dans le cas du (6, 6)@(11, 11)@(16, 16) et du (6, 4)@(10, 10)@(17, 13). La redistribution du paquet d'ondes est presque identique dans les deux cas, donc elle dépend peu du caractère périodique ou apériodique du système. Aux temps longs, le poids du paquet d'ondes sur chaque feuillet est proportionnel au nombre de sites du feuillet, ce qui signifie que l'électron se répartit presque uniformément sur l'ensemble du système.

Ici le paramètre de couplage inter-feuillet β a été pris égal à $\gamma_0/3$, mais d'autres calculs ont été faits avec des valeurs comprises entre $\gamma_0/8$ et γ_0 . Dans tous les cas, l'évolution du poids du paquet d'ondes sur le tube extérieur ressemble à une exponentielle décroissante, ce qui nous a permis d'estimer grossièrement pour chaque courbe un temps de transfert inter-feuillet τ_{ff} . On obtient ainsi la dépendance de τ_{ff} par rapport à β , qui ne diffère pas trop d'une estimation basée sur la règle d'or de Fermi : la probabilité de transfert inter-feuillets par unité de temps est proportionnelle au carré du couplage entre feuillets et donc, en respectant l'homogénéité,

$$\tau_{ff} \simeq \frac{\hbar\gamma_0}{\beta^2}. \quad (\text{IV.31})$$

Si on considère une expérience de transport dans laquelle les électrodes sont en contact avec le feuillet extérieur et espacées de $1 \mu\text{m}$, l'électron met au minimum un temps de $4500\hbar/\gamma_0$ pour aller d'une électrode à l'autre, ceci dans l'hypothèse la plus optimiste d'une propagation balistique avec une vitesse de Fermi $v_F = 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce temps de parcours est très supérieur au temps de transfert inter-feuillets estimé avec la formule ci-dessus et avec une valeur réaliste du couplage ($\beta = \gamma_0/8$) : $\tau_{ff} \simeq 64\hbar/\gamma_0$.

On a donc montré que l'électron a largement le temps de visiter plusieurs feuillets internes lors de son trajet d'une électrode à l'autre. Ceci justifie la suite de notre étude qui consiste à voir, dans le cas de feuillets incommensurables, l'effet de ce transfert sur la propagation suivant l'axe du tube. Cependant, on n'a considéré que des propriétés moyennes sur tout le spectre et on n'a donc pas tenu compte du caractère métallique ou semi-conducteur de chaque feuillet. La présence d'un feuillet semi-conducteur entre deux feuillets métalliques peut constituer une barrière tunnel et ralentir le transfert de l'électron.

IV.D.2.c Diffusivité le long de l'axe du tube

La figure IV.14 montre l'évolution de la diffusivité dans 3 nanotubes différents, avec toujours le même paramètre de couplage $\beta = \gamma_0/3$.

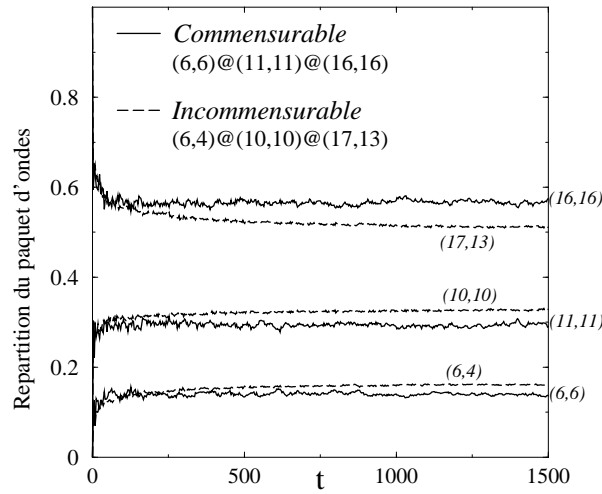


FIG. IV.13 – Répartition du paquet d'ondes, au cours du temps, sur les 3 feuillets d'un nanotube commensurable et d'un nanotube incommensurable. Le paquet d'ondes est initialement localisé sur le tube extérieur ((16, 16) où (17, 13)). Le temps est en unités de \hbar/γ_0 .

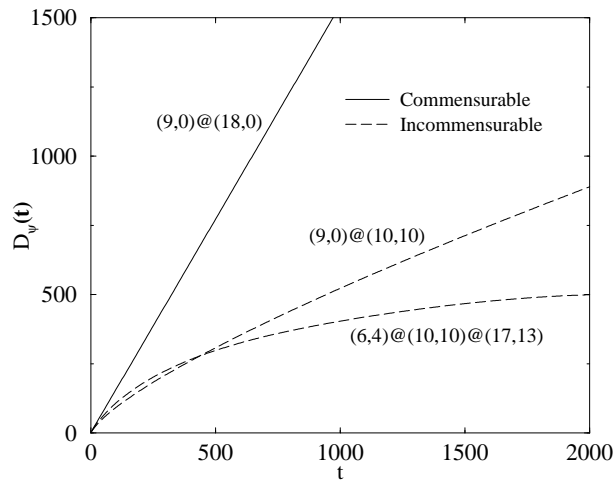


FIG. IV.14 – Evolution de la diffusivité d'un paquet d'ondes dans un tube à 2 feuillets commensurables, un tube à 2 feuillets incommensurables et un tube à 3 feuillets incommensurables. Le temps est en unités de \hbar/γ_0 et les distances en Å.

Le $(9,0)@(18,0)$ est périodique, donc la propagation du paquet d'ondes est balistique. On a $L_\psi(t) = vt$, où $v \simeq 5.10^5 \text{ m.s}^{-1}$ est proche de la vitesse de Fermi d'un feuillet isolé, moyennée sur tout le spectre. La diffusivité varie donc linéairement avec le temps : $D_\psi(t) = v^2t$.

Le $(9,0)@(10,10)$ est très comparable au précédent de par son rayon, mais il est apériodique. On observe une loi de diffusion anormale, $L_\psi(t) \propto t^\eta$ avec $\eta = 0.88$, intermédiaire entre une loi balistique ($\eta = 1$) et diffusif ($\eta = 1/2$). Les lois de diffusion anormale apparaissent aussi dans les systèmes quasipériodiques, qui présentent une répétitivité particulière des environnements locaux. Nous n'avons pas encore analysé l'existence d'une telle répétitivité dans les nanotubes apériodiques. Comme dans les quasicristaux, une telle loi de diffusion anormale pourrait avoir des conséquences sur la conductance des nanotubes.

Le $(6,4)@(10,10)@(17,13)$ est lui aussi apériodique et présente une plus grande complexité que le précédent en raison des 3 feuillets incommensurables entre eux. On observe une saturation de la diffusivité aux temps longs, ce qui correspond à une propagation diffusif, $L_\psi(t) \propto \sqrt{t}$, comme dans les métaux désordonnés. Ceci nous permet de définir un libre parcours moyen effectif \tilde{l}_e , par analogie avec le libre parcours moyen élastique entre deux défauts dans un système désordonné. \tilde{l}_e est donné par la limite de la diffusivité aux temps longs, et on définit par la même occasion le libre temps moyen effectif $\tilde{\tau}_e$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D_\psi(t) = \tilde{l}_e v = v^2 \tilde{\tau}_e, \quad (\text{IV.32})$$

où v^2 est la pente de $D_\psi(t)$ à l'origine. D'après la figure IV.14, on obtient, pour un couplage $\beta = \gamma_0/3$, $\tilde{l}_e \simeq 35 \text{ nm}$.

La différence entre les deux nanotubes apériodiques à 2 et 3 feuillets, avec le même paramètre de couplage β , montre que la propagation électronique dépend fortement de la géométrie des différents feuillets et du nombre de feuillets. La propagation dans des nanotubes à plus de 3 feuillets n'a pas pu être étudiée numériquement, et il serait intéressant de savoir si la déviation par rapport au régime balistique est plus importante dans le cas de nanotubes incommensurables contenant une dizaine de feuillets ou plus.

Nous avons aussi étudié l'influence du paramètre de couplage β . Dans les nanotubes commensurables, la vitesse de la propagation balistique dépend très peu de β , et le système se comporte pratiquement comme un nanotube monofeuillet. Au contraire, dans les nanotubes incommensurables, la loi de propagation dépend nettement de β . Par exemple, pour β variant entre $\gamma_0/3$ et γ_0 , l'exposant de diffusion anormale du tube à 2 feuillets varie de $\eta = 0.88$ à $\eta = 0.75$, et le libre parcours moyen effectif du tube à 3 feuillets varie de $\tilde{l}_e \simeq 35 \text{ nm}$ à $\tilde{l}_e \simeq 2 \text{ nm}$. Pour $\beta = \gamma_0/8$, le régime diffusif dans le tube à 3 feuillets n'est pas atteint dans le temps d'évolution accessible par notre calcul numérique.

IV.D.3 Oscillations de la magnétoconductance

IV.D.3.a Effet Aharonov-Bohm et motivation de cette étude

Cette étude a été motivée par des résultats expérimentaux obtenus par Bachtold et al. [7]. Ce groupe a effectué des mesures de conductance sur des nanotubes multifeuillets, en présence d'un champ magnétique parallèle à l'axe du tube.

Pour étudier l'effet d'un champ magnétique en mécanique quantique, il est souvent pratique de considérer la propagation de l'onde comme le résultat de l'interférence entre tous les chemins possibles. Considérons deux chemins différents, \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 , reliant les mêmes points i et j . La présence d'un champ magnétique crée un déphasage additionnel φ entre les amplitudes de probabilités de ces deux chemins :

$$\varphi = \frac{e}{\hbar} \oint_{\mathcal{L}_1 \cup \mathcal{L}_2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}, \quad (\text{IV.33})$$

où \mathbf{A} est le potentiel vecteur. En appliquant le théorème de Stokes, on peut exprimer φ en fonction du flux magnétique Φ traversant le contour fermé défini par les deux chemins :

$$\varphi = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (\text{IV.34})$$

où $\Phi_0 = h/e$ est le *quantum de flux*. Cet effet du flux magnétique sur les interférences quantiques est appelé effet Aharonov-Bohm [17].

Ainsi la conductance d'un système peut dépendre du champ magnétique, via les interférences quantiques. Donc l'étude de la conductance en fonction du champ, c'est à dire l'étude de la magnétoconductance, permet d'obtenir une information sur la nature de ces interférences. Ceci a été particulièrement utilisé pour confronter à l'expérience la théorie de la localisation faible des systèmes désordonnés mésoscopiques. Dans ces systèmes, les interférences quantiques jouent un rôle dans la valeur de la conductivité, et cette dernière dépend donc du champ magnétique.

Bachtold et al. ont observé des oscillations de période $\Phi_0/2$ de la magnétoconductance, en fonction du flux magnétique traversant la section extérieure du nanotube. Ils ont interprété ces oscillations en supposant que le transport ne se fait que sur le feuillet extérieur et qu'une source de désordre statique intrinsèque rend le système équivalent à un cylindre métallique désordonné. La magnétoconductance suivant l'axe d'un tel cylindre est bien décrite par la théorie de la localisation faible, en très bon accord avec les résultats expérimentaux [18, 19, 20], et présente des oscillations de période $\Phi_0/2$ comparables à celles observées par Bachtold et al..

Dans la partie IV.D.3.b, nous présentons brièvement l'origine physique des oscillations de la magnétoconductance d'un cylindre désordonné. Puis dans la partie IV.D.3.c,

nous discutons et testons numériquement l'hypothèse, faite par Bachtold et al., de transport sur un feuillet isolé désordonné. La période $\Phi_0/2$ des oscillations est obtenue, à condition d'imposer un désordre statique très fort et qui semble peu réaliste, compte tenu de la bonne qualité structurale des nanotubes. Dans la partie IV.D.3.d, nous montrons que le transfert de l'électron entre feuillets incommensurables *non désordonnés* peut jouer, vis à vis du champ magnétique, un rôle analogue à celui d'un désordre statique. En effet, on observe numériquement des oscillations de période $\Phi_0/2$ dans un nanotube à 3 feuillets incommensurables non désordonné. L'incommensurabilité est donc une source de collisions et devrait être prise en compte dans l'interprétation des résultats expérimentaux, au même titre que le désordre statique.

IV.D.3.b Oscillations de la magnétoconductance d'un cylindre désordonné

La théorie de la localisation faible décrit bien la magnétoconductance suivant l'axe d'un cylindre métallique désordonné [18, 19, 20]. L'hypothèse essentielle pour pouvoir utiliser cette théorie est que le libre parcours moyen élastique l_e soit petit par rapport aux longueurs caractéristiques du système. Dans le cas du cylindre, l_e doit donc être petit par rapport à la circonférence.

Dans la théorie de la localisation faible, la conductance est directement reliée à la probabilité moyenne $P(t)$ de retour à l'origine d'un électron [21]. $P(t)$ est la probabilité pour qu'un électron, partant d'un point à l'instant 0, revienne à ce point à l'instant t . Plus $P(t)$ est grande, plus l'effet de localisation est grand et plus la conductance est faible. L'amplitude de probabilité de retour à l'origine s'exprime comme la somme des amplitudes de probabilité de tous les chemins possibles revenant au point de départ. Dans le régime de localisation faible, $P(t)$ est notablement augmentée par l'interférence constructive de chaque chemin avec le même chemin parcouru en sens inverse. Ces termes d'interférences quantiques constituent la *correction de localisation faible* de la conductivité, qui est alors plus petite que celle prévue par l'approche semi-classique de Bloch-Boltzmann.

La présence d'un champ magnétique dans le système va déphaser l'amplitude de certains chemins par rapport à l'amplitude des chemins parcourus en sens inverse, et l'interférence ne sera plus forcément constructive. Ceci aura toujours tendance à diminuer la correction de localisation faible, et donc à augmenter la conductance. Cet effet est appelé *magnétorésistance négative*. Dans un cylindre avec un champ parallèle à l'axe, les chemins concernés par le déphasage sont ceux qui font au moins un tour du cylindre avant de revenir au point de départ. Un chemin effectuant n tours dans le sens positif (défini par rapport au sens du champ) est déphasé de :

$$\varphi = 2\pi n \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (\text{IV.35})$$

où Φ est le flux à travers la section du cylindre, et Φ_0 le quantum de flux. Le chemin parcouru en sens inverse est déphasé de $-\varphi$, et donc le déphasage créé par le champ entre les deux chemins est :

$$2\varphi = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0/(2n)}. \quad (\text{IV.36})$$

Dans la correction de localisation faible, la contribution des chemins qui font n tours est donc sinusoïdale en Φ , de période $\Phi_0/(2n)$. Apparaissent donc, dans la correction totale, une oscillation fondamentale de période $\Phi_0/2$, et toutes ses harmoniques. Cependant les chemins de grand n , dont la longueur est grande, contribuent moins, car les effets d'interférences quantiques sont fortement atténués par la perte de cohérence de phase, due aux collisions inélastiques. Dans tous les cas, la correction totale est périodique, de période $\Phi_0/2$. La conductance oscille avec la même période, puisqu'elle ne dépend du champ que via cette correction.

Nous venons de voir que, dans l'hypothèse où le libre parcours moyen élastique l_e est petit par rapport à la circonférence, la magnétoconductance du cylindre oscille en fonction du flux magnétique Φ avec une période $\Phi_0/2$. Notons que dans le cas le plus général, sans faire aucune hypothèse, la magnétoconductance du cylindre est toujours périodique de période Φ_0 . En effet, à chaque état propre du cylindre soumis à un flux Φ correspond un état propre de même énergie, dans le même système soumis au flux $\Phi + \Phi_0$. Les deux états ne diffèrent que par une modulation de la phase suivant la circonférence du cylindre, et leurs propriétés dynamiques suivant l'axe sont donc les mêmes. Cette périodicité fondamentale en Φ_0 nous permet de ne considérer dans la suite que des flux Φ compris entre 0 et Φ_0 .

IV.D.3.c Oscillations de la magnétoconductance d'un feuillet isolé désordonné.

Nous avons considéré un nanotube monofeuillet $(9, 0)$ et introduit un désordre statique en modulant aléatoirement les énergies de sites dans l'intervalle $[-V_d/2, V_d/2]$. Le libre parcours moyen élastique l_e diminue lorsque le paramètre de désordre V_d augmente. Dans la limite de faible désordre, une bonne estimation est obtenue par la règle d'or de Fermi :

$$l_e \propto \frac{1}{V_d^2}. \quad (\text{IV.37})$$

Nous avons calculé l'évolution et la diffusivité $D(\tau_\phi, \Phi)$ d'un paquet d'ondes en fonction du flux magnétique Φ et du temps τ_ϕ . Le paquet d'ondes choisi est un état de phase aléatoire étendu à tout le nanotube. On obtient ainsi une bonne moyenne de la diffusivité sur tous les états du système. Afin d'éviter les effets de bords aux extrémités du tube, nous avons utilisé des conditions aux limites périodiques et calculé la diffusivité selon la méthode décrite au chapitre II.

Dans tous les cas, l'évolution temporelle de $D(\tau_\phi, \Phi)$ présente un maximum qui nous permet d'évaluer numériquement le libre parcours moyen élastique l_e . Puis $D(\tau_\phi, \Phi)$ décroît en $1/\tau_\phi$ car dans un système désordonné à une dimension, les électrons sont localisés sur une distance de quelques fois l_e [6]. La variation de $D(\tau_\phi, \Phi)$, à un temps fixé τ_ϕ , en fonction du flux est représentée sur la figure IV.15. On observe différentes situations selon les valeurs relatives de l'étalement $L(\tau_\phi)$ du paquet d'ondes, du libre parcours moyen élastique l_e et de la circonférence \mathcal{C} .

Pour un paramètre de désordre $V_d/\gamma_0 = 3$, on a $l_e \simeq 0.5$ nm, inférieur à $\mathcal{C} \simeq 2.3$ nm. Donc la théorie de la localisation faible décrite en IV.D.3.b devrait être applicable, en première approximation. D'autre part, au temps $\tau_\phi = 1600\hbar/\gamma_0$, on a $L(\tau_\phi) \simeq 10$ nm $> \mathcal{C}$. Le paquet d'ondes parcourt plusieurs circonférences et la contribution des chemins faisant 1 tour, ou plus, est non négligeable. On devrait donc avoir des oscillations de la diffusivité en fonction du flux, de période $\Phi_0/2$, et de grande amplitude. C'est effectivement ce que l'on observe numériquement. La diffusivité augmente à petit flux (magnétorésistance négative) et oscille très nettement avec une période $\Phi_0/2$.

Pour un paramètre de désordre plus faible $V_d/\gamma_0 = 1$, on a $l_e \simeq 3$ nm $> \mathcal{C}$ et la condition de validité de la localisation faible n'est donc plus satisfaite. Ceci est confirmé numériquement : quel que soit le temps τ_ϕ , la diffusivité n'est pas périodique en $\Phi_0/2$ et c'est la périodicité en Φ_0 , toujours vraie, qui domine. A $\tau_\phi = 100\hbar/\gamma_0$, on a $L(\tau_\phi) < 2l_e$ et donc aucun effet de localisation n'a eu le temps de se produire (pas de retour à l'origine dû aux collisions). On observe une magnétorésistance positive, contraire à ce qui se passe dans le régime de localisation faible. Notons qu'une magnétoconductance positive avait déjà été prédite dans les nanotubes monofeuillets métalliques peu désordonnés, mais il s'agit d'un effet du flux sur les propriétés spectrales, non pris en compte dans notre étude [22]. A $\tau_\phi = 400\hbar/\gamma_0$, on a $L(\tau_\phi) \simeq 10$ nm $> 2l_e > \mathcal{C}$. On est cette fois-ci dans le régime localisé et on observe alors une magnétoconductance négative : comme dans le régime de localisation faible, le champ magnétique tend à atténuer la localisation. D'autre part on observe une réduction marquée de la diffusivité au flux $\Phi = \Phi_0/2$. Ceci est cohérent avec une étude théorique de Carini et al. sur la localisation des états électroniques dans des petits cylindres métalliques faiblement désordonnés [23].

En conclusion, l'hypothèse de transport sur un seul feuillet fortement désordonné permet de retrouver des oscillations de période $\Phi_0/2$ comparables à celles observées expérimentalement [7]. Mais pour cela le libre parcours moyen élastique doit être inférieur à la circonférence du tube extérieur, qui vaut environ 50 nm dans l'expérience de Bachtold et al.. Un tel libre parcours moyen ne semble pas réaliste car il est de 4 ordres de grandeur inférieur à celui estimé par White et Todorov dans les nanotubes monofeuillets métalliques [24].

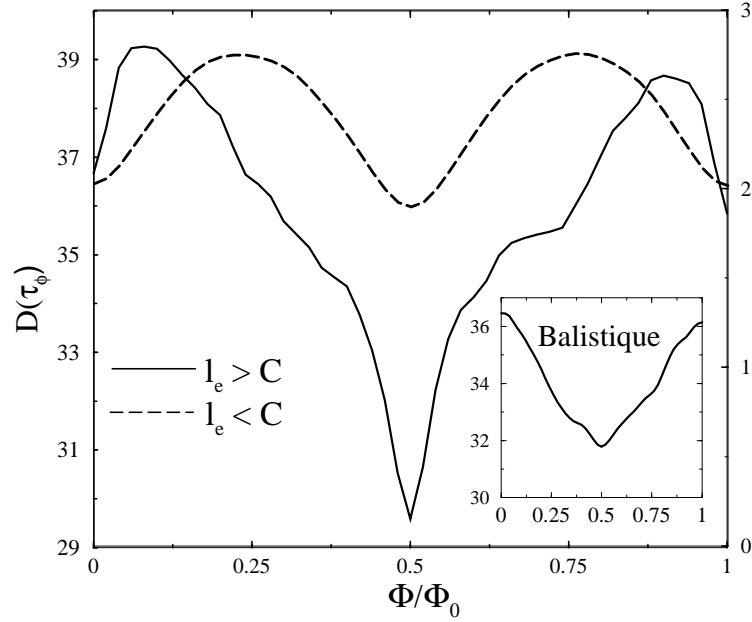


FIG. IV.15 – **Figure principale** : $D(\tau_\phi, \Phi)$ (en $\text{\AA}^2\gamma_0/\hbar$) pour un monofeuillet $(9, 0)$, évaluée à un temps $\tau_\phi \gg \tau_e$ (τ_e : temps de collision élastique), pour 2 valeurs du paramètre de désordre ($V_d/\gamma_0 = 3$ et $V_d/\gamma_0 = 1$), telles que le libre parcours moyen ($l_e \simeq 0.5$ nm et $l_e \simeq 3$ nm, respectivement) est soit inférieur (trait pointillé, échelle de droite), soit supérieur (trait plein, échelle de gauche), à la circonférence du nanotube. **En insert** : $D(\tau_\phi, \Phi)$ pour $l_e \simeq 3$ nm et $L(\tau_\phi) < 2l_e$.

IV.D.3.d Oscillations de la magnétoconductance d'un nanotube multifeuillet incommensurable, en l'absence de désordre.

Nous considérons maintenant les nanotubes multifeuillets incommensurables $(9, 0)@(10, 10)$ et $(6, 4)@(10, 10)@(17, 13)$. Il n'y a pas de désordre statique et la seule source de collisions rendant la propagation non balistique est l'incommensurabilité entre les feuillets, comme montré dans la partie IV.D.2. Le flux magnétique est pris égal dans tous les feuillets. Ce n'est pas vrai pour un champ magnétique uniforme mais cette hypothèse est quand même pertinente si l'on suppose qu'expérimentalement, l'électron ne visite que quelques feuillets extérieurs de sections peu différentes. Comme dans la partie IV.D.3.c, on a considéré des états de phase aléatoire étendus à tout le système et calculé leur évolution et leur diffusivité $D(\tau_\phi, \Phi)$. La variation de $D(\tau_\phi, \Phi)$ avec Φ est représentée sur la figure IV.16.

Dans le $(9, 0)@(10, 10)$ avec un couplage inter-feuillets $\beta = \gamma_0/3$, on avait observé une propagation en loi de puissance intermédiaire entre balistique et diffusive, $L(t) \propto t^{0.88}$. Quel que soit le temps τ_ϕ , l'oscillation de période Φ_0 domine et on a une magnétoconductance positive. Ce comportement est similaire à celui observé auparavant

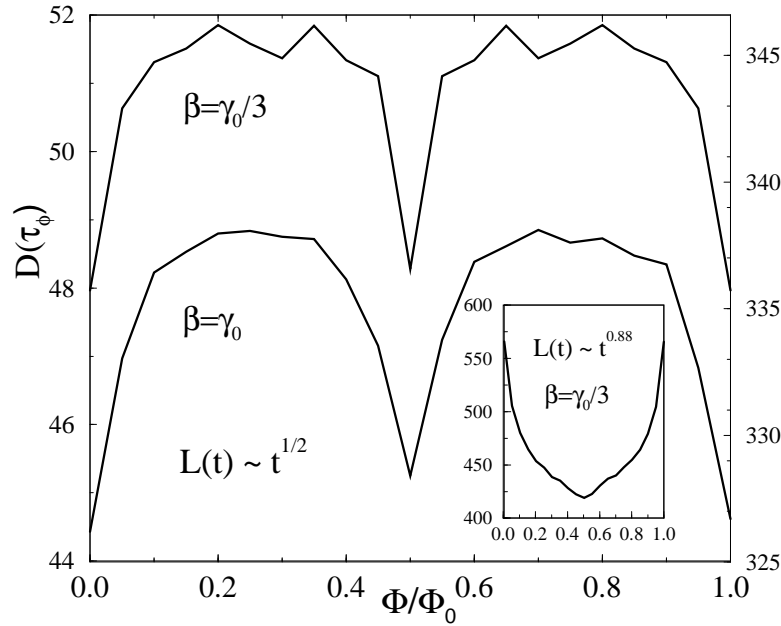


FIG. IV.16 – **Figure principale :** $D(\tau_\phi, \Phi)$ (en $\text{\AA}^2\gamma_0/\hbar$) pour un nanotube à 3 feuillets incommensurables, au temps $\tau_\phi = 3000\hbar/\gamma_0$ pour un couplage $\beta = \gamma_0/3$ (courbe du haut, échelle de droite), et à $\tau_\phi = 1200\hbar/\gamma_0$ pour $\beta = \gamma_0$ (courbe du bas, échelle de gauche). **En insert :** même quantité pour le nanotube à 2 feuillets à $\tau_\phi = 1200\hbar/\gamma_0$.

dans le monofeuillet désordonné, pendant le régime balistique qui précède les collisions élastiques.

Dans le $(6, 4)@(10, 10)@(17, 13)$, on avait observé une propagation diffusive, $L(t) \propto t^{1/2}$. Pour un couplage $\beta = \gamma_0/3$, on avait estimé un libre parcours moyen effectif $\tilde{l}_e \simeq 35$ nm supérieur à la circonférence du feuillet extérieur ($\mathcal{C} \simeq 7$ nm). Même dans cette situation on observe, aux temps τ_ϕ assez longs, une magnétorésistance négative et une petite oscillation de la diffusivité, de période $\Phi_0/2$. En prenant une valeur plus grande du couplage, $\beta = \gamma_0$, le régime diffusif est atteint plus rapidement, $\tilde{l}_e \simeq 2$ nm est inférieur à la circonférence, et les oscillations de période $\Phi_0/2$ sont de plus grande amplitude.

Ces résultats montrent que le magnétotransport dans les nanotubes multifeuillets est sensible à la géométrie, au nombre de feuillets participant au transport et aux paramètres du hamiltonien. Dans certains cas, l'incommensurabilité semble agir comme un désordre statique. Le transport devient diffusif, et il y a des oscillations de période $\Phi_0/2$ de la magnétoconductance. Notons que le raisonnement basé sur les interférences quantiques, qui explique ces oscillations dans les cylindres désordonnés, n'est pas strictement applicable ici. Il nous manque donc encore une interprétation physique de ces os-

cillations Aharonov-Bohm liées à l'incommensurabilité, même si cette étude numérique suggère que la propagation diffusive joue un rôle important.

IV.E Conclusion

Nous avons testé différentes interprétations possibles des expériences de magnéto-transport de Bachtold et al. dans des nanotubes multifeuillets [7]. Les oscillations de période $\Phi_0/2$ de la magnétoconductance observées dans cette expérience suggèrent une propagation diffusive et des effets d'interférences quantiques.

Nous avons tout d'abord supposé une propagation sur le seul feuillet extérieur, avec un désordre statique. Nous retrouvons les oscillations de période $\Phi_0/2$, mais à la condition d'imposer un potentiel de désordre très fort et qui semble peu réaliste vu la qualité structurale des nanotubes.

Nous avons ensuite supposé que le couplage entre feuillets jouait un rôle et nous avons étudié la diffusion quantique dans des nanotubes à 2 et 3 feuillets, commensurables ou incommensurables. En raison du couplage, l'électron a largement le temps de visiter plusieurs feuillets lorsqu'il parcourt la distance entre électrodes, dans les expériences de transport. Dans le cas incommensurable, cela peut rendre la propagation non balistique car le système est apériodique. Et dans certains multifeuillets incommensurables, mais structurellement parfaits, nous avons observé des oscillations de période $\Phi_0/2$ de la magnétoconductance. Donc l'incommensurabilité peut agir comme une source de collisions autre que les défauts structuraux, ce qui pourrait expliquer les résultats expérimentaux.

La principale limitation de notre étude est que nous n'avons calculé que la diffusivité moyennée sur tout le spectre. Nous n'avons pas non plus pris en compte l'effet du champ magnétique sur les propriétés spectrales du système et sur la densité d'états. Nous ne pouvons donc pas encore affirmer que les effets d'incommensurabilité jouent un rôle important dans les expériences de transport. Dans une étude récente, Klesse [25] montre que le rôle des défauts structuraux pourrait être, dans certains cas, plus grand que ne le prévoit l'estimation de White et Todorov [24].

L'incommensurabilité intéresse en tout cas de nombreux théoriciens et expérimentateurs. Kolmogorov et Crespi ont étudié théoriquement la friction entre deux feuillets concentriques, et ont montré qu'elle devrait être moins grande pour des feuillets incommensurables [26]. Ce résultat rappelle les propriétés de faible friction des surfaces quasicristallines [27]. D'autre part, des expérimentateurs se sont intéressés aux propriétés d'un nanotube posé sur un plan de graphite. Selon l'orientation du nanotube sur le plan, le contact est commensurable ou incommensurable. Pour un contact incommensurable, on mesure une résistance électrique plus grande [28]. Et mécaniquement,

un tel contact favorise le glissement du nanotube sur la surface, alors qu'un contact commensurable ne permet que le roulement sans glissement [29].

Bibliographie

- [1] S. Ijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, et M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [3] S. Tans et al., *Nature* **393**, 49 (1998); R. Martel et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998); A. Bachtold et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6082 (2000).
- [4] T.W. Ebessen et al., *Nature* **382**, 54 (1996).
- [5] S. Frank et al., *Science* **280**, 1744 (1998).
- [6] L. Langer et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 479 (1996).
- [7] A. Bachtold et al., *Nature* **397**, 673 (1999).
- [8] H.J. Choi et al., *Phys. Rev. B.* **60** R14009 (1999).
- [9] S. Sanvito et al., *Phys. Rev. Lett.* **84** 1974 (2000).
- [10] S. Roche, F. Triozon, A. Rubio et D. Mayou, *Phys. Lett. A* **285**, 94 (2001).
- [11] S. Roche, F. Triozon, A. Rubio et D. Mayou, *Phys. Rev. B* **64**, 121401(R) (2001).
- [12] S. Roche, F. Triozon et A. Rubio, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3690 (2001).
- [13] M. Krüger et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1291 (2001).
- [14] R. Saito, G. Dresselhaus, et M.S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**, 494 (1993).
- [15] J.C. Charlier et J.P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1858 (1993).
- [16] Ph. Lambin, V. Meunier et A. Rubio, *Phys. Rev. B* **62**, 5129 (2000).
- [17] Y. Aharonov et D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).
- [18] D.Y. Sharvin et Y.V. Sharvin, *JETP Lett.* **34**, 272 (1982).
- [19] B. Altshuler, A. Aronov et B. Spivak, *JETP Lett.* **33**, 94 (1981).
- [20] A.G. Aronov et Y.V. Sharvin, *Rev. Mod. Phys* **59**, 755 (1987).
- [21] G. Montambaux, *International workshop on superconductivity, magnetoresistive materials and correlated quantum systems*, Rencontres du Vietnam, Hanoi, Vietnam National University Press, p. 207 (1999).
- [22] T. Ando, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, R13 (2000); S. Roche et al., *Phys. Rev. B* **62**, 16092 (2000).

- [23] J.P. Carini et al., Phys. Rev. Lett. **53**, 102 (1984).
- [24] C.T. White et T.N. Todorov, Nature **393**, 240 (1998).
- [25] R. Klesse, Phys. Rev. B **66**, 085409 (2002).
- [26] A.N. Kolmogorov et V.H. Crespi, Phys. Rev. Lett. **85**, 4727 (2000).
- [27] F. Lançon, *Etude théorique et numérique d'interfaces quasicristallines*, Séminaire du LEPES (1999).
- [28] S. Paulson et al., Science **290**, 1742 (Decembre 2000).
- [29] M.R. Falvo et al., Phys. Rev. B **62**, R10665 (2000).

Conclusion générale

Le but de cette thèse était d'étudier théoriquement la conductivité de systèmes aperiodiques. C'est un domaine plus récent que celui des systèmes désordonnés, et nous sommes encore assez démunis d'outils théoriques, en particulier pour les quasicristaux. Nous nous sommes donc d'abord concentrés sur l'amélioration d'outils numériques, que nous avons ensuite utilisés pour étudier le transport dans différents matériaux. Au-delà des résultats physiques qu'ils nous ont déjà permis d'obtenir, ces outils sont très prometteurs pour des développements futurs.

Les outils numériques que nous avons utilisés et améliorés consistent à évaluer la conductivité de Kubo-Greenwood, en calculant la diffusion quantique de paquets d'ondes par des méthodes d'espace réel. Ces méthodes semblent actuellement les seules possibles pour étudier des modèles de liaisons fortes aperiodiques et contenant jusqu'à 10^6 orbitales. Cette approche de diffusion quantique prend totalement en compte les effets d'interférences quantiques. Cependant elle est limitée au régime de réponse linéaire et à des modèles d'électrons indépendants à $T = 0$. Les interactions électron-électron et électron-phonon ne sont pas prises en compte. Mais on a quand même accès à la conductivité à basse fréquence, et on peut aussi introduire de manière approximative un temps de collision inélastique.

Nous avons comparé les différentes manières de calculer la propagation d'un paquet d'ondes, mais nous n'avons pas trouvé mieux que la méthode de Chebyshev, qui résout l'équation de Schrödinger par grands pas temporels, et qui permet aussi de construire des états filtrés en énergie. Cette comparaison nous a quand même permis d'établir des bornes précises, qui donnent la précision des différentes méthodes en fonction de leur coût numérique. On a ainsi vu que la méthode de Chebyshev, ainsi que la méthode d'évolution sur la chaîne de récursion, sont largement plus efficaces que les méthodes différentielles utilisant un petit pas temporel. Cette efficacité semble due au spectre borné des modèles étudiés. Des développements mathématiques seraient sans doute utiles pour comprendre encore mieux ces problèmes de convergence, surtout pour la construction d'états filtrés. Mais la grande amélioration que nous avons apportée concerne le calcul de l'étalement quadratique moyen des paquets d'ondes, *moyenné sur une fenêtre d'énergie*. Nous obtenons une meilleure moyenne, avec un coût numérique

environ 100 fois moindre qu'auparavant. Ce calcul de la diffusion quantique *résolue en énergie* nous a donné des résultats nouveaux dans l'étude des quasicristaux.

Concernant les quasicristaux, nous avons mis en évidence des lois de diffusion anormale dans les pavages de Rauzy 2D et 3D. Cela n'avait jamais été fait dans un modèle quasipériodique 3D à topologie complexe. Mais nous avons surtout vu l'importance de considérer des états filtrés en énergie : on observe des variations très nettes de l'exposant de diffusion avec l'énergie, qui n'étaient pratiquement pas détectables par les méthodes utilisées auparavant. Notons que dans ces pavages, nous n'avons pas observé l'exposant sous-diffusif que l'on attend dans les quasicristaux réels. Il faudrait sans doute considérer un potentiel plus fort, ou un pavage plus complexe. En revanche, dans le modèle de Fibonacci 3D désordonné avec un potentiel quasipériodique fort, nous avons une propagation sous-diffusive. Nous avons vu dans ce cas particulier que la diffusion anormale persistait malgré la présence d'un désordre statique : l'approximation du temps de relaxation, qui conduit à la loi de Drude généralisée, pourrait donc ne pas être toujours valable.

Concernant les nanotubes de carbone, nous avons mis en évidence des effets d'interférences quantiques non triviaux dans des nanotubes multifeuillets incommensurables. Nous avons vu que le transfert du paquet d'ondes entre les feuillets devait être pris en compte dans les études de transport, et que l'incommensurabilité entre feuillets pourrait, dans certains cas, rendre le transport non balistique. Notre étude est encore incomplète car elle n'est pas résolue en énergie, et les modèles considérés sont un peu éloignés des expériences.

Il y a donc de nombreuses perspectives dans l'étude des quasicristaux et des nanotubes. Pour les quasicristaux, il apparaît nécessaire d'étudier d'autres modèles, si possible plus proches des quasicristaux réels. Cela est aussi vrai, dans une moindre mesure, pour les nanotubes de carbone : les modèles utilisés ici sont déjà assez réalistes, mais nous avons besoin de mieux modéliser le couplage entre feuillets, et les éventuels défauts structuraux (dopage chimique). Un couplage avec des calculs de structure *ab initio* serait donc très utile, car il nous fournirait de meilleurs modèles de liaisons fortes.

Mais il y a, plus généralement, des perspectives dans l'utilisation des outils numériques de cette thèse, car ils sont applicables à n'importe quel modèle de liaisons fortes. On pourrait par exemple les utiliser pour des systèmes désordonnés, où il reste sûrement des problèmes non résolus. On envisage aussi de compléter ces méthodes numériques en les couplant avec l'approche de Landauer. On pourrait ainsi étudier la conductance de systèmes de petite taille, de géométrie quelconque, et reliés à des électrodes. Cela permettrait de mieux modéliser des dispositifs électroniques à base de nanotubes, ou d'autres dispositifs électroniques de dimensions nanométriques, qui suscitent actuellement un grand intérêt.

Annexe A

Développement des opérateurs d'évolution et de filtrage sur les polynômes de Chebyshev

Les citations des annexes renvoient à la bibliographie du chapitre II.

A.A Opérateur d'évolution

L'opérateur d'évolution $\hat{U}(T)$ est de la forme $f(\hat{H})$, avec :

$$f(E) = \exp\left(-\frac{iET}{\hbar}\right). \quad (\text{A.1})$$

On utilise le développement de $f(E)$ sur les polynômes de Chebyshev de première espèce Q_n définis, comme en II.C.3.a, sur un intervalle $[a - 2b, a + 2b]$ contenant tout le spectre de \hat{H} . Ce développement s'écrit :

$$f(E) = \sum_{n=0}^{\infty} (Q_n|f) Q_n(E). \quad (\text{A.2})$$

$|\psi\rangle$ étant un état normé quelconque, nous allons étudier la convergence du développement correspondant :

$$\hat{U}(T)|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (Q_n|f) Q_n(\hat{H})|\psi\rangle. \quad (\text{A.3})$$

A.A.1 Convergence

L'intérêt des polynômes de Chebyshev de première espèce est que le développement (A.2) de $f(E)$ converge uniformément sur l'intervalle $[a - 2b, a + 2b]$. Il existe donc une

suite ε_N , tendant vers 0 quand N tend vers l'infini, telle que :

$$\forall E \in [a - 2b, a + 2b], \quad \left| f(E) - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(E) \right| < \varepsilon_N. \quad (\text{A.4})$$

D'autre part, par décomposition spectrale, on a :

$$\left\| \hat{U}(T)|\psi\rangle - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\|^2 = \int dE n_\psi(E) \left| f(E) - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)f(E) \right|^2, \quad (\text{A.5})$$

où $n_\psi(E)$ est la densité d'états locale de l'état $|\psi\rangle$. Comme le support de $n_\psi(E)$ est inclus dans $[a - 2b, a + 2b]$, on peut utiliser (A.4) pour majorer (A.5) :

$$\left\| \hat{U}(T)|\psi\rangle - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\|^2 < \int dE n_\psi(E) \varepsilon_N^2 = \varepsilon_N^2. \quad (\text{A.6})$$

D'où la convergence, au sens de la norme, du développement (A.3).

A.A.2 Rapidité de la convergence

Les $(Q_n|f)$ s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel d'ordre entier J_n [12] :

$$(Q_n|f) = \sqrt{2}i^n e^{-iaT/\hbar} J_n \left(-\frac{2bT}{\hbar} \right) \quad n \geq 1, \quad (\text{A.7})$$

et les fonctions J_n ont, pour n grand, le comportement asymptotique suivant [12] :

$$J_n(z) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{ez}{2n} \right)^n. \quad (\text{A.8})$$

D'où le comportement asymptotique des $|(Q_n|f)|$:

$$|(Q_n|f)| \sim \frac{1}{\sqrt{\pi n}} \left(\frac{ebT}{\hbar n} \right)^n. \quad (\text{A.9})$$

L'intervalle $[a - 2b, a + 2b]$ étant ajusté de manière à contenir tout le spectre de \hat{H} , on a $4b \simeq W$, où W est la largeur du spectre. D'autre part, on a vu en II.C.3.b que les vecteurs $Q_n(\hat{H})|\psi\rangle$ avaient une norme inférieure à $\sqrt{2}$. D'où la majoration de l'erreur (A.5) :

$$\begin{aligned} \left\| \hat{U}(T)|\psi\rangle - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\| &= \left\| \sum_{n=N+1}^{\infty} (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\| \\ &< \sum_{n=N+1}^{\infty} \left\| (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\| \\ &< \sqrt{2} \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi n}} \left(\frac{eWT}{4\hbar n} \right)^n. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Cette majoration est valable si N est assez grand pour que l'on puisse utiliser le comportement asymptotique (A.9). Pour $N + 1 > eWT/4\hbar$, on peut majorer (A.10) par une série géométrique de raison inférieure à 1 :

$$\begin{aligned} \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi n}} \left(\frac{eWT}{4\hbar n} \right)^n &< \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi(N+1)}} \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^n \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi(N+1)}} \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^{N+1} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^n \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi(N+1)}} \frac{1}{1 - \frac{eWT}{4\hbar(N+1)}} \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^{N+1}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

En pratique, dans les calculs d'évolution temporelle, N vaut quelques centaines et $eWT/4\hbar(N+1)$ est inférieur à 0.9. La convergence est alors assurée par le terme $(eWT/4\hbar(N+1))^{N+1}$. Ce qui est devant peut être considéré comme un facteur numérique d'ordre 1, sans importance, et que l'on note A . D'où la majoration de l'erreur, utilisée dans la partie II.C.3 :

$$\left\| \hat{U}(T)|\psi\rangle - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\| < A \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^{N+1}. \quad (\text{A.12})$$

A.B Opérateur de filtrage gaussien

L'opérateur de filtrage gaussien $\hat{G}(E_F, \Delta)$ est de la forme $f(\hat{H})$, avec :

$$f(E) = \exp \left[- \left(\frac{\hat{H} - E_F}{\Delta} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.13})$$

De la même manière que pour l'opérateur d'évolution, on développe cet opérateur avec les polynômes de Chebyshev :

$$\hat{G}(E_F, \Delta)|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle. \quad (\text{A.14})$$

A.B.1 Convergence

La convergence du développement (A.14) peut se démontrer de la même manière que pour l'opérateur d'évolution. Elle est liée à la convergence uniforme du développement de Chebyshev de $f(E)$ sur l'intervalle $[a - 2b, a + 2b]$.

A.B.2 Rapidité de la convergence

Par définition du produit scalaire, on a :

$$(Q_n|f) = \int dEn(E)Q_n(E) \exp \left[- \left(\frac{E - E_F}{\Delta} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.15})$$

Pour majorer ces coefficients, on utilise le développement en série entière de l'exponentielle,

$$\exp \left[- \left(\frac{E - E_F}{\Delta} \right)^2 \right] = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} (-1)^p \left(\frac{E - E_F}{\Delta} \right)^{2p}, \quad (\text{A.16})$$

et le fait que Q_n est orthogonal à tous les polynômes de degré $2p < n$, d'où :

$$(Q_n|f) = \sum_{p \geq n/2} \frac{1}{p!} (-1)^p \int dEn(E)Q_n(E) \left(\frac{E - E_F}{\Delta} \right)^{2p}. \quad (\text{A.17})$$

Comme $|Q_n(E)| \leq \sqrt{2}$ et $|E - E_F| \leq W$, où $W = 4b$ est la largeur de l'intervalle, on a :

$$|(Q_n|f)| < \sum_{p \geq n/2} \frac{1}{p!} \sqrt{2} \left(\frac{W}{\Delta} \right)^{2p}. \quad (\text{A.18})$$

Pour estimer cette série, on utilise la formule de Stirling :

$$p! \sim \sqrt{2\pi p} \left(\frac{p}{e} \right)^p. \quad (\text{A.19})$$

D'où :

$$|(Q_n|f)| < \sum_{p \geq n/2} \frac{1}{\sqrt{\pi p}} \left(\frac{eW^2}{p\Delta^2} \right)^p. \quad (\text{A.20})$$

Si $n/2 > eW^2/\Delta^2$, on peut, de la même manière que pour (A.11), majorer cette série par une série géométrique :

$$\begin{aligned} |(Q_n|f)| &< \sum_{p \geq n/2} \frac{1}{\sqrt{\pi n/2}} \left(\frac{2eW^2}{n\Delta^2} \right)^p \\ &\leq \frac{1}{\sqrt{\pi n/2}} \frac{1}{1 - \frac{2eW^2}{n\Delta^2}} \left(\frac{2eW^2}{n\Delta^2} \right)^{n/2}. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Il reste à majorer l'erreur sur le filtrage en énergie :

$$\left\| \hat{G}(E_F, \Delta)|\psi\rangle - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\| < \sqrt{2} \sum_{n=N+1}^{\infty} |(Q_n|f)|. \quad (\text{A.22})$$

Si $N + 1 > eW^2/2\Delta^2$, on peut majorer chaque terme d'après (A.21), et majorer à nouveau la somme par une série géométrique. On obtient finalement :

$$\left\| \hat{G}(E_F, \Delta)|\psi\rangle - \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle \right\| < B \left(\frac{2eW^2}{(N+1)\Delta^2} \right)^{\frac{N+1}{2}}, \quad (\text{A.23})$$

où B est un facteur numérique de l'ordre de 1 si $N + 1$ est assez supérieur à $eW^2/2\Delta^2$.

A.C Conclusion

Dans les deux cas, la convergence rapide du développement polynomial est liée à celle du développement en série entière de l'exponentielle,

$$e^x = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{x^p}{p!}, \quad (\text{A.24})$$

et au fait que l'argument x est borné, par $WT/2\hbar$ dans le cas de l'évolution, et par W^2/Δ^2 dans le cas du filtrage. C'est ce raisonnement que nous avons utilisé pour l'opérateur de filtrage, mais on peut aussi le faire pour l'opérateur d'évolution, ce qui donne toutefois une majoration moins fine que (A.12).

Il est en tous cas important que le système quantique étudié ait un spectre borné, si l'on veut utiliser les développements polynomiaux d'opérateurs.

Annexe B

Calcul de l'évolution par la méthode de récursion

B.A Choix d'un polynôme optimisé : équivalence avec la récursion

D'après notre définition (II.21) de l'erreur, le meilleur polynôme $R_N^{(0)}$ est obtenu en minimisant :

$$\langle \delta\psi_N | \delta\psi_N \rangle = \int dE n_\psi(E) |R_N(E) - f(E)|^2. \quad (\text{B.1})$$

Ce polynôme peut être calculé par développement sur les polynômes orthogonaux associés à la densité $n(E) = n_\psi(E)$, selon la méthode décrite dans la partie II.C.2. Mais le développement (II.29) de $f(\hat{H})$ ainsi obtenu est le même que le développement sur la demi-chaîne de récursion décrit dans la partie II.B : les états $P_n(\hat{H})|\psi_n\rangle$ forment la base de récursion, dans laquelle le hamiltonien est tridiagonal. Et les coefficients de récurrence a_n et b_n des polynômes P_n sont les coefficients de récursion. Par exemple, dans le cas de l'opérateur d'évolution, on a identifié terme à terme des développements (II.7) et (II.29) :

$$\hat{U}(T)|\psi\rangle \simeq \sum_{n=0}^N c_n(T)|\psi_n\rangle = \sum_{n=0}^N (P_n|f)P_n(\hat{H})|\psi\rangle. \quad (\text{B.2})$$

B.B Cas de l'opérateur d'évolution : la récursion est-elle plus efficace que Chebyshev ?

La méthode de récursion minimise l'erreur liée à l'approximation polynômiale. La convergence du développement (B.2) est donc au moins aussi rapide que celle du

développement sur les polynômes de Chebyshev Q_n :

$$\begin{aligned} \left\| \sum_{n=0}^N (P_n|f)P_n(\hat{H})|\psi\rangle - \hat{U}(T)|\psi\rangle \right\| &\leq \left\| \sum_{n=0}^N (Q_n|f)Q_n(\hat{H})|\psi\rangle - \hat{U}(T)|\psi\rangle \right\| \\ &< A \left(\frac{eWT}{4\hbar(N+1)} \right)^{N+1}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

La question est de savoir s'il existe des situations où la convergence de la méthode de récursion est nettement plus rapide que celle de Chebyshev. C'est le cas, en principe, si l'état $|\psi\rangle$ n'a de composantes que sur une petite partie, de largeur W_ψ , du spectre de \hat{H} . Dans ce cas, le polynôme $R_N^{(0)}$ n'a besoin d'approximer $f(E)$ que sur cette partie et l'on peut remplacer, dans la majoration (B.3), la largeur totale W du spectre par $W_\psi < W$. L'efficacité de la méthode de récursion est alors au moins W/W_ψ fois plus grande que l'efficacité de la méthode de Chebyshev appliquée au spectre total.

Dans les systèmes étudiés dans ce travail de thèse, il n'était pas possible de construire de tels états $|\psi\rangle$, restreints strictement à une partie du spectre. En revanche, nous avons considéré des états filtrés en énergie ayant un poids important sur environ 1% de la largeur du spectre, et un poids assez faible (moins de 1%) sur le reste du spectre. Nous espérons que la méthode de récursion serait nettement plus efficace que la méthode de Chebyshev pour calculer l'évolution de ces états. Car pour minimiser l'erreur (B.1), le polynôme $R_N^{(0)}(E)$ n'a besoin d'approximer correctement $f(E)$ que là où $n_\psi(E)$ est importante. Donc un polynôme de degré moindre, mais ainsi optimisé, pourrait donner la même précision qu'un polynôme de degré plus élevé obtenu par la méthode de Chebyshev. Et on aurait ainsi, à précision égale, un coût numérique moins grand.

Hélas, les tests numériques que nous avons faits, dont celui présenté dans la partie II.C.5, ne montrent pas de différence d'efficacité entre les deux méthodes. De plus, la méthode de récursion pose des problèmes d'instabilité numérique lorsque l'on itère l'opérateur d'évolution. Ces problèmes sont solubles, mais rendent la méthode de récursion plus compliquée et délicate à utiliser.

B.C Problème d'instabilité numérique pour l'opérateur d'évolution

Nous avons testé la méthode de récursion en calculant la propagation d'un état $|\psi\rangle$ initialement localisé sur un site, dans un réseau carré désordonné. Il s'agit du modèle d'Anderson 2D, décrit dans le chapitre I, avec ici un potentiel de désordre $V_d = 4s$ où s est l'intégrale de saut, choisie comme unité d'énergie. Dans ce modèle, tous les

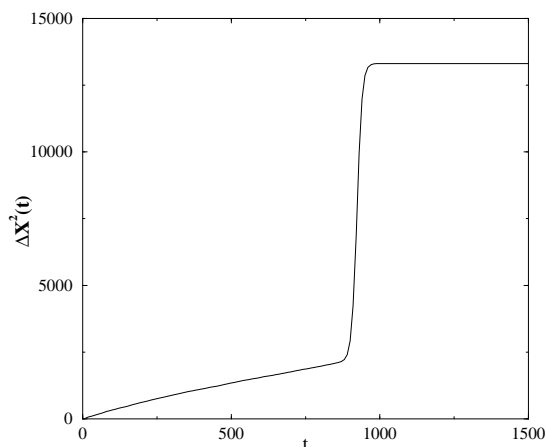


FIG. B.1 – Instabilité de l'algorithme de récursion lors du calcul de l'étalement d'un paquet d'ondes dans le modèle d'Anderson 2D.

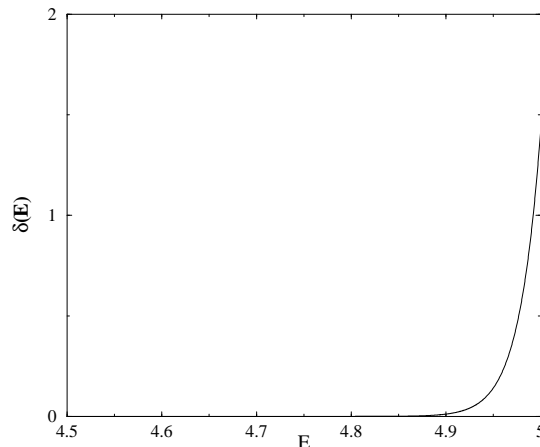


FIG. B.2 – L'écart $\delta(E) = |R_N^{(0)}(E) - f(E)|$ devient non négligeable en bordure de spectre, ce qui explique l'instabilité numérique.

états sont localisés. Après une phase de diffusion, l'étalement spatial du paquet d'ondes sature à une certaine valeur limite.

Pour ce calcul, nous avons approximé $\hat{U}(T)|\psi\rangle$ par $R_n^{(0)}(\hat{H})|\psi\rangle$ selon la méthode du polynôme optimisé, avec un pas d'évolution $T = 10\hbar/s$. Puis nous avons itéré $R_n^{(0)}$ sur l'état $|\psi\rangle$ de manière à calculer son évolution aux instants $T, 2T, 3T, \dots$. L'étalement quadratique du paquet d'ondes suivant la direction x , $\langle\psi|(\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^2|\psi\rangle$, est représenté sur la figure B.1. Tout se passe bien jusqu'à environ 85 itérations : la norme et la densité d'états locale de $|\psi(t)\rangle$ sont conservées. Puis en quelques itérations, il se produit une catastrophe : l'étalement augmente brusquement jusqu'à devenir presque aussi grand que le réseau carré étudié (de taille 500×500). La norme de $|\psi(t)\rangle$ est multipliée par 1.79 à chaque itération (on renormalise à chaque fois l'état). D'autre part, la densité d'états locale de $|\psi(t)\rangle$ n'est pas du tout conservée puisqu'elle devient très piquée à une énergie située en bordure du spectre. Ceci est visible d'après les premiers coefficients de récursion de $|\psi(t)\rangle$: $a_0 = 4.9956$ nous donne l'énergie du pic, et $b_0 = 1.5 \times 10^{-7}$ nous donne sa largeur, qui est très faible. Donc $|\psi(t)\rangle$ devient, aux temps longs, un état propre $|\psi_b\rangle$ d'énergie $E_b = 4.9956$.

Cette instabilité est due à une mauvaise approximation de $f(E) = \exp(-iET/\hbar)$ par le polynôme optimisé $R_n^{(0)}(E)$, en bordure du spectre de \hat{H} . $R_n^{(0)}(E)$ approxime correctement $f(E)$ là où la densité d'états locale de l'état initial $|\psi\rangle$ est importante. Mais $|\psi\rangle$ a un poids presque nul sur l'état de bord de bande $|\psi_b\rangle$ décrit ci-dessus : le calcul de $|\langle\psi_b|\psi\rangle|$ donne environ 10^{-15} . C'est pourquoi l'approximation polynômiale de $f(E)$

est mauvaise à cette énergie là, comme le montre la figure B.2. On a $|R_n^{(0)}(E_b)| = 1.79$, ce qui coïncide parfaitement avec le facteur d'amplification de la norme observé lors du calcul. La cause de l'instabilité peut donc se comprendre en isolant la composante $|\psi_b\rangle$ dans l'état initial :

$$|\psi(0)\rangle = |\psi_r\rangle + \varepsilon|\psi_b\rangle. \quad (\text{B.4})$$

Au départ, cette composante est très petite ($\varepsilon \simeq 10^{-15}$). Mais lorsque l'on applique l'opérateur $R_N^{(0)}(\hat{H})$:

$$R_N^{(0)}(\hat{H})|\psi(0)\rangle = R_N^{(0)}(\hat{H})|\psi_r\rangle + R_N^{(0)}(E_b)\varepsilon|\psi_b\rangle, \quad (\text{B.5})$$

la norme de la composante $|\psi_b\rangle$ est amplifiée d'un facteur $|R_n^{(0)}(E_b)| = 1.79$, tandis que la norme de la composante $|\psi_r\rangle$ n'est pas amplifiée (du moins, pas autant). Au bout d'un grand nombre d'itérations de $R_N^{(0)}(\hat{H})$, la composante $|\psi_b\rangle$ devient très grande par rapport à l'autre et l'état $|\psi(t)\rangle$ n'a de poids pratiquement que sur $|\psi_b\rangle$. Il évolue donc comme $|\psi_b\rangle$, avec la même amplification de norme.

Il est possible de résoudre ce problème d'instabilité en utilisant un polynôme $R_N^{(0)}(E)$ optimisé pour une densité $n(E)$ un peu élargie par rapport à la densité d'états locale $n_\psi(E)$. On peut par exemple choisir une densité $n(E)$ obtenue par convolution de $n_\psi(E)$ avec une densité assez étroite $\rho(E)$. Convoluer deux densités revient à faire le produit de leurs demi-chaînes de récursion : par récursion sur le système 2D ainsi obtenu, on obtient les coefficients de récursion de la densité $n(E)$ [20]. Mais comme cette méthode n'est pas utilisée dans cette thèse, nous n'entrerons pas dans les détails.

Annexe C

Calcul de l'évolution par les méthodes du second ordre : Runge-Kutta et SOD

La méthode de Runge-Kutta du second ordre consiste à discrétiser le temps en petits pas δt et à développer l'opérateur d'évolution au deuxième ordre en \hat{H} :

$$\hat{U}(\delta t) \simeq \mathbb{1} - \frac{i\hat{H}\delta t}{\hbar} - \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{H}\delta t}{\hbar} \right)^2. \quad (\text{C.1})$$

L'erreur est faible si $\delta t \ll \hbar/W$, où W est la largeur du spectre de \hat{H} . Cette erreur est alors presque équivalente, pour chaque composante d'énergie E , à un déphasage additionnel

$$\varphi(E) = -\frac{1}{6} \left(\frac{E\delta t}{\hbar} \right)^3, \quad (\text{C.2})$$

correspondant au premier terme manquant dans le développement (C.1). Ces déphasages s'additionnent à chaque pas temporel δt . Si l'on calcule l'évolution d'un état $|\psi\rangle$ sur un temps t_{max} avec $M = t_{max}/\delta t$ pas temporels, et si le déphasage final $M\varphi(E)$ de chaque composante d'énergie E reste petit, alors l'écart $|\delta\psi\rangle$ entre l'état $|\psi(t_{max})\rangle$ exact et l'état $|\psi_C(t_{max})\rangle$ calculé vérifie :

$$\langle \delta\psi | \delta\psi \rangle \simeq \int dE n_\psi(E) \left[\frac{M}{6} \left(\frac{E\delta t}{\hbar} \right)^3 \right]^2. \quad (\text{C.3})$$

M pas d'évolution nécessitent $N_{it} = 2M$ itérations de \hat{H} . L'erreur s'exprime finalement en fonction du temps d'évolution total t_{max} et du coût numérique N_{it} :

$$\| |\delta\psi\rangle \| \simeq \frac{2}{3\hbar^3} \frac{t_{max}^3}{N_{it}^2} \left(\int dE n_\psi(E) E^6 \right)^{1/2}. \quad (\text{C.4})$$

La méthode SOD (différence du second ordre) consiste à calculer $|\psi(n\delta t)\rangle$ à partir des deux états précédents [5] :

$$|\psi(n\delta t)\rangle \simeq |\psi((n-2)\delta t)\rangle - \frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} |\psi((n-1)\delta t)\rangle. \quad (\text{C.5})$$

L'avantage de cette méthode par rapport à Runge-Kutta est qu'elle conserve exactement la norme de $|\psi\rangle$. Donc, si le pas δt est un peu trop grand, le résultat obtenu est faux mais pas physiquement aberrant. L'erreur consiste uniquement en un déphasage additionnel de chaque composante d'énergie E :

$$\varphi(E) \simeq -\frac{1}{3} \left(\frac{E\delta t}{\hbar} \right)^3. \quad (\text{C.6})$$

Une analyse détaillée montre que ce déphasage ne se cumule que tous les deux pas d'évolution. Le déphasage au bout de N_{it} pas est donc $N_{it}\varphi(E)/2$. Si ce déphasage est petit, l'erreur finale sur $|\psi\rangle$ s'écrit, en fonction de $t_{max} = N_{it}\delta t$ et N_{it} :

$$\| |\delta\psi\rangle \| \simeq \frac{1}{6\hbar^3} \frac{t_{max}^3}{N_{it}^2} \left(\int dE n_\psi(E) E^6 \right)^{1/2}. \quad (\text{C.7})$$

La méthode SOD donne donc une erreur 4 fois moindre que celle de Runge-Kutta.