



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'ordre de spins, de charge et effets structuraux dans le modèle de double-échange : chaîne linéaire, échelles de spins et manganites.

Emmanuel Vallejo Castaneda

► **To cite this version:**

Emmanuel Vallejo Castaneda. Contribution à l'étude de l'ordre de spins, de charge et effets structuraux dans le modèle de double-échange : chaîne linéaire, échelles de spins et manganites.. Physique mathématique [math-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00086637

HAL Id: tel-00086637

<https://theses.hal.science/tel-00086637>

Submitted on 19 Jul 2006

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

Emmanuel VALLEJO CASTAÑEDA

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER
GRENOBLE I**

Spécialité : Physique de l'état solide

SUJET

Contribution à l'étude de l'ordre de spins, de charge et effets structuraux dans le modèle de double-échange : chaîne linéaire, échelles de spins et manganites.

Soutenue le 18 juillet 2006 devant la commission d'examen :

Maria Dolores Núñez-Regueiro (Rapporteur)

Oracio Navarro Chávez (Rapporteur)

Jean Dumas (Président)

Mucio A. Continentino (Examineur)

Michel Avignon (Examineur)

Remerciements

Cette thèse a été préparée au LEPES dirigé par Dr. D. Mayou.

Je remercie les membres du jury pour avoir lu le manuscrit, Dr. Maria Dolores Núñez-Regueiro, Dr. Oracio Navarro Chávez, Jean Dumas (Directeur de Recherche) et Mucio A. Continentino (Professeur).

Je remercie J. Dumas, M. Continentino et P. Bordet pour les discussions sur le système Ludwigite.

Je remercie la SFERE (Société Française d'Exportation des Ressources Educatives), le laboratoire LEPES et l'UJF.

Je remercie Aude, Michel et Jean Dumas pour les corrections de français.

Je remercie Michel Avignon pour m'avoir aidé pendant mes études doctorales et encadré ce travail.

Agradezco a el CONACyT el apoyo financiero.

La presente tesis está dedicada a las tres personas que siempre estuvieron aquí, mis padres y mi hermana.

Résumé

Le présent travail a pour objectif d'introduire et de contribuer à l'étude de métaux de transition. On étudiera essentiellement les composés à base de fer et de manganèse. Pour cela on utilisera principalement le modèle de double-échange de Zener. Le modèle de Zener est un modèle théorique important car c'est le premier modèle qui incorpore en même temps le magnétisme et le mouvement des porteurs de charge. Le modèle de double-échange de Zener est étudié au premier chapitre dans l'approximation de deux ions d'Anderson. J'ai proposé et calculé explicitement un Hamiltonien afin d'obtenir la solution d'Anderson qui est à la base du modèle de double-échange.

Une fois que le modèle principal est introduit, je propose au deuxième chapitre de l'appliquer dans le contexte du problème de la chaîne linéaire à une dimension. J'obtiens la solution de la chaîne linéaire pour des spins classiques localisés en utilisant une méthode analytique. Je compare la solution classique avec la solution obtenue avec d'autres approximations théoriques du modèle de Kondo. J'obtiens un diagramme de phase magnétique où des transitions de phase magnétiques sont présentes. La solution de la chaîne linéaire est importante car elle permet d'analyser de façon qualitative la physique d'autres problèmes plus compliqués, comme les échelles de spin ou les manganites.

Au troisième chapitre, je propose un mécanisme d'origine magnétique pour étudier les propriétés physiques des échelles de spin du système Lud-

wigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. J'obtiens un diagramme de phase magnétique et j'analyse l'ordre de spin, l'ordre de charge et la transition structurale du système Ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Je compare la solution obtenue avec les données expérimentales récentes et je discute les contradictions qu'il y a actuellement dans les résultats expérimentaux.

Le dernier chapitre est consacré au système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$. J'ai obtenu un diagramme de phase magnétique, et j'ai étudié la formation d'ordre de charge et la formation des polarons de Zener. J'ai comparé les solutions avec les données expérimentales.

Finalement, je discute les conclusions générales obtenues dans ce travail.

Table des matières

Résumé	i
1 Le modèle de double-échange	1
1.1 Introduction	1
1.2 Le Hamiltonien de double-échange.	4
1.2.1 Un modèle simple à deux ions et plus.	4
2 Les systèmes à une dimension	15
2.1 Généralités	15
2.2 La chaîne linéaire	16
2.2.1 Résultats préliminaires et le modèle.	17
2.2.2 La chaîne linéaire à un angle et l'instabilité à $Q = 2k_F$	19
2.2.3 La chaîne linéaire à deux angles.	33
2.2.4 La chaîne linéaire à trois angles.	44
2.2.5 La chaîne linéaire à quatre angles et plus.	52
2.2.6 La chaîne à 8 angles et la séparation de phase	59
3 Le système Ludwigite $Fe_3O_2BO_3$ et les échelles de spin	75
3.1 Introduction	75
3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale	79

TABLE DES MATIÈRES

3.2.1	Diagramme magnétique sans distorsion structurale de l'échelle.	83
3.2.2	Diagramme magnétique avec distorsion structurale de l'échelle.	107
3.2.3	Ordre de charge et comportement magnétique du système Ludwigite en fonction de la température.	115
4	Le système Manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$	127
4.1	Introduction	127
4.2	La stabilité de la phase CE à $T=0\text{K}$	130
4.3	Ordre de charge, polaron de Zener et la phase CE	142
	Conclusions générales	151

Chapitre 1

Le modèle de double-échange

1.1 Introduction

Le modèle de double-échange a été introduit par Clarence Zener [1], [2] en 1951. C. Zener a considéré la corrélation empirique obtenue par Jonker et Van Santen [3], [4], entre le ferromagnétisme et la conduction électrique de certains composés à base de manganèse avec une structure perovskite.

Jonker et Van Santen ont étudié le système $(La_{1-m}A_m)(Mn_{1-m}^{3+}Mn_m^{4+})O_3$. A est un ion divalent ($A = Ca, Sr$ ou Ba) et $x = 1 - m$, est la concentration électronique. La condition sur le paramètre m est donnée par $0 \leq m \leq 1$. Le système précédent a une structure perovskite constituée par les ions manganèse dans un réseau cubique simple. Les ions oxygène sont au centre des arêtes d'un cube et les ions La ou l'ion A , sont au centre du cube, voir la figure 1.1(a). Les composés à $m = 1$ ou $m = 0$, ne sont ni ferromagnétiques ni très bons conducteurs électriques, ils sont par contre semiconducteurs. Ce système qui a été étudié par Jonker et Van Santen, présente un ferromagnétisme et une forte conductivité électrique pour une concentration électronique comprise entre 0.6 et 0.8. Entre la concentration de 0.6 et 0.8, ils ont trouvé (à partir d'une extrapolation) que la valeur de l'aimantation au point de satu-

ration à la température de 0 K, correspondait à l'aimantation des spins des électrons de manganèse alignés dans la même direction. Ils ont trouvé que l'ion Mn^{3+} a un moment de 4 magnétons de Bohr et l'ion Mn^{4+} un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion Mn^{3+} à l'ion Mn^{4+} .

Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles, afin de diminuer l'énergie du système [1]. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial ψ_1 à l'état finale ψ_2 ,

$$\begin{aligned}\psi_1 & : Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+}, \\ \psi_2 & : Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+}.\end{aligned}$$

via l'ion oxygène. Il a appelé ce transfert le double-échange voir la figure 1.1(b).

Zener a trouvé un rapport entre la conductivité électrique et la température de Curie [1]. Ce rapport est en bon accord avec les données de Van Santen et Jonker. Plus tard, P. W. Anderson et H. Hasegawa [5] ont étudié de façon plus générale le mécanisme de double-échange à deux ions. Ils ont trouvé que le mouvement électronique est suffisant pour avoir un comportement différent de celui obtenu à partir de l'interaction d'échange introduit par Heisenberg. Anderson et Hasegawa ont discuté deux limites en fonction de l'interaction d'échange J , et l'intégrale de transfert électronique b . L'interaction d'échange J est l'interaction entre les spins des ions localisés S et le spin de l'électron de

1.1 Introduction

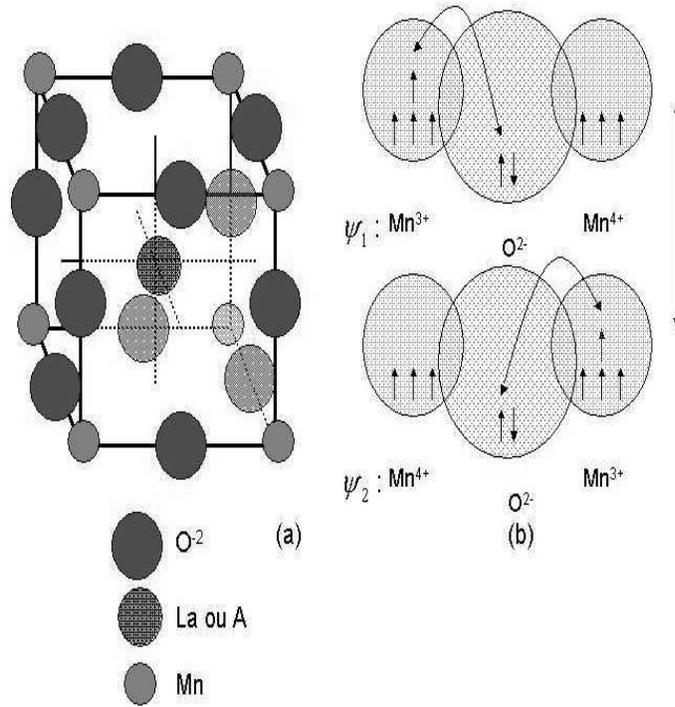


FIG. 1.1 – (a) La structure perovskite des systèmes à base de manganèse. (b) Le mécanisme de double-échange de Zener.

conduction σ . Pour la limite $J \gg b$ les états à une configuration de spin total petit sont exclus et cette limite correspond au mécanisme de double-échange étudié par Zener. L'autre limite $J \ll b$, correspond au mécanisme prévu par Zener dans sa théorie du ferromagnétisme de métaux [2]. D'après Anderson et Hasegawa, un modèle à spins électroniques localisés classiques $S \rightarrow \infty$, est une bonne approximation des solutions quantiques [5]. Ils ont trouvé que le comportement à haute température de la susceptibilité magnétique χ , ne correspondait pas aux données de Van Santen et Jonker. La différence a été expliquée par P. G. de Gennes [6]. Il a trouvé que si l'énergie thermique $k_B T$ est plus grande que la largeur de la bande de conduction, le comportement de

la susceptibilité magnétique ne correspond pas aux données de Van Santen et Jonker, comme Anderson l'a calculé. Par contre, si la largeur de la bande reste du même ordre de grandeur que l'énergie thermique, la susceptibilité magnétique est bien donnée par la loi de Curie-Weiss $\chi^{-1} \propto T - T_c$, et il correspond bien au comportement expérimental de Van Santen et Jonker [6]. P. G. de Gennes a étudié le comportement des électrons de conduction de réseaux antiferromagnétiques. Il a trouvé un diagramme de phase magnétique en fonction de la concentration électronique et de la température dans lequel il propose une phase cantée afin d'expliquer la compétition entre l'interaction de double-échange et de super-échange [6].

1.2 Le Hamiltonien de double-échange.

1.2.1 Un modèle simple à deux ions et plus.

Après avoir examiné la contribution de Zener pour des systèmes conducteurs et ferromagnétiques, je vais obtenir le Hamiltonien de double-échange à partir du modèle d'Anderson à deux ions.

Je considère un Hamiltonien H , qui décrit le mouvement électronique de spin σ , soit H_C , et l'interaction du spin σ avec les spins des ions localisés S , soit H_I ,

$$H = H_C + H_I. \quad (1.1)$$

$$H_C = -t \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + h.c.). \quad (1.2)$$

$$H_I = -J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i. \quad (1.3)$$

t , représente l'énergie cinétique de l'électron. $(c_{i,\sigma}^+, c_{i,\sigma})$, sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'électron de spin σ sur l'ion i . J_H , correspond à l'énergie d'interaction de Hund. La condition $J_H > 0$, facilite une

1.2 Le Hamiltonien de double-échange.

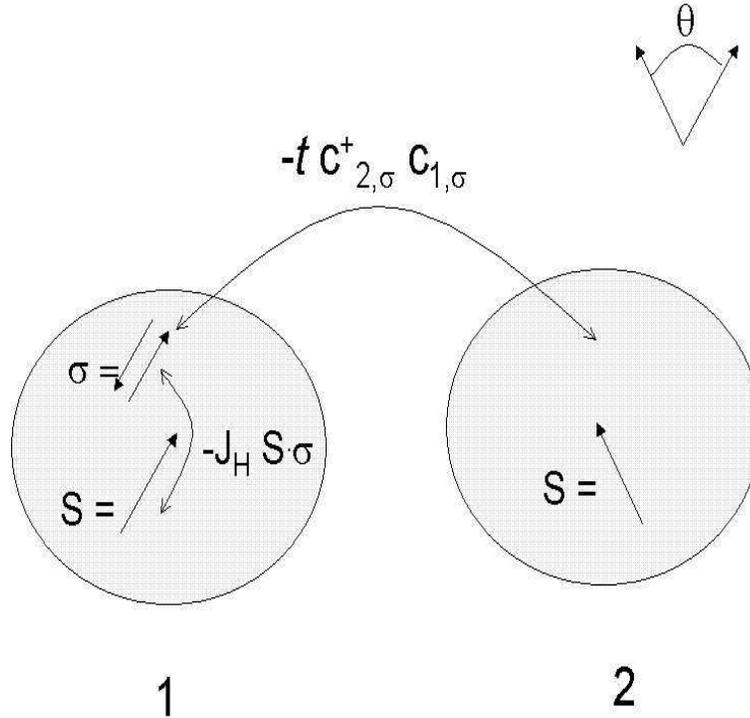


FIG. 1.2 – Le modèle simple à deux ions qui a été introduit par Anderson et Hasegawa.

interaction ferromagnétique entre le spin localisé S et le spin électronique σ , figure 1.2. Afin de trouver le Hamiltonien de double-échange, on considère deux ions localisés de spin S . Je vais étudier la limite $S \rightarrow \infty$, afin de pouvoir définir un angle classique θ , entre les spins. L'orientation du spin de l'électron est parallèle ou antiparallèle à l'orientation du spin de l'ion où il est, figure 1.2. L'espace d'états $\{|i, S_p^i\rangle\}$ qui représente ce problème est un ensemble à 4 états à 4 dimensions, orthonormé $\langle i, S_l^i | j, S_m^j \rangle = \delta_{ij} \delta_{lm}$ et complet $\sum_{l,m} |l, S_m^l\rangle \langle l, S_m^l| = \hat{I}_4$. $|i, S_p^i\rangle$, est l'état qui représente le spin total $S_{p=\pm}^i = S \pm \frac{1}{2}$ sur l'ion i . \hat{I}_4 est la matrice unitaire 4×4 . Afin de faciliter l'observation de l'orientation du spin localisé S et du spin électronique σ , je

vais les introduire sur chaque état $|i, S_p^i\rangle_S^\sigma$. Soient S et σ , les orientations des respectives spins, voir la figure 1.2.

Les états sont,

$$\left|1, S + \frac{1}{2}\right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left|1, S - \frac{1}{2}\right\rangle_{\nearrow}^{\swarrow} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.4)$$

$$\left|2, S + \frac{1}{2}\right\rangle_{\swarrow}^{\swarrow} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left|2, S - \frac{1}{2}\right\rangle_{\swarrow}^{\nwarrow} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

L'interprétation des états est facile, puisque les deux lignes supérieures du vecteur représentent l'ion 1 et l'électron avec ses deux composantes de spin. En revanche, les deux lignes inférieures représentent l'ion 2. Le Hamiltonien à deux ions (sites), peut être écrit à partir de l'équation (1.1) comme,

$$H = -t(c_{1,\nearrow}^+ c_{2,\nearrow} + c_{1,\swarrow}^+ c_{2,\swarrow} + h.c.) - J_H(\vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma}_1 + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma}_2). \quad (1.6)$$

Si on écrit de façon matricielle la partie cinétique de l'équation précédente, on obtient,

$$H = -t \left(\begin{pmatrix} c_{1,\nearrow}^+ & c_{1,\swarrow}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2,\nearrow} \\ c_{2,\swarrow} \end{pmatrix} + h.c. \right) + H_I. \quad (1.7)$$

L'orientation du spin électronique doit être parallèle à l'orientation du spin localisé afin de minimiser l'énergie de Hund. Les équations (1.6) et (1.7), montrent que l'axe du spin de l'électron reste inchangé quand il se déplace. Pour minimiser l'énergie de Hund, il faut faire une rotation de l'axe de quantification du spin de l'électron itinérant $\sigma = \frac{1}{2}$. Afin de faire cette rotation, on considère l'opérateur général de rotation d'un angle θ autour d'un axe

1.2 Le Hamiltonien de double-échange.

\hat{i} , comme $T_{\hat{i}}(\theta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{i} \cdot J}$. Soit J l'opérateur moment angulaire, et \hbar la constante de Planck. Comme on est intéressé par le spin \vec{S} , on a uniquement $\vec{J} = \vec{S}$. A partir du rapport $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$, en fonction des matrices de Pauli $\hat{\sigma}$, on peut écrire l'opérateur de rotation du spin électronique comme $T_{\hat{i}}(\theta) = \cos(\frac{\theta}{2}) \hat{I} - i(\hat{i} \cdot \hat{\sigma}) \sin(\frac{\theta}{2})$ [7]. Par exemple, la rotation autour de l'axe y et $\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, nous mène finalement à :

$$T_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & -\sin(\frac{\theta}{2}) \\ \sin(\frac{\theta}{2}) & \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

L'effet de la matrice de rotation de l'équation (1.8), sur la fonction électronique de spin $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$, est donné par,

$$|\Psi\rangle' = T_y(\theta) |\Psi\rangle, \quad (1.9)$$

$$\alpha' = \cos(\frac{\theta}{2})\alpha - \sin(\frac{\theta}{2})\beta, \quad (1.10)$$

$$\beta' = \sin(\frac{\theta}{2})\alpha + \cos(\frac{\theta}{2})\beta. \quad (1.11)$$

Soient α et β , les composantes de spin, avant d'avoir fait la rotation. La rotation inverse est,

$$T_y^{-1}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & \sin(\frac{\theta}{2}) \\ -\sin(\frac{\theta}{2}) & \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

On peut trouver le rapport entre les composants de la fonction de l'électron, avant et après avoir fait la rotation du spin, à partir de l'équation (1.12) comme,

$$|\Psi\rangle = T_y^{-1}(\theta) |\Psi\rangle', \quad (1.13)$$

$$\alpha = \cos(\frac{\theta}{2})\alpha' + \sin(\frac{\theta}{2})\beta', \quad (1.14)$$

$$\beta = -\sin(\frac{\theta}{2})\alpha' + \cos(\frac{\theta}{2})\beta'. \quad (1.15)$$

De l'équation (1.14) et (1.15), on peut écrire le changement suivant entre les opérateurs de création et d'annihilation de l'électron, avant et après avoir fait une rotation de spin d'un angle θ comme,

$$c_{2,\nearrow} \rightarrow \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)c_{2,\nwarrow} + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)c_{2,\searrow}, \quad (1.16)$$

$$c_{2,\searrow} \rightarrow -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)c_{2,\nwarrow} + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)c_{2,\searrow}. \quad (1.17)$$

En utilisant la représentation matricielle, on écrit :

$$\begin{pmatrix} c_{2,\nearrow} \\ c_{2,\searrow} \end{pmatrix} = T_y^{-1}(\theta) \begin{pmatrix} c_{2,\nwarrow} \\ c_{2,\searrow} \end{pmatrix}. \quad (1.18)$$

On peut substituer le rapport précédent dans l'équation (1.7), pour obtenir,

$$H = -t \left(\begin{pmatrix} c_{1,\nearrow}^+ & c_{1,\searrow}^+ \end{pmatrix} T_y^{-1}(\theta) \begin{pmatrix} c_{2,\nwarrow} \\ c_{2,\searrow} \end{pmatrix} + h.c. \right) + H_I. \quad (1.19)$$

De façon explicite,

$$\begin{aligned} H = & -t \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) c_{1,\nearrow}^+ c_{2,\nwarrow} + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) c_{1,\searrow}^+ c_{2,\searrow} \right. \\ & \left. - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) c_{1,\searrow}^+ c_{2,\nwarrow} + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) c_{1,\nearrow}^+ c_{2,\searrow} + h.c. \right) \\ & - J_H (\vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma}_1 + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma}_2). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Afin d'étudier l'interaction de spin, je considère $|S_1| = |S_2| = S$ et $|\sigma_i| = \frac{1}{2}$. Le spin total au site i , est égal à $S_p^i = S \pm \frac{1}{2}$. On peut construire un opérateur qui est diagonal à la représentation des états qui sont donnés par les équations (1.4) et (1.5). L'opérateur est, $\vec{J}_i = \vec{S}_i + \vec{\sigma}_i$. Le produit scalaire de l'interaction de spin peut être écrit comme, $\vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i = \frac{1}{2}(J_i^2 - S_i^2 - \sigma_i^2)$. Par la suite, je vais étudier l'effet des états $\{|i, S_p^i\rangle\}$, sur le Hamiltonien (1.20). Par exemple, je vais regarder de façon explicite l'effet de $H |1, S + \frac{1}{2}\rangle_{\nearrow}$. C'est-à-dire, l'effet d'un électron avec spin \nearrow qui est dans le site 1. Le Hamiltonien

1.2 Le Hamiltonien de double-échange.

à étudier est,

$$\begin{aligned}
 H = & -t(\cos(\frac{\theta}{2})c_{1,\nearrow}^+c_{2,\searrow} + \sin(\frac{\theta}{2})c_{1,\nearrow}^+c_{2,\searrow}) \\
 & - \sin(\frac{\theta}{2})c_{1,\swarrow}^+c_{2,\nwarrow} + \cos(\frac{\theta}{2})c_{1,\swarrow}^+c_{2,\nwarrow} + h.c.) \\
 & - \frac{1}{2}J_H(J_1^2 - S_1^2 - \sigma_1^2 + J_2^2 - S_2^2 - \sigma_2^2).
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

A partir du Hamiltonien précédent, les opérateurs qui ne donnent pas une contribution nulle sont :

$$\begin{aligned}
 H \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= (-t \cos(\frac{\theta}{2})c_{2,\searrow}^+ c_{1,\nearrow} - t \sin(\frac{\theta}{2})c_{2,\searrow}^+ c_{1,\nearrow}) \\
 & - \frac{1}{2}J_H(J_1^2 - S_1^2 - \sigma_1^2) \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow}.
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

de façon explicite avec $\hbar = 1$, on trouve :

$$\begin{aligned}
 c_{2,\searrow}^+ c_{1,\nearrow} \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= \left| 2, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nwarrow}^{\nwarrow}, \\
 c_{2,\swarrow}^+ c_{1,\nearrow} \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= \left| 2, S - \frac{1}{2} \right\rangle_{\nwarrow}^{\nwarrow}, \\
 J_1^2 \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= (S + \frac{1}{2})(S + \frac{1}{2} + 1) \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow}, \\
 S_1^2 \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= S(S + 1) \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow}, \text{ et} \\
 \sigma_1^2 \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow}.
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

L'effet final est :

$$\begin{aligned}
 H \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow} &= -t \cos(\frac{\theta}{2}) \left| 2, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nwarrow}^{\nwarrow} - t \sin(\frac{\theta}{2}) \left| 2, S - \frac{1}{2} \right\rangle_{\nwarrow}^{\nwarrow} \\
 & - \frac{1}{2}J_H S \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow}^{\nearrow}.
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

Des équations (1.4), (1.5) et (1.24), la contribution à la matrice H est,

$$\begin{aligned}
 H = & \left(-t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left| 2, S + \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle 2, S - \frac{1}{2} \right| - t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \left| 2, S - \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle 2, S + \frac{1}{2} \right| \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} J_H S \left| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle 1, S + \frac{1}{2} \right| \right). \quad (1.25)
 \end{aligned}$$

La matrice peut être écrite comme :

$$H = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} J_H S & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & 0 & 0 & 0 \\ -t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Si on considère la contribution de tous les états, le Hamiltonien total devient finalement,

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i,j,p,q} \epsilon_{ijpq} |i, S_p^i\rangle \langle j, S_q^j|, \quad (1.26) \\
 H &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} J_H S & 0 & -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & -t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ 0 & \frac{1}{2} J_H (S + 1) & t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & -\frac{1}{2} J_H S & 0 \\ -t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & 0 & \frac{1}{2} J_H (S + 1) \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

L'équation (1.26) peut être vérifiée dans les références [5] et [8]. Une représentation diagrammatique, est proposée pour l'équation (1.26), voir la figure 1.3, [9], [10] et [11].

La représentation est obtenue à partir de la représentation de Wannier dans l'espace réel du Hamiltonien. Par exemple pour le Hamiltonien de l'équation (1.24), la représentation considère tous les états et ses interactions non nulles qui sont obtenues du Hamiltonien. La représentation de

1.2 Le Hamiltonien de double-échange.

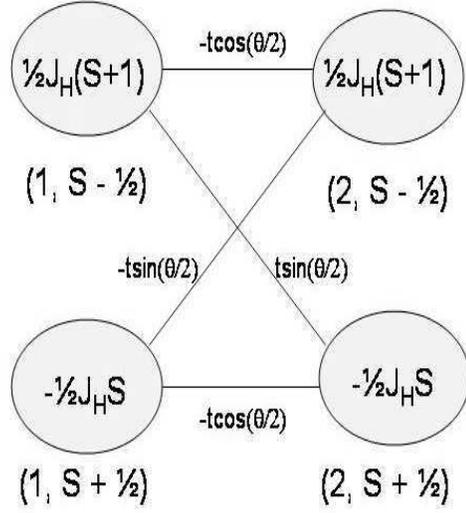


FIG. 1.3 – Représentation diagrammatique du modèle à deux ions dans la théorie de double-échange.

l'état $\left|1, S + \frac{1}{2}\right\rangle_{\nearrow}$, est facilement obtenue de l'équation (1.24) comme,

$$\begin{aligned}
 \nearrow \left\langle 1, S + \frac{1}{2} \left| H \right| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow} &= -\frac{1}{2} J_H S, & (1.27) \\
 \nwarrow \left\langle 2, S + \frac{1}{2} \left| H \right| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow} &= -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \\
 \nwarrow \left\langle 2, S - \frac{1}{2} \left| H \right| 1, S + \frac{1}{2} \right\rangle_{\nearrow} &= -t \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).
 \end{aligned}$$

La représentation diagrammatique est indiquée sur la figure 1.3. Elle symbolise toutes les interactions de la matrice (1.26). Elle facilite la visualisation

des interactions les plus importantes du Hamiltonien. Les valeurs propres de l'équation (1.26) sont,

$$\frac{E}{t} = \frac{1}{4} \frac{J_H}{t} \pm \sqrt{1 \pm (S + \frac{1}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) \frac{J_H}{t} + \frac{1}{4} (S + \frac{1}{2})^2 \left(\frac{J_H}{t}\right)^2}. \quad (1.28)$$

A partir de l'équation (1.28), on peut observer qu'il y a deux niveaux d'énergie pour chaque orientation du spin. La limite $\frac{J_H}{t} \ll 1$, correspond à la théorie du ferromagnétisme des métaux de Zener [2], [5]. Les niveaux d'énergie sont :

$$\frac{E}{t} \cong \frac{1}{4} \frac{J_H}{t} \pm (1 \pm \frac{1}{2} (S + \frac{1}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) \frac{J_H}{t}) + O\left(\left(\frac{J_H}{t}\right)^2\right). \quad (1.29)$$

Par contre, les énergies à $\frac{J_H}{t} \gg 1$ sont les énergies correspondantes au modèle de double-échange de Zener :

$$\frac{E}{t} \cong \frac{1}{4} \frac{J_H}{t} \pm \frac{J_H (S + \frac{1}{2})}{2} \left(1 \pm \frac{2 \cos(\frac{\theta}{2}) t}{(S + \frac{1}{2}) J_H}\right) + O\left(\left(\frac{t}{J_H}\right)^2\right). \quad (1.30)$$

Les deux valeurs d'énergie minimale, peuvent être trouvées à partir de (1.30) comme :

$$\frac{E}{t} \cong -\frac{S J_H}{2} \pm \cos(\frac{\theta}{2}) + O\left(\left(\frac{t}{J_H}\right)^2\right). \quad (1.31)$$

Les énergies données par les équations (1.29) et (1.31) ont été obtenues pour la limite classique $S \rightarrow \infty$. Cette limite a permis d'introduire l'angle θ entre les spins des ions localisés. La seule différence par rapport au calcul quantique est d'obtenir l'angle θ en fonction du spin total $|S_1 + S_2| = S_t$, et du paramètre $S_o = S_t \pm \frac{1}{2}$. Le rapport est $\cos(\frac{\theta}{2}) = \frac{S_o + \frac{1}{2}}{2S + 1}$ [5]. De la limite classique $S \rightarrow \infty$, on obtient simplement, $\cos(\frac{\theta}{2}) \cong \frac{S_o}{2S} \cong \frac{S_t}{2S}$. Il y a une façon plus simple pour analyser le modèle de double-échange. Cette façon consiste à regarder l'effet de l'interaction de Hund J_H sur l'espace d'états (1.4) et (1.5). Si $J_H \rightarrow \infty$ les états de spin total $(S - \frac{1}{2})$ sont exclus, et le Hamiltonien (1.21) devient :

$$H = -t(\cos(\frac{\theta}{2})c_{1,\nearrow}^+c_{2,\searrow} + h.c.) - J_H(S_1 \cdot \sigma_1 + S_2 \cdot \sigma_2). \quad (1.32)$$

1.2 Le Hamiltonien de double-échange.

Le spin électronique a la même orientation que le spin localisé où il se trouve. L'espace d'états devient à deux dimensions, orthonormé $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$ et complet $|1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2| = \hat{I}_2$. \hat{I}_2 est la matrice unitaire 2×2 . Soit l'espace d'états donné par :

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.33)$$

A partir des équations (1.32) et (1.33), le Hamiltonien peut être écrit comme :

$$H = \begin{pmatrix} -\frac{SJ_H}{2} & -t \cos(\frac{\theta}{2}) \\ -t \cos(\frac{\theta}{2}) & -\frac{SJ_H}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.34)$$

J'ai aussi pu écrire cet équation directement à partir de la représentation diagrammatique de la figure (1.3), en éliminant les états à $|i, S - \frac{1}{2}\rangle$. Le système propre de l'équation (1.34) est simplement :

$$\begin{aligned} \frac{E_{\pm}}{t} &= -\frac{S}{2} \frac{J_H}{t} \pm \cos(\frac{\theta}{2}), \\ |\Psi\rangle_{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mp |1\rangle + |2\rangle). \end{aligned} \quad (1.35)$$

Les fonctions propres $|\Psi\rangle_{\pm}$ de l'équation (1.35) sont symétriques $|\Psi\rangle_{-}$ ou antisymétriques $|\Psi\rangle_{+}$ par rapport au changement des ions 1 et 2. Par exemple, la fonction $|\Psi\rangle_{-}$ de l'état fondamental est symétrique. Les valeurs de l'énergie correspondent exactement aux valeurs données par l'équation (1.31) pour la limite $J_H \rightarrow \infty$. La généralisation à plusieurs ions est immédiate. Si on utilise l'équation (1.31) à $J_H \rightarrow \infty$, on obtient :

$$H = -t \left(\sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\frac{\theta_{i,j}}{2}) c_i^+ c_j + h.c. \right). \quad (1.36)$$

Le Hamiltonien (1.36) représente le modèle de double-échange. Ce modèle à $J_H \rightarrow \infty$, est un modèle d'électrons sans spin, et c'est la raison pour laquelle il n'y a pas d'orientation du spin dans l'équation (1.36). La partie de l'énergie

qui est fonction de J_H a été prise comme le niveau d'énergie 0. $\theta_{i,j}$, symbolise l'angle relatif entre les ions i et j . $\langle i, j \rangle$ indique que i et j sont premiers voisins. L'équation (1.19), peut aussi être généralisée comme :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle; \sigma, \sigma'} (c_{i,\sigma}^+ T_y^{-1}(\theta_{i,j})_{\sigma, \sigma'} c_{j,\sigma'} + h.c.) + H_I. \quad (1.37)$$

La partie explicite de l'équation (1.37) représente un opérateur qui effectue la rotation des composantes du spin σ' , et en même temps effectue la translation de l'électron. Cette partie représente le modèle de Kondo ferromagnétique pour des spins classiques localisés S [12], dans les systèmes à une dimension. A plusieurs dimensions, une phase dans le terme de hopping peut être considérée et elle est très importante pour analyser les systèmes à plusieurs dimensions [13].

Chapitre 2

Les systèmes à une dimension

2.1 Généralités

Les systèmes à une dimension ont des propriétés très particulières qui sont une conséquence de l'interaction entre les particules. Ces propriétés permettent de distinguer les systèmes à une dimension des systèmes à plusieurs dimensions. Par exemple, à plus d'une dimension, la théorie de Landau du liquide de Fermi est basée sur l'existence des excitations presque libres des quasi-particules. Les quasi-particules sont presque libres grâce à la diminution de l'espace de phase, et par conséquent, de l'espace de dispersion près de la surface de Fermi [14]. Chaque quasi-particule peut être vue comme une particule accompagnée d'une déformation du nuage d'électrons environnant [15], ou comme une particule accompagnée des fluctuations de la densité de charge dues à l'interaction. A une dimension par contre, un électron qui se déplace a besoin de déplacer les particules voisines. Les excitations individuelles n'existent pas et elles deviennent des excitations collectives [14]. Ce sont ces excitations collectives qui mettent en défaut la théorie de Landau pour les systèmes à une dimension. S'il n'y a pas d'interactions, la différence est minimale entre les systèmes à une dimension et les systèmes à plusieurs di-

mensions. Par contre, si on considère des fermions avec spin, la différence est plus grande, car on peut alors trouver deux excitations collectives différentes : l'excitation de charge et l'excitation de spin [14].

En ce qui concerne la surface de Fermi, (constituée par deux points pour les systèmes à une dimension), il existe une autre différence importante : la propriété de nesting, qui est définie à partir de la dispersion comme $E(k + Q) = -E(k)$, où Q est le vecteur de nesting. Pour les systèmes à une dimension, la condition de nesting est toujours satisfaite à $Q = 2k_F$, et on obtient pour cette valeur de Q , une instabilité de la densité de charge [14], [16]. A plusieurs dimensions, la condition de nesting n'est satisfaite que pour certains points de la surface de Fermi.

Il existe une instabilité supplémentaire dans les systèmes à une ou plusieurs dimensions, c'est l'instabilité supraconductrice. Elle n'est pas fonction de la forme de la surface de Fermi, et cette instabilité est due à la symétrie du renversement du temps, c'est-à-dire $E(k) = E(-k)$ [14].

La théorie du liquide de Luttinger peut expliquer ces propriétés à une dimension. Un liquide de Luttinger est un liquide qui présente l'instabilité de charge et l'instabilité supraconductrice, mais qui n'est pas ordonné à cause de la compétition entre les deux instabilités [14], [17].

2.2 La chaîne linéaire

Dans ce chapitre je vais étudier, le diagramme de phase magnétique, la stabilité des phases magnétiques, les propriétés conductrices et isolantes, l'ordre de charge et le facteur de structure de spin de la chaîne linéaire.

2.2.1 Résultats préliminaires et le modèle.

Les composés à base de manganèse, comme par exemple le système qui a été étudié par Jonker et Van Santen [3], montrent un diagramme de phase magnétique et des propriétés physiques intéressantes. Parmi les propriétés physiques, on peut trouver l'ordre de charge, les propriétés conductrices et isolantes, la magnéto-résistance colossale, ou encore la supraconductivité. Le diagramme de phase magnétique présente des phases ferromagnétiques qui peuvent être expliquées en utilisant la théorie de double-échange de Zener. Par contre, la théorie de Zener ne peut pas expliquer l'ensemble du diagramme de phase observé expérimentalement. Il manque, par exemple, l'interaction entre l'électron et les phonons du réseau, afin de stabiliser les phases isolantes au-delà de la transition ferromagnétique [18], l'interaction directe entre les spins localisés, afin d'obtenir les phases antiferromagnétiques. Enfin, il ne considère pas non plus les interactions électroniques.

Motivé par les modèles totalement électroniques, c'est-à-dire, par les modèles qui ne considèrent pas l'interaction électron-phonon, par la simplicité du mécanisme de double-échange de Zener, par la similitude des solutions théoriques à 1, 2 ou ∞ , dimensions du modèle de Kondo ferromagnétique, et par la ressemblance des solutions en utilisant des spins localisés classiques et quantiques [5], [12], [18], et [19], je vais étudier le diagramme de phase magnétique, la stabilité structurale, les propriétés conductrices et isolantes, l'ordre de charge et le facteur de structure de spin de la chaîne linéaire. Je vais utiliser le modèle de double-échange de Zener avec la condition $J_H \rightarrow \infty$, plus une interaction directe de super-échange antiferromagnétique entre les spins des ions localisés, soit $J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, avec $J > 0$. Les spins localisés seront considérés comme des spins classiques. On peut envisager deux types d'orbitales, des orbitales t_{2g} donnant naissance à un spin localisé classique $|S_l| = S$ et une autre orbitale e_g , où on peut trouver un électron de conduction de spin σ . Le modèle de double-échange avec la condition $J_H \rightarrow \infty$, va

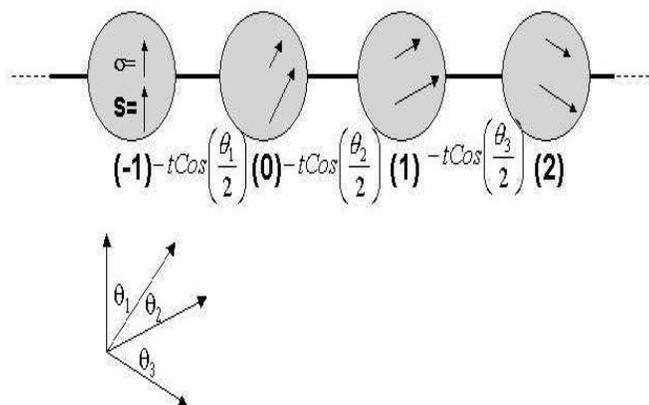


FIG. 2.1 – Représentation de la chaîne linéaire, le hopping est indiqué entre les sites (i) et $(i+1)$. Les angles relatifs ont été pris comme $\theta_{i,i+1} \rightarrow \theta_{i+2}$.

éliminer les états de spin qui ont une orientation antiparallèle aux spins des ions localisés. Ceci permet d'analyser un modèle d'électrons sans spin. Le modèle va être introduit à partir d'un Hamiltonien de liaisons fortes comme,

$$H = -t \left(\sum_i \cos\left(\frac{\theta_{i,i+1}}{2}\right) c_i^\dagger c_{i+1} + h.c. \right) + JS^2 \sum_i \cos \theta_{i,i+1}. \quad (2.1)$$

A partir des propositions précédentes, je vais démontrer que les solutions obtenues à partir de ce modèle, sont qualitativement applicables à l'expérience ainsi qu'à la solution quantique.

2.2 La chaîne linéaire

La solution de la chaîne linéaire en utilisant ce modèle, a été proposé par W. Koshibae *et al.* [20]. Le mécanisme de la solution est simple. L'instabilité des systèmes à une dimension à $Q = 2k_F$, ouvre un gap à l'énergie de Fermi, et l'instabilité de charge est produite à partir de la variation du hopping à la période de $\frac{1}{x}$. Le diagramme de phase est obtenu à partir de l'énergie totale et de la minimisation de cette énergie par rapport aux angles. Par exemple, pour la concentration $x = \frac{1}{4}$, la variation des quatre angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ et θ_4 dans le hopping de l'équation (2.1), est suffisante pour ouvrir un gap qui va favoriser l'énergie cinétique pour cette concentration. Malheureusement, cette solution n'est pas la solution de l'état fondamental pour des petites valeurs de l'interaction de super-échange de $\frac{JS^2}{t} \lesssim 0.11$.

Solution

Pour résoudre le modèle de double-échange en prenant en compte l'interaction de super-échange dans la chaîne linéaire, il faut calculer l'énergie totale pour la concentration électronique x en fonction d'un nombre infini d'angles sur la chaîne, ensuite il est nécessaire de minimiser cette énergie par rapport aux angles. Cette solution implique que la solution qui a été proposée par Koshibae *et al.* est, en principe, partiellement fausse. Pour mieux comprendre ce qui se passe, on peut commencer à étudier une chaîne linéaire à un seul angle.

2.2.2 La chaîne linéaire à un angle et l'instabilité à $Q = 2k_F$.

Afin d'introduire la manière de calculer le Hamiltonien qui représente le modèle de double et de super-échange, et de mieux comprendre l'effet du mécanisme de Zener, je vais analyser un fermion simple sans spin qui se déplace le long d'une chaîne linéaire avec un angle θ , figure 2.1. Puisque je limite l'étude à un seul angle, on peut écrire $\theta_{i,j} = \theta$ dans l'équation

(2.1). Je vais considérer l'état $|m\rangle = \cdots (0)_{m-1} (1)_m (0)_{m+1} \cdots$ comme l'état dans la représentation de Wannier, qui symbolise un fermion de conduction sans spin, qui se trouve au niveau du même ion m du réseau linéaire. Cette représentation implique également qu'il y a un spin classique S localisé au site m , qui fait un angle θ avec les spins voisins. La configuration totale d'états, est l'ensemble d'états $\{|m\rangle\}$ avec $m \in]-\infty, \infty[$. C'est-à-dire, qu'il faut considérer toutes les positions possibles du fermion dans le réseau. L'action de (2.1) sur l'ensemble des états, permet de construire une représentation schématique dans l'espace réel du Hamiltonien, figure 2.1. Par exemple, l'action du Hamiltonien de l'équation (2.1), sur l'état $|m\rangle$ est :

$$H |m\rangle = -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (|m+1\rangle + |m-1\rangle) + JS^2 \cos(\theta) |m\rangle. \quad (2.2)$$

La représentation est obtenue à partir des composantes du Hamiltonien :

$$\langle m+1 | H |m\rangle = -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.3)$$

$$\langle m-1 | H |m\rangle = -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.4)$$

$$\langle m | H |m\rangle = JS^2 \cos(\theta). \quad (2.5)$$

Cette représentation, symbolise le saut électronique entre les états m et $m+1$ (2.3) ou entre les états m et $m-1$ (2.4), et l'auto-énergie de l'état m (2.5). L'état total qui est solution de l'équation (2.2), peut être écrit à partir d'une onde plane comme :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ikan} |n\rangle. \quad (2.6)$$

où a est la maille du réseau et $L \rightarrow \infty$, est la longueur de la chaîne. k est le vecteur d'onde du réseau réciproque. La solution $|k\rangle$ peut aussi être définie grâce à la périodicité du hopping comme,

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ika(n+1)} |n+1\rangle. \quad (2.7)$$

2.2 La chaîne linéaire

Les deux solutions de (2.6) et (2.7) sont égales à l'infini et la seule différence est la phase $n + 1$. La phase $n + 1$, permet d'établir un lien entre l'ensemble d'états $\{|m\rangle\}$. De façon explicite, si on considère l'égalité entre les fonctions d'onde précédentes, on a :

$$\frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ikan} |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ika(n+1)} |n+1\rangle, \quad (2.8)$$

on peut écrire $\sum_n e^{ikan} (|n\rangle - e^{ika} |n+1\rangle) = 0$. L'ensemble des fonctions $\{e^{ikan}\}_n$ est linéairement indépendant. On obtient finalement le rapport $|n\rangle = e^{ika} |n+1\rangle = T |n+1\rangle$, où T défini par e^{ika} . T , est l'opérateur de translation des états. Le rapport précédent est lié au théorème de Bloch, mais il est établi dans la représentation dans l'espace réel de Wannier. La généralisation de l'opérateur de translation est directe, puisque grâce à la symétrie de la chaîne, je peux écrire :

$$|k\rangle = \sum_n f_n e^{ikan} |n\rangle = \sum_n f_{n+\Pi} e^{ika(n+\Pi)} |n+\Pi\rangle, \quad (2.9)$$

si $f_n = f_{n+\Pi}$, j'obtiens,

$$\sum_n f_n e^{ikan} (|n\rangle - e^{ika\Pi} |n+\Pi\rangle) = 0. \quad (2.10)$$

L'ensemble des fonctions $\{f_n e^{ikan}\}_n$, est linéairement indépendant et je peux trouver, par conséquence, l'opérateur de translation comme,

$$|n\rangle = e^{ika\Pi} |n+\Pi\rangle = T |n+\Pi\rangle. \quad (2.11)$$

L'opérateur de translation T , permet de déplacer l'état du fermion de la période Π du réseau linéaire. Grâce à la symétrie de translation qui a été imposée, parce qu'il n'y a qu'un angle, il est suffisant de considérer seulement un état pour résoudre le Hamiltonien de l'équation (2.2). Les autres états peuvent tous être déduits à partir de l'opérateur de translation T . Le

Hamiltonien dans l'espace qui est défini par T , est une matrice 1×1 . De l'équation (2.2), on peut écrire :

$$H |m\rangle = -t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (|m+1\rangle + |m-1\rangle) + JS^2 \cos(\theta) |m\rangle. \quad (2.12)$$

En utilisant l'opérateur de translation T ,

$$|m+1\rangle = e^{-ika} |m\rangle \text{ et } |m-1\rangle = e^{ika} |m\rangle. \quad (2.13)$$

On trouve,

$$H |m\rangle = \left(-2t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta)\right) |m\rangle, \quad (2.14)$$

ou,

$$\begin{aligned} H &= \left(-2t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta)\right) |m\rangle \langle m|, \quad (2.15) \\ H &= -2t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta). \end{aligned}$$

On peut obtenir la dispersion du système à partir du déterminant, Det , de l'équation précédente :

$$Det(H - \epsilon(k)) = 0, \quad (2.16)$$

$$\epsilon(k) = -2t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta). \quad (2.17)$$

A partir de la matrice du Hamiltonien H (2.15), et de la valeur de l'énergie $\epsilon(k)$, on peut calculer la fonction de Green dans l'espace réel ainsi que la densité d'états. Le terme de l'énergie magnétique, va seulement changer le niveau de l'énergie de $JS^2 \cos(\theta)$, sans modifier la forme de la densité d'états, l'énergie totale ou les autres propriétés physiques. Je vais considérer, pour la raison précédente, $E(k) = \epsilon(k) - JS^2 \cos(\theta)$. A partir de la définition de l'opérateur de Green [21],

$$G = \frac{1}{Z - H}, \quad (2.18)$$

2.2 La chaîne linéaire

avec $Z = E + i\eta$, $\eta \rightarrow 0$ et $\phi = ka$, on obtient directement la fonction de Green dans l'espace réciproque,

$$G(E, \phi) = \frac{1}{E + i\eta + 2t \cos(\frac{\theta}{2}) \cos(\phi)}. \quad (2.19)$$

Pour obtenir la fonction de Green dans l'espace réel, il faut calculer la transformée de Fourier de l'équation précédente :

$$G(E, m) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{im\phi} G(E, \phi). \quad (2.20)$$

La transformée de Fourier calculée pour l'ion $m = 0$, est :

$$G(E, m = 0) = \frac{1}{\sqrt{(E + i\eta)^2 - 4t^2(\cos(\frac{\theta}{2}))^2}}. \quad (2.21)$$

La densité d'états pour l'ion $m = 0$, voir la figure 2.2, est facilement calculée à partir du terme imaginaire de la fonction de Green dans l'espace réel, $\text{Im}G(E, m)$, comme [21],

$$\rho(E, m) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im}G(E + i\eta, m) \quad (2.22)$$

$$\rho(E, m = 0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(4t^2(\cos(\frac{\theta}{2}))^2 - (E)^2)}{\sqrt{4t^2(\cos(\frac{\theta}{2}))^2 - (E)^2}}. \quad (2.23)$$

La fonction $\Gamma(x)$, représente la fonction marche qui est définie comme :

$$\Gamma(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (2.24)$$

L'amplitude de la densité d'états de l'équation (2.23), permet d'estimer le degré de dispersion en énergie de la particule qui se trouve au site $m = 0$. Pour le problème à un seul angle θ , cette dispersion est fonction de l'angle θ . La dépendance de la dispersion avec l'angle θ est $4t \cos(\frac{\theta}{2})$. Chaque fois que l'on s'éloigne de la phase ferromagnétique, à $\theta = 0$, la particule commence à avoir une énergie de mieux et mieux définie. Quand on arrive à la

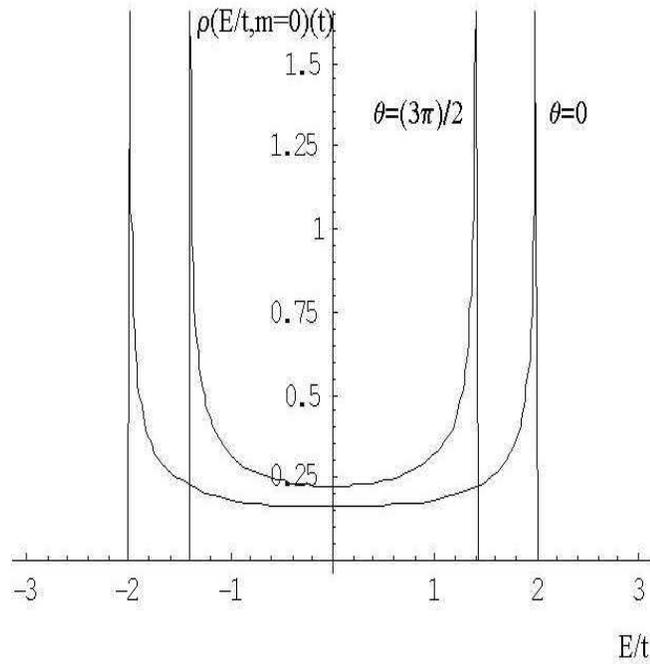


FIG. 2.2 – La figure montre la densité d'états pour le problème de la chaîne linéaire à un seul angle. La densité d'états est obtenue pour deux valeurs de l'angle θ , $\theta = 0$ et $\theta = \frac{3}{2}\pi$.

phase antiferromagnétique, à $\theta = \pi$, la particule a l'énergie $E = 0$. La densité d'états devient une fonction delta $\rho(E, m = 0) = \delta(E)$, et la particule est donc bien localisée au site $m = 0$. A partir de la densité d'états $\rho(E)$, et de la fonction de Fermi $f(E, T)$, on peut aussi calculer la concentration électronique x et l'énergie totale U pour la concentration électronique donnée

2.2 La chaîne linéaire

x à la température T ,

$$x = \int dE \rho(E) f(E, T), \quad (2.25)$$

$$U = \int dE(E) \rho(E) f(E, T). \quad (2.26)$$

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}. \quad (2.27)$$

De la densité d'états de l'équation (2.23), il est facile de calculer analytiquement la concentration d'électrons x et l'énergie totale U à la température T de 0 K, à partir des équations (2.25) et (2.26). Le niveau 0 de l'énergie est $JS^2 \cos(\theta)$.

$$x = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin\left(\frac{\epsilon_F}{2t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right), \quad (2.28)$$

$$U = -\frac{2}{\pi} t \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin(\pi x). \quad (2.29)$$

L'énergie de Fermi ϵ_F est définie à partir de la concentration électronique x . De la minimisation de l'énergie totale $U(\theta)$ par rapport à l'angle θ , on peut trouver le diagramme de phase magnétique de la chaîne linéaire à un angle.

Le diagramme de phase magnétique et la stabilité des phases.

A partir de l'énergie totale,

$$\frac{U(\theta)}{t} = -\frac{2}{\pi} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin(\pi x) + \frac{JS^2}{t} \cos(\theta), \quad (2.30)$$

on peut calculer la dérivée première et seconde par rapport à l'angle θ . La dérivée première est trivialement zéro à $\theta = 0$. La dérivée seconde peut être calculée facilement à $\theta = 0$ comme :

$$\left. \frac{\partial^2 U/t}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} = \frac{\sin(\pi x)}{2\pi} - \frac{JS^2}{t}. \quad (2.31)$$

L'équation précédente montre que la phase ferromagnétique F , à $\theta = 0$, est stable pour la valeur de l'interaction de super-échange suivante,

$$\left. \frac{\partial^2 U/t}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} > 0; \quad \frac{\sin(\pi x)}{2\pi} > \frac{JS^2}{t} \geq 0. \quad (2.32)$$

On peut voir, de l'équation (2.31) que les concentrations $x = 0$ et $x = 1$, ne sont jamais stables pour $\frac{JS^2}{t} \geq 0$ dans une phase ferromagnétique. D'un autre côté, la phase antiferromagnétique AF , à $\theta = \pi$, a une pente différente de zéro qui est donnée par :

$$\left. \frac{\partial U/t}{\partial \theta} \right|_{\theta=\pi} = \frac{\sin(\pi x)}{\pi}. \quad (2.33)$$

La phase antiferromagnétique est stable pour $\frac{JS^2}{t} > 0$, seulement aux concentrations électroniques de $x = 0$ et de $x = 1$. Pour les concentrations comprises entre 0 et 1, on trouve toujours une pente positive, différente de zéro à $\theta = \pi$. Cette pente et l'instabilité de la phase ferromagnétique pour $\frac{JS^2}{t} \geq \frac{\sin(\pi x)}{2\pi}$, permettent d'avoir une phase stable non triviale pour un angle :

$$\theta = \arccos \left(2 \left(\frac{\sin(\pi x)}{2\pi \frac{JS^2}{t}} \right)^2 - 1 \right). \quad (2.34)$$

Le diagramme de phase est obtenu comme suit, voir la figure 2.3,

Phase	$\theta =$	$\frac{U}{t} =$	l'espace phase
F	0	$-\frac{2}{\pi} \sin(\pi x) + \frac{JS^2}{t}$	$0 \leq \frac{JS^2}{t} < \frac{\sin(\pi x)}{2\pi}$
CAF	Eq. (2.34)	$-\frac{1}{2\pi^2(\frac{JS^2}{t})} \sin^2(\pi x) - \frac{JS^2}{t}$	$\frac{JS^2}{t} > \frac{\sin(\pi x)}{2\pi}$

(2.35)

La condition $\frac{JS^2}{t} = \frac{\sin(\pi x)}{2\pi}$, correspond à une transition de deuxième ordre et est également une transition de stabilité de la phase ferromagnétique F. Je peux conclure que la phase CAF (canted-antiferromagnetic), est produite grâce à l'instabilité de la phase ferromagnétique et par la pente positive au

2.2 La chaîne linéaire

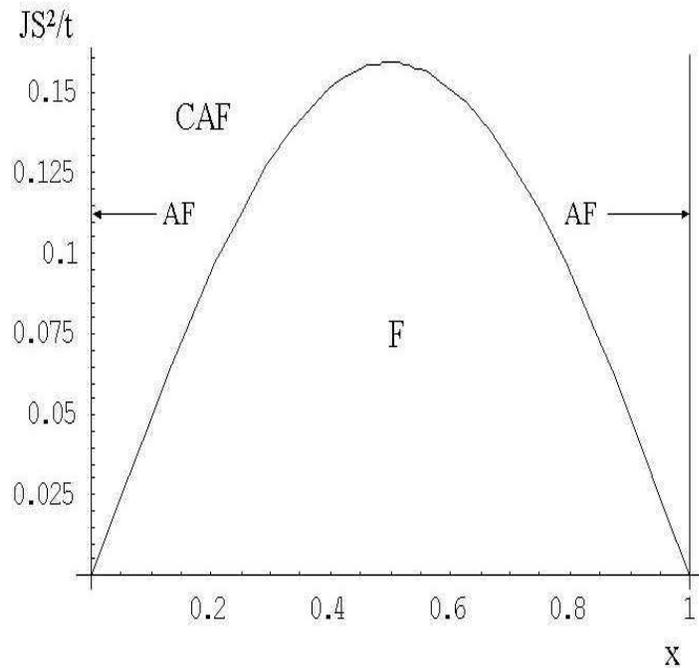


FIG. 2.3 – Diagramme de phase magnétique pour la chaîne linéaire à un seul angle. La figure montre l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$ en fonction de la concentration électronique x .

point antiferromagnétique, pour la concentration électronique comprise entre 0 et 1.

Finalement, le mécanisme de Zener peut être analysé à partir de la condition $J = 0$ dans le modèle de double et de super-échange. Je trouve toujours une phase ferromagnétique et conductrice pour la concentration électronique comprise entre 0 et 1, $0 < x < 1$. Le diagramme de phase pour $x = 0$ et $x =$

1 correspond au tableau ci-dessous :

Phase	$\theta =$	$\frac{U}{t} =$	l'espace de phase	(2.36)
AF	π	$-\frac{JS^2}{t}$	$J > 0$	

Le facteur de structure de spin

Afin de mieux comprendre les corrélations de spin, je vais calculer les facteurs de structure de spin à partir de la transformée de Fourier des fonctions de corrélation de spin. Le facteur de structure de spin $S(q)$ est défini comme [18],

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i(m-n)q} \langle S_m \cdot S_n \rangle. \quad (2.37)$$

Si on considère des spins classiques avec $|S_i| = S$, la fonction précédente devient,

$$S(q) = \frac{S^2}{N} \sum_{m,n} e^{i(m-n)q} \langle \cos \theta_{m,n} \rangle. \quad (2.38)$$

La contribution la plus importante dans le facteur de structure de spin est la contribution qui considère la symétrie du problème. Par exemple, pour la chaîne linéaire à un angle, la symétrie par site au hopping permet de considérer uniquement le facteur de structure par site $S_m(q)$, puisque tous les autres sites vont donner la même contribution à la fonction totale $S(q)$.

$$S(q) = \sum_m S_m(q), \quad (2.39)$$

$$S_m(q) = \frac{S^2}{N} \sum_n e^{i(m-n)q} \langle \cos \theta_{m,n} \rangle.$$

Grâce à la symétrie du problème, on obtient $S(q) = NS_m(q)$. L'égalité précédente est l'évidence d'un ordre magnétique. Pour la chaîne linéaire à un angle, le facteur de structure de spin par site devient :

$$S_m(q) = \frac{2S^2}{N} \sum_{l=1}^{\frac{N-1}{2}} \cos(l\theta) \cos(lq). \quad (2.40)$$

2.2 La chaîne linéaire

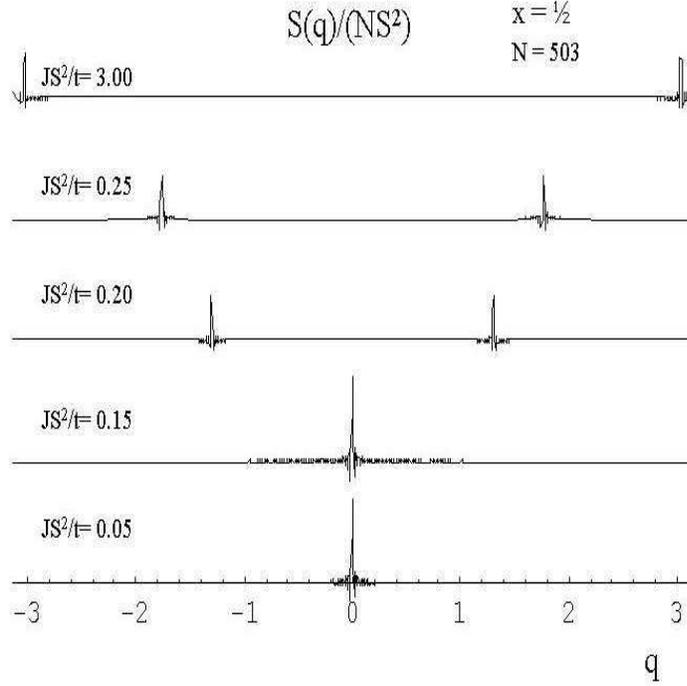


FIG. 2.4 – Pics du facteur de structure de la chaîne linéaire à un angle. Les corrélations F , présentent des pics à $q = 0$. Les pics se déplacent vers les corrélations AF , pour des valeurs grandes de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$.

où N représente le nombre de sites dans la chaîne. Le facteur de structure $S(q)/(S^2N)$ pour différentes valeurs de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$, peut être considéré sur la figure 2.4.

La valeur de l'angle θ est donnée par la minimisation de l'énergie totale. L'angle est égal à :

$$\theta = \Gamma\left(\frac{JS^2}{t} - \frac{\sin(\pi x)}{2\pi}\right) \arccos\left(2\left(\frac{\sin(\pi x)}{2\pi \frac{JS^2}{t}}\right)^2 - 1\right). \quad (2.41)$$

La fonction $\Gamma(x)$ est la fonction marche, définie dans l'équation (2.24). La

phase ferromagnétique à $\theta = 0$, a tous les spins polarisés dans la même direction. La contribution moyenne du cosinus est $\langle \cos \theta_{m,n} \rangle = 1$. Le facteur de structure de spin par site peut être rapidement calculé à partir de l'équation (2.40) comme :

$$S_m^F(q) = \frac{2S^2}{N} \sum_{l=1}^{\frac{N-1}{2}} \cos(lq) = \frac{S^2}{N} \left(-1 + \frac{\sin(\frac{qN}{2})}{\sin(\frac{q}{2})} \right) ; \lim_{N \rightarrow \infty} S_m^F(q) = S^2 \delta_{q,0}. \quad (2.42)$$

Cette fonction montre un pic de Bragg à $q = 0$, voir la figure 2.4. La fonction $\delta_{i,j}$, est la fonction delta de Kronecker.

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{pour } i = j \\ 0, & \text{autrement.} \end{cases} \quad (2.43)$$

De la même façon, la contribution par site de la fonction de corrélation antiferromagnétique à $\theta = \pi$, peut être obtenue.

$$\begin{aligned} S_m^{AF}(q) &= \frac{2S^2}{N} \sum_{l=1}^{\frac{N-1}{2}} (-1)^l \cos(lq) = \frac{S^2}{N} \left(-1 + \frac{\sin(\frac{(\pi+q)N}{2})}{\cos(\frac{q}{2})} \right), \\ \lim_{N \rightarrow \infty} S_m^{AF}(q) &= S^2 \delta_{q,\pm\pi}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Cette phase montre des pics de Bragg à $q = \pm\pi$.

La phase *CAF* est une phase spirale de spin. La phase *CAF* présente du ferromagnétisme pour $\frac{JS^2}{t} \gtrsim \frac{\sin(\pi x)}{2\pi}$ et de l'antiferromagnétisme pour $\frac{JS^2}{t} \gg 1$. L'angle θ déplace le pic du facteur de structure de spin depuis les corrélations ferromagnétiques à $q = 0$, jusqu'aux corrélations antiferromagnétiques à $q = \pm\pi$. Cette phase contient quelques structures commensurables de spin, comme par exemple l'intéressante structure spirale *CAF* à angle $\theta = \frac{\pi}{2}$, ($\uparrow \longrightarrow \downarrow \longleftarrow \uparrow \longrightarrow \downarrow \longleftarrow \uparrow$). Cet angle correspond à l'interaction de super-échange de $\frac{JS^2}{t} \cong 0.225079$, pour une concentration électronique de $\frac{1}{2}$. Cette phase montre des pics dans le facteur de structure de spin à $q = \pm\frac{\pi}{2}$.

2.2 La chaîne linéaire

Afin de démontrer rapidement l'existence du pic de Bragg de cette phase, on peut utiliser l'équation (2.40) à l'angle $\theta = \frac{\pi}{2}$.

$$\frac{S(q)}{NS^2} \Big|_{\theta=\frac{\pi}{2}} = \frac{2}{N} \sum_{p=1}^g (-1)^p \cos(2(p)q), \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(q)}{NS^2} \Big|_{\theta=\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{2} \delta_{q, \pm \frac{\pi}{2}}; \quad 2g = \frac{N-1}{2}. \quad (2.45)$$

La figure 2.4 montre le facteur de structure de spin pour une valeur de l'interaction de super-échange de 0.25. On peut y voir que les pics sont très proches de $q = \pm \frac{\pi}{2}$. Le pic du facteur de structure de cette phase CAF a la même position que le pic de la phase $P2 \equiv (\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow)$, grâce à la symétrie de spin (voir l'équation (2.67)). La présence du pic à $q = \frac{\pi}{2}$ pour ces deux phases, et l'identification de la structure magnétique associée à la concentration électronique de $x = \frac{1}{2}$, provoque encore des controverses, [22] et [23]. La phase $P2$ peut être obtenue à partir de l'analyse d'une chaîne à deux angles et correspond à la structure magnétique pour la concentration $\frac{1}{2}$, comme je vais le démontrer plus tard.

Comparaison avec l'expérience, la chaîne linéaire quantique et l'ansatz de Bethe.

Pour la concentration électronique $x = 0$, on peut comparer la solution classique avec la solution analytique quantique exacte. La solution quantique est obtenue à partir de l'ansatz de Bethe.

La solution de la chaîne linéaire quantique considère des spins quantiques localisés, et il n'y a pas d'électrons de conduction. La seule interaction présente est l'interaction de super-échange. Le modèle qui a été utilisé pour résoudre la chaîne linéaire est connu comme le modèle XXZ [14],

$$H = \sum_i J S_{i+1} \cdot S_i = J_{xy} \sum_i (S_{i+1}^x S_i^x + S_{i+1}^y S_i^y) + J_z \sum_i S_{i+1}^z S_i^z. \quad (2.46)$$

Afin de faire une comparaison directe entre la solution classique, ou l'état de Néel, et la solution quantique, je vais comparer la solution au point d'Hei-

senberg AF à $J_{xy} = J_z = J$. Je vais considérer la solution pour des spins électroniques $S = \sigma = \frac{1}{2}$. L'énergie par site de l'état fondamental qui provient de l'ansatz de Bethe est $U = |J|(\frac{1}{4} - \ln(2)) \simeq -0.4431 |J|$ [14]. Cet énergie peut être facilement comparée à l'énergie classique de la table (2.36), pour $S = \frac{1}{2}$ comme $U = -0.25 |J|$. On peut observer que l'énergie quantique a une énergie plus basse que l'énergie classique grâce aux fluctuations quantiques du spin. L'état fondamental quantique est singulet de spin. On peut conclure que la solution classique donne une solution qualitativement correcte pour la concentration électronique $x = 0$. Si on considère que l'analyse qualitative du diagramme de phase magnétique à une dimension peut être appliquée à 3 dimensions [12] et [18], où devrait s'attendre un comportement antiferromagnétique pour les composés magnétiques à base de manganèse, à la concentration électronique $x = 0$. Ce comportement est observé expérimentalement [22], [28].

L'instabilité à $Q = 2k_F$.

Je vais démontrer les deux propriétés d'instabilité des systèmes à une dimension. L'instabilité au vecteur de nesting $Q = 2k_F$, est obtenue à partir de la dispersion $E(k) = -2t \cos(\frac{\theta}{2}) \cos(ka)$. A droite de la surface de Fermi, c'est-à-dire à $k, k_F > 0$, on obtient :

$$\begin{aligned} E(k) - \epsilon_F &= -2t \cos(\frac{\theta}{2}) \cos(ka) + 2t \cos(\frac{\theta}{2}) \cos(k_F a), \quad (2.47) \\ &= 2t \cos(\frac{\theta}{2}) (\cos(k_F a) - \cos(ka)), \\ &= 4t \cos(\frac{\theta}{2}) \sin((\frac{k + k_F}{2})a) \sin((\frac{k - k_F}{2})a). \end{aligned}$$

Près de la surface de Fermi, soit à $k \sim k_F$, on peut développer le sinus de la façon suivante, $\sin((\frac{k - k_F}{2})a) \sim (\frac{k - k_F}{2})a + O(((\frac{k - k_F}{2})a)^3)$, pour obtenir une énergie donnée par,

$$E(k) - \epsilon_F \simeq 2ta \cos(\frac{\theta}{2}) \sin(k_F a) (k - k_F) + O((k - k_F)^3). \quad (2.48)$$

2.2 La chaîne linéaire

La vitesse de Fermi v_F est identifiée comme $\hbar v_F = 2ta \cos(\frac{\theta}{2}) \sin(k_F a)$. L'équation (2.48) devient :

$$E(k) - \epsilon_F = \hbar v_F (k - k_F), \quad k \sim k_F. \quad (2.49)$$

La dispersion pour l'autre point de la surface de Fermi est :

$$E(k) - \epsilon_F = -\hbar v_F (k - k_F), \quad k \sim -k_F. \quad (2.50)$$

Près de la surface de Fermi ($k \sim k_F$.) Les dispersions données par les équations (2.49) et (2.50) sont la base de la théorie de Luttinger des systèmes à une dimension [14].

Si on applique le vecteur de nesting au point à gauche de la surface de Fermi, on obtient,

$$E(k + Q) - \epsilon_F = -\hbar v_F (k + Q - k_F). \quad (2.51)$$

Ce point est lié au point à droite de la surface de Fermi par la propriété de nesting $E(k + Q) = -E(k)$. A partir de cette propriété et des équations (2.50) et (2.51), le vecteur de nesting est directement obtenu,

$$Q = \frac{2 \epsilon_F}{\hbar v_F} = \frac{2 \hbar v_F k_F}{\hbar v_F} = 2k_F. \quad (2.52)$$

Le vecteur de nesting en fonction de la concentration électronique s'écrit $Q = \frac{2\pi x}{a}$. Sur la base des propriétés des systèmes à une dimension, on peut espérer avoir une instabilité de la distribution de charge pour ce vecteur-là. L'instabilité de charge produit une distribution de charge avec une périodicité de $\frac{\pi}{ak_F}$ ou $\frac{1}{x}$. Finalement, l'instabilité supraconductrice $E(k) = E(-k)$, est toujours satisfaite grâce à la parité du cosinus dans la dispersion.

2.2.3 La chaîne linéaire à deux angles.

La modulation de deux angles dans le hopping de l'équation (2.1), (cf. figure 2.1), va produire un gap à l'énergie de Fermi pour la concentration

de $\frac{1}{2}$. La symétrie du hopping permet de définir seulement deux états pour décrire le problème. Les autres états sont liés par l'opérateur de translation $T = e^{i2ka}$. L'opérateur de translation T , permet de déplacer l'état du fermion de deux fois le paramètre du réseau a . (*voir le problème à un angle*). Les états sont :

$$|m\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } |m+1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Ces deux états $|m\rangle$ et $|m+1\rangle$ signifient que l'électron est respectivement sur l'ion m , et $m+1$.

La dispersion $\epsilon(k)$ est obtenue à partir du déterminant Det du Hamiltonien H de l'équation (2.1) comme,

$$Det(H - \epsilon(k)1_2) = 0. \quad (2.54)$$

De manière explicite, on peut écrire :

$$Det \begin{pmatrix} -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) - t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) e^{i2ka} \\ -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) - t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) e^{-i2ka} & -\epsilon(k) \end{pmatrix} = 0. \quad (2.55)$$

Pour $\Phi = 2ka$, je trouve,

$$\frac{\epsilon_{\pm}(\Phi)}{t} = \pm \sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right) + 2 \cos(\Phi) \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}. \quad (2.56)$$

La condition, $-\pi \leq 2ak = \Phi \leq \pi$, donne la première zone de Brillouin sur le vecteur Φ du réseau réciproque. Les vecteurs propres correspondants aux énergies précédentes sont,

$$|\Psi(\Phi)\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\frac{\epsilon_{\pm}(\Phi)}{t}}{\cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + e^{-i\Phi} \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right)} |m\rangle + |m+1\rangle \right). \quad (2.57)$$

La dispersion $\frac{\epsilon_{\pm}(\Phi)}{t}$ de l'équation (2.56), présente deux bandes, figure 2.5.

2.2 La chaîne linéaire

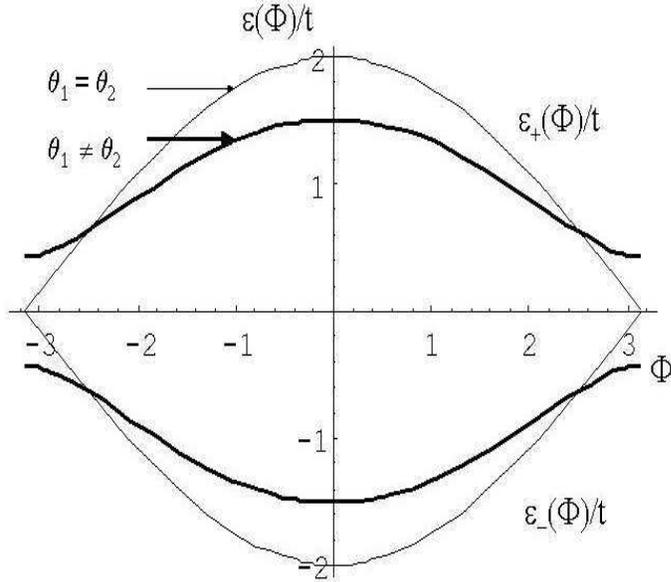


FIG. 2.5 – Dispersion de la chaîne linéaire à deux angles.

La bande liante, qui correspond à la valeur négative de la racine carrée de la dispersion, et la bande anti-liante, qui correspond à la valeur positive, voir la figure 2.5. L'instabilité des systèmes à une dimension $Q = 2k_F = \frac{2\pi x}{a}$, ouvre un gap pour la concentration électronique $x = \frac{1}{2}$ au vector de nesting $Q = \frac{\pi}{a}$. L'instabilité produit un comportement isolant pour la condition $\theta_1 \neq \theta_2$ à cette concentration. Pour une autre concentration électronique $0 < x < 1$, le système est conducteur, indépendamment de la valeur des angles. Afin de mieux comprendre ce point, on peut introduire une variable qui indique si le système est isolant ou conducteur. C'est le gap Δ . Le gap permet de calculer

le maximum de la séparation en énergie entre les deux bandes. Le gap Δ est:

$$\frac{\Delta}{t} = 2 \left| \cos \left(\frac{\theta_1}{2} \right) - \cos \left(\frac{\theta_2}{2} \right) \right|. \quad (2.58)$$

La condition $\theta_1 = \theta_2$ donne les phases conductrices sans considérer la concentration électronique. On est arrivé à cette conclusion à partir de la solution de la chaîne linéaire à un seul angle. Par contre, la condition $\theta_1 \neq \theta_2$ ouvre un gap grâce à la modulation des deux angles sur le hopping et donc l'énergie est favorisée pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$.

Le diagramme de phase magnétique pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$.

L'énergie totale pour deux sites à $T = 0K$, peut être calculée plus facilement dans l'espace $\in (\Phi)$, (voir l'équation (2.56)). Pour la concentration $x = \frac{1}{2}$ la bande inférieure est remplie et l'énergie totale est :

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} = & -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\Phi \sqrt{\cos^2 \left(\frac{\theta_1}{2} \right) + \cos^2 \left(\frac{\theta_2}{2} \right) + 2 \cos(\Phi) \cos \left(\frac{\theta_1}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta_2}{2} \right)} \\ & + \frac{JS^2}{t} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Si on calcule l'intégrale de façon explicite, on obtient simplement :

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} = & -\frac{2}{\pi} \left(\cos \left(\frac{\theta_1}{2} \right) + \cos \left(\frac{\theta_2}{2} \right) \right) \text{EllipticE} \left(\frac{4 \cos \left(\frac{\theta_1}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta_2}{2} \right)}{\left(\cos \left(\frac{\theta_1}{2} \right) + \cos \left(\frac{\theta_2}{2} \right) \right)^2} \right) \\ & + \frac{JS^2}{t} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)). \end{aligned} \quad (2.60)$$

EllipticE, de l'équation précédente indique l'intégrale elliptique complète. Afin de comparer avec la solution de la chaîne linéaire à un angle, on peut calculer l'énergie de l'équation (2.60) pour $\theta_1 = \theta_2 = \theta$:

$$\frac{U}{2t} = -\frac{2}{\pi} \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) + \frac{JS^2}{t} \cos(\theta). \quad (2.61)$$

2.2 La chaîne linéaire

Cette énergie correspond à la solution donnée précédemment pour la chaîne linéaire à un angle. De cette façon, les conclusions que j'ai obtenues à partir de la chaîne linéaire à un angle sont applicables à $\theta_1 = \theta_2 = \theta$. Pour avoir une idée de la stabilité des phases, je vais analyser la stabilité du diagramme de phase magnétique dans certaines directions très particulières de l'espace des angles (θ_1, θ_2) . Les conclusions au sujet du minimum dans toutes les autres directions indiquent que le minimum local peut être bien analysé dans les directions que je vais étudier. Le graphe de l'énergie en fonction des angles et le calcul numérique du minimum local confirment ces idées.

(a) **La stabilité** $(\theta_1, \theta_2 = \pi)$. De l'équation (2.60) on obtient,

$$\frac{U}{t} = -\cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \frac{JS^2}{t}(\cos(\theta_1) - 1). \quad (2.62)$$

La dérivée première de cette énergie par rapport à θ_1 est égale à zéro en $\theta_1 = 0$. Elle est stable pour $\frac{JS^2}{t} < \frac{1}{4}$. La dérivée première en $\theta_1 = \pi$ est égale à $\frac{1}{2}$, et comme pour le problème à un angle, on va trouver un angle non trivial, dû à l'instabilité du point $(0, \pi)$ et de la pente positive au point (π, π) . L'angle stable non trivial dans la direction $\theta_2 = \pi$ est donné par :

$$\theta_1 = \arccos\left(2\left(\frac{1}{4\frac{JS^2}{t}}\right)^2 - 1\right). \quad (2.63)$$

(b) **La stabilité** $(\theta_1 = 0, \theta_2)$. La dérivée première par rapport à θ_2 est zéro trivialement en $\theta_2 = 0$ et $\theta_2 = \pi$. Le point $(0, 0)$ est stable pour $\frac{JS^2}{t} < \frac{1}{2\pi}$ et le point $(0, \pi)$ est stable dans la direction θ_2 pour $\frac{JS^2}{t} > \frac{1}{8}$.

(c) **La stabilité de la phase CAF** $(\theta_1 = \theta, \theta_2 = \theta)$. Cette stabilité a été étudiée précédemment pour la chaîne linéaire à un angle. Le point $(0, 0)$ est stable pour $\frac{1}{2\pi} > \frac{JS^2}{t} \geq 0$, comme l'indique l'équation (2.32). Il

y a une pente positive égale à $\frac{1}{\pi}$ au point (π, π) , voir l'équation (2.33). Finalement, on trouve un point stable non trivial dans la direction θ , pour $\theta = \arccos(2 \left(\frac{1}{2\pi \frac{JS^2}{t}}\right)^2 - 1)$. Le diagramme de phase devient,

Phase	(θ_1, θ_2)	U/t (Par site)	Minimum local	Minimum global
F	$(0, 0)$	$-\frac{2}{\pi} + \frac{JS^2}{t}$	$0 \leq \frac{JS^2}{t} < \frac{1}{2\pi}$	$0 \leq \frac{JS^2}{t} \leq -\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}$
$P2$	$(0, \pi)$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8} < \frac{JS^2}{t} < \frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \leq \frac{JS^2}{t} < \frac{1}{4}$
$CP2$	$((2.63), \pi)$	$-\frac{1}{16\left(\frac{JS^2}{t}\right)} - \frac{JS^2}{t}$	$\frac{JS^2}{t} > \frac{1}{4}$	$\frac{JS^2}{t} > \frac{1}{4}$

(2.64)

La phase CAF est instable pour la concentration de $x = \frac{1}{2}$. Elle est un point selle dans l'espace $U(\theta_1, \theta_2)$. La conclusion précédente peut être vue dans le diagramme de phase. La phase CAF existe seulement grâce à l'instabilité de la phase ferromagnétique pour $\frac{JS^2}{t} > \frac{1}{2\pi}$ selon la direction (θ, θ) . Par contre, pour $\frac{JS^2}{t} \gtrsim \frac{1}{2\pi}$, la phase $P2 \equiv (\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow)$, (*polaronique 2, parcequ'il y a deux spins ferro*) est vraiment un minimum global du système, donc la phase CAF est instable dans la direction $(0, \pi) \leftrightarrow (\pi, 0)$ de l'espace des angles. L'analyse précédente démontre que la phase CAF est un point selle. Cette analyse démontre aussi l'instabilité de la phase spirale CAF à $\theta = \frac{\pi}{2}$, $(\uparrow \longrightarrow \downarrow \longleftarrow \uparrow \longrightarrow \downarrow \longleftarrow \uparrow)$ de la chaîne linéaire à un angle.

On peut conclure du diagramme de phase de la table (2.64) que la transition entre la phase F et la phase $P2$ est une transition entre deux minimums locaux à $\frac{JS^2}{t} = -\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}$. La transition entre les deux phases est une transition du premier ordre. La phase $CP2 \equiv (\nearrow \searrow \swarrow \nwarrow \nearrow \searrow \swarrow \nwarrow)$ (*cantée polaronique 2*), existe grâce à l'instabilité de la phase $P2$ et de la pente positive à (π, π) . Cette phase présente une dégénérescence à l'angle θ , puisque c'est un angle relatif à 3 dimensions et je peux faire une rotation libre autour de l'axe d'un cône qui laisse l'angle relatif inchangé. La dégénérescence de l'énergie par rapport à l'angle θ peut produire un comportement du type verre de Wigner.

Une petite déformation structurale de la chaîne

2.2 La chaîne linéaire

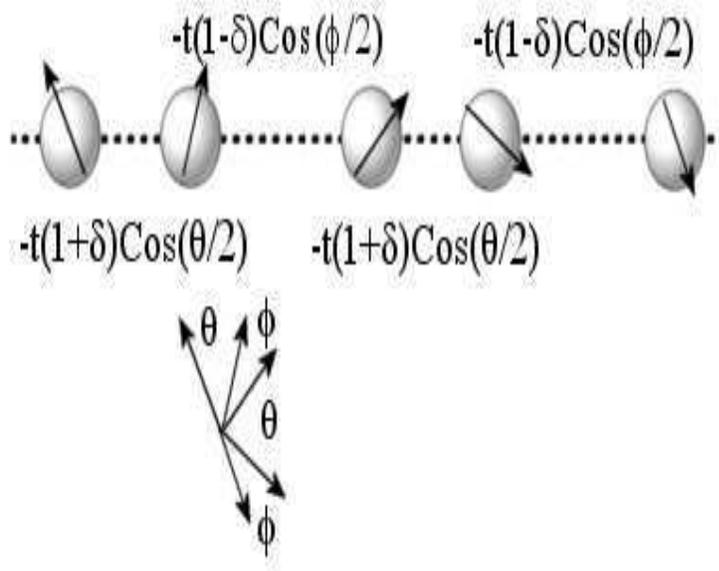


FIG. 2.6 – La figure montre une distorsion δ de la chaîne linéaire. Le hopping électronique prend en compte la modulation des angles des ions localisés.

On a pu observer que la modulation des deux angles de la structure magnétique de la chaîne linéaire, permet d'ouvrir un gap à k_F , pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$, et permet de favoriser l'énergie cinétique. De la même façon, le gap peut être ouvert s'il existe une déformation structurale de la chaîne, grâce à la même instabilité $2k_F$. Par exemple, la déformation structurale peut être introduite en utilisant deux intégrales de saut électronique $-t(1 + \delta)$ et $-t(1 - \delta)$, voir la figure 2.6.

δ , est une petite déformation de la chaîne. On peut penser que la déformation structurale est directement liée à la structure magnétique de la chaîne [24]. Par exemple, on peut introduire la distorsion magnétique et la distorsion

élastique comme, $-t(1 + \delta) \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right)$ et $-t(1 - \delta) \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right)$. Si on observe le diagramme de phase de la table (2.64), les phases P2 et CP2 devraient favoriser la déformation par rapport à la phase F. Si une déformation δ est introduite dans la chaîne, la phase F, est faiblement favorisée par la distorsion, et les phases P2 et CP2 sont favorisées par elle [24]. Ceci est important parce que la structure magnétique est liée aux distorsions du réseau grâce à l'instabilité à $2k_F$ des systèmes à une dimension.

Les propriétés isolantes et conductrices

Les propriétés isolantes ou conductrices des phases magnétiques peuvent être analysées qualitativement à partir du gap Δ de l'équation (2.58). Par exemple, la phase ferromagnétique n'a pas de gap et c'est une phase conductrice. En revanche, les phases *P2* et *CP2* sont isolantes et présentent un gap à $\frac{\Delta}{t} = 2$ et à $\frac{\Delta}{t} = \frac{1}{2(\frac{JS^2}{t})}$ respectivement, voir la figure 2.7.

A partir de l'analyse précédente du gap, on peut conclure que la transition du premier ordre entre les phases *F* et *P2* est également une transition métal-isolant.

L'ordre de charge

Au sujet de l'ordre de charge, aucune phase ne présente un ordre de charge. Il est facile de démontrer avec des arguments simples de symétrie, que la charge par site reste toujours égale à $\frac{1}{2}$ dans toutes les phases. Par exemple, la phase ferromagnétique présente une charge parfaitement distribuée sur tous les sites, grâce à la symétrie entre les sites. Les phases *P2* et *CP2* ont une charge contenue dans le polaron ferromagnétique et, par symétrie entre les deux sites du polaron, la charge est égale à $\frac{1}{2}$. Je vais démontrer que la charge est égale à $\frac{1}{2}$, dans tous les cas, à partir de la fonction $|\Psi\rangle_+$ de l'équation (2.57). Afin de trouver la charge sur le site m , il faut calculer la

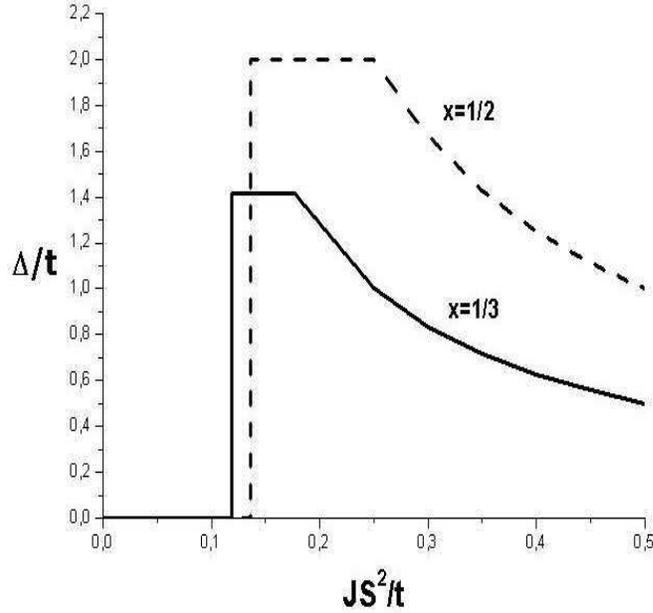


FIG. 2.7 – Le gap Δ pour les concentrations de $x = \frac{1}{2}$ et $x = \frac{1}{3}$, en fonction de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$.

fonction $n_m = \langle m | \Psi \rangle_+ \langle \Psi | m \rangle$ dans l'espace réel. La solution est directe et égale à $\frac{1}{2}$, indépendamment des angles.

Le facteur de structure de spin

Afin de faire un lien avec la solution quantique, je vais calculer les facteurs de structure de spin. La phase ferromagnétique a été analysée pour le problème de la chaîne linéaire à un angle. Par contre, la solution de la chaîne à deux angles, a une phase $P2 \equiv (0, \pi)$, qui peut être mieux vue à partir de la phase générale $CP2 \equiv (\theta, \pi)$. Le facteur de structure peut être obtenu en

utilisant l'équation (2.39). Je trouve,

$$\begin{aligned} \frac{S^{CP2}(q)}{S^2N} &= \frac{1}{N} \left(\sum_{l=0}^{g-1} (-1)^l (\cos \theta(l+1) - \cos \theta(l)) \cos(2l+1)q \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{l=1}^g (-1)^l \cos \theta(l) \cos(2l)q \right). \end{aligned} \quad (2.65)$$

Le paramètre g de l'équation précédente dépend du nombre de sites de la chaîne N , comme $4g + 1 = N$. L'angle θ est donné par,

$$\theta = \Gamma \left(\frac{JS^2}{t} - \frac{1}{4} \right) \arccos \left(2 \left(\frac{1}{4 \frac{JS^2}{t}} \right)^2 - 1 \right). \quad (2.66)$$

Le facteur de structure de la phase $P2$ est rapidement obtenu en utilisant l'équation (2.65), avec $\theta = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{S^{P2}(q)}{S^2N} &= \frac{2}{N} \sum_{l=1}^g (-1)^l \cos(2l)q = \frac{1}{N} \left(-1 + (-1)^g \frac{\cos(2g+1)q}{\cos q} \right), \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S^{P2}(q)}{S^2N} &\rightarrow \frac{1}{2} \delta_{q, \pm \frac{\pi}{2}} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Cette fonction montre des pics de Bragg à $q = \pm \frac{\pi}{2}$ pour $-\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \leq \frac{JS^2}{t} \leq \frac{1}{4}$. La figure 2.8 symbolise le facteur de structure de spin pour quelques valeurs de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$.

Sur la figure 2.8, on peut voir les corrélations ferromagnétiques de la chaîne linéaire pour une petite interaction de super-échange à $\frac{JS^2}{t} \leq -\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}$. Pour une valeur plus grande, le facteur de structure est complètement donné par l'équation (2.65). Au-delà de l'instabilité de la phase $P2$, les pics du facteur de structure tendent vers les corrélations antiferromagnétiques à $q = \pm \pi$.

Comparaison avec la solution quantique et d'autres solutions.

L'état fondamental pour la chaîne linéaire quantique à la concentration électronique de $\frac{1}{2}$, a été étudiée par D. J. Garcia *et al.* Le modèle qui a été

2.2 La chaîne linéaire

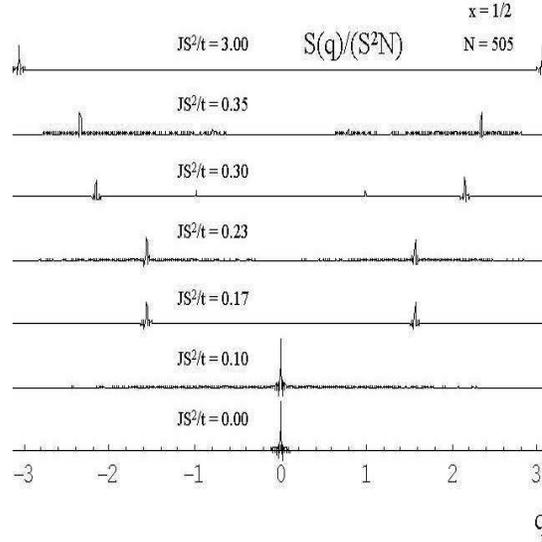


FIG. 2.8 – Pics au facteur de structure de spin de la chaîne linéaire à deux angles pour une concentration électronique de $\frac{1}{2}$. On y observe les pics à $q = 0$, des corrélations F pour des valeurs petites de l'interaction de super-échange. La phase $P2$ présente les pics à $q = \pm \frac{\pi}{2}$. Pour des grandes valeurs de l'interaction de super-échange, les pics vont vers les corrélations AF à $q = \pm \pi$.

étudié est le modèle de Kondo ferromagnétique auquel est ajouté une interaction de super-échange et une interaction électronique V [23]. Les spins localisés ont été pris avec la valeur de $S = \frac{1}{2}$, et l'interaction de Hund $J_H = 20t$. Le diagramme de phase magnétique est qualitativement le même diagramme de la table (2.64), si les interactions électroniques sont éliminées, $V = 0$. Les propriétés isolantes et conductrices de la solution classique peuvent être comparées qualitativement avec le gap et avec le calcul du facteur de Drude de la solution quantique. On obtient un très bon accord qualitatif. Le gap reste nul pour la phase F . Après, il apparaît pour la phase $P2$, et il commence à diminuer pour la phase $CP2 \rightarrow AF$, figure 2.7. Le facteur de Drude montre

une valeur constante pour la phase F et il diminue brusquement quand la phase $P2$ apparaît. Après avoir diminué, il augmente. Ce comportement peut être en accord avec une transition métal-isolant entre la phase F et la phase $P2$, comme dans la solution classique [23]. Au sujet de l'ordre de charge, la solution quantique ne montre pas d'ordre de charge. Finalement, les pics dans le facteur de structure de spin, sont localisés exactement aux positions du vecteur q des pics classiques, pour les phases F , $P2$ et $CP2 \rightarrow AF$, voir la figure 2.8. La structure détaillée de la phase $P2$ est la même que celle de la solution quantique.

La solution du même modèle sans l'interaction électronique V , mais en utilisant des spins localisés classiques a été étudié par S. Yunoki *et al.* [22]. Ils ont pris l'interaction de Hund $J_H = 8t$. Le diagramme de phase est quantitativement égal au diagramme de phase de la table (2.64), mais l'interprétation de la phase $P2$ est différente. Ils proposent une structure spirale à un angle égal à $\frac{\pi}{2}$. On a déjà étudié cette phase dans le problème de la chaîne linéaire à un angle. Cette phase donne un pic à $q = \frac{\pi}{2}$, dans le facteur de structure de spin comme la phase $P2$, mais comme je viens de le démontrer, cette phase est instable à cause de l'instabilité $2k_F$. Les propriétés conductrices et isolantes restent qualitativement semblables.

Je trouve le même diagramme de phase magnétique que W. Koshibae *et al.* [20].

2.2.4 La chaîne linéaire à trois angles.

La modulation des trois angles θ_1 , θ_2 et θ_3 pour le hopping de l'équation (2.1), (cf. Figure 2.1), permet d'ouvrir un gap qui se trouve au niveau de Fermi pour les concentrations électroniques de $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$. Je vais considérer seulement la concentration de $\frac{1}{3}$, parce que le Hamiltonien de l'équation (2.1), est invariant sous la transformation électron-trou. La symétrie électron-trou est

2.2 La chaîne linéaire

obtenue à partir du changement suivant entre les opérateurs d'annihilation- (c_i) d'électron, et de création- (h_i^+) de trou. Le changement est [14],

$$c_i \rightarrow (-1)^i h_i^+. \quad (2.68)$$

L'équation (2.1) devient,

$$H = -t \left(\sum_i \cos\left(\frac{\theta_{i,i+1}}{2}\right) h_i^+ h_{i+1} + h.c. \right) + JS^2 \sum_i \cos(\theta_{i,i+1}). \quad (2.69)$$

L'équation précédente est identique à l'équation électronique (2.1), mais pour des trous. La concentration de trous m est reliée à la concentration d'électrons x par la relation $m = 1 - x$. Par exemple, la concentration électronique de $\frac{2}{3}$, correspond à une concentration de trous de $\frac{1}{3}$. Grâce à la symétrie électron-trou, il suffit d'analyser la moitié de l'espace des concentrations, c'est-à-dire $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$. La symétrie électron-trou peut être observée sur le diagramme de phase magnétique pour la chaîne linéaire à un angle dans la figure 2.3.

Afin d'obtenir la dispersion $\epsilon(k)$, on applique la procédure décrite pour la chaîne linéaire à un ou à deux angles. Dans la notation déjà utilisée les états de base sont :

$$|m\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |m+1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |m+2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Comme pour les problèmes précédents, l'opérateur de translation T déplace l'état du fermion en relation avec la symétrie du hopping. L'opérateur de translation est égal à $T = e^{i3ka}$. La dispersion $\epsilon(k)$ peut être obtenue à partir du déterminant de l'équation suivante,

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) & -t \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) e^{i3ka} \\ -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) & -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) \\ -t \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) e^{-i3ka} & -t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) & -\epsilon(k) \end{pmatrix} = 0. \quad (2.71)$$

La dispersion est,

$$-\left(\frac{\epsilon(k)}{t}\right)^3 + \frac{\epsilon(k)}{t}(\alpha) + \beta = 0. \quad (2.72)$$

Les paramètres α et β , sont définis comme,

$$\begin{aligned} \alpha &= \cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right) + \cos^3\left(\frac{\theta_3}{2}\right), \text{ et} \\ \beta &= -2 \cos \Phi \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.73)$$

L'angle Φ est donné par la première zone de Brillouin à $-\pi \leq 3ka = \Phi \leq \pi$.

La dispersion est constituée par trois bandes non couplées. Soient les bandes $\frac{\epsilon_-(\Phi)}{t}$, $\frac{\epsilon_0(\Phi)}{t}$ et $\frac{\epsilon_+(\Phi)}{t}$. Les bandes sont représentées sur la figure 2.9.

Le diagramme de phase magnétique pour la concentration électronique de $\frac{1}{3}$.

L'énergie totale pour trois sites à la concentration électronique de $\frac{1}{3}$, peut être obtenue à partir de la bande inférieure de la dispersion, soit $\frac{\epsilon_-(\Phi)}{t}$, comme,

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\Phi \left(\frac{\epsilon_-(\Phi)}{t} \right) + \\ &\quad \frac{JS^2}{t} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2) + \cos(\theta_3)). \end{aligned} \quad (2.74)$$

Le diagramme de phase magnétique et la stabilité des phases magnétiques ont été trouvés à partir de l'énergie totale de l'équation (2.74) et de la minimisation numérique de cette énergie par rapport aux angles. La stabilité des phases a été étudiée numériquement dans l'espace d'angles à trois dimensions $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$. Les résultats sont récapitulés dans la table ci-dessous.

Phase $\equiv (\theta_1, \theta_2, \theta_3)$	$\frac{U}{t}$ (Par site)	Minimum local
$F \equiv (0, 0, 0)$	$-\frac{\sqrt{3}}{\pi} + \frac{JS^2}{t}$	$0 \leq \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.138$
$P3 \equiv (0, 0, \pi)$	$-\frac{\sqrt{2}}{3} + \frac{1}{3} \frac{JS^2}{t}$	$0.111 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.177$
$CP3 \equiv (Eq.(2.81), Eq.(2.81), \pi)$	$-\frac{1}{24(\frac{JS^2}{t})} - \frac{JS^2}{t}$	$\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.177$

2.2 La chaîne linéaire

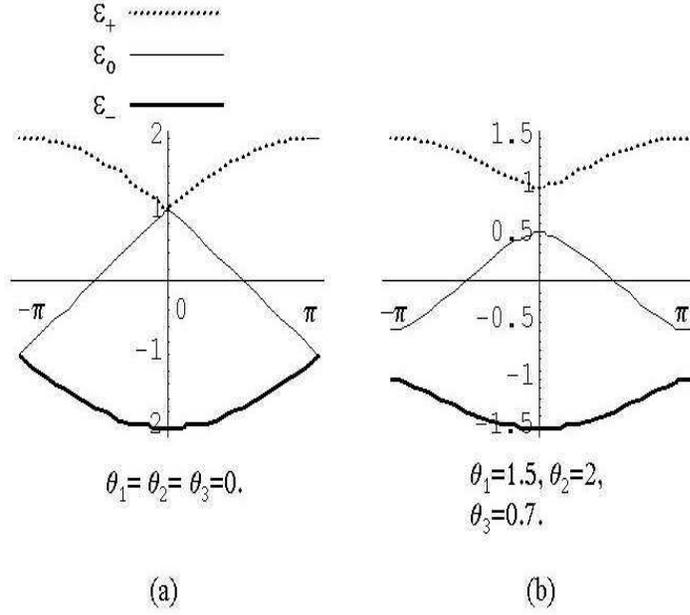


FIG. 2.9 – Dispersion de la chaîne linéaire à trois angles. La figure montre la dispersion de la phase ferromagnétique en (a), et la dispersion pour une combinaison différente des angles en (b). En (b), on peut observer le gap.

Phase	Minimum global
F	$0 \leq \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.119$
P3	$0.119 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.177$
CP3	$\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.177$

(2.75)

La fonction d'onde et l'énergie totale pour 3 sites de la phase F est,

$$|\Psi(\Phi)\rangle_F = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\exp\left(\frac{2i}{3}\Phi\right) |m\rangle + \exp\left(\frac{i}{3}\Phi\right) |m+1\rangle + |m+2\rangle \right), \quad (2.76)$$

$$\frac{U}{t} = 3 \left(-\frac{\sqrt{3}}{\pi} + \frac{JS^2}{t} \right). \quad (2.77)$$

L'énergie totale peut être rapidement calculée en utilisant l'équation (2.30) avec l'angle $\theta = 0$ et pour la concentration électronique de $x = \frac{1}{3}$. La stabilité de cette phase peut être comparée avec la valeur de la stabilité dans la direction (θ, θ, θ) , voir l'équation (2.32). La phase *CAF* est toujours instable à la concentration de $\frac{1}{3}$, à cause de la phase *P3* $\equiv (\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow)$. La démonstration de l'instabilité de la phase *CAF* est la même que pour le problème de la chaîne linéaire à deux angles à la concentration de $\frac{1}{2}$. La dispersion des phases *P3* et *CP3* peut être facilement calculée grâce à l'angle π qui est présent dans les deux phases. J'obtiens la dispersion à partir de l'équation (2.72) comme,

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_0(\Phi)}{t} &= 0, \text{ et} \\ \frac{\epsilon_{\pm}(\Phi)}{t} &= \pm \sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (2.78)$$

En réalité, la dispersion montre trois lignes constantes dans l'espace Φ . La fonction d'onde associée à ϵ_- est,

$$\begin{aligned} |\Psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right)}{\sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}} |m\rangle + |m+1\rangle + \right. \\ &\quad \left. \frac{\cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}{\sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}} |m+2\rangle \right). \end{aligned} \quad (2.79)$$

L'énergie totale pour trois sites peut être écrite comme,

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} &= -\sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)} + \frac{JS^2}{t} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2) - 1), \text{ ou} \\ &= -\sqrt{1 + \frac{1}{2} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2))} + \frac{JS^2}{t} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2) - 1) \end{aligned} \quad (2.80)$$

L'énergie de l'équation (2.80) présente une dégénérescence des angles θ_1 et θ_2 , puisque l'énergie dépend seulement de $\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)$. La minimisation

2.2 La chaîne linéaire

de cette énergie totale par rapport à $\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)$, nous mène à l'énergie totale et à la stabilité des phases $P3$ et $CP3$ de la table (2.75). La condition de la dégénérescence sur les angles θ_1 et θ_2 est,

$$\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2) = \frac{1}{8 \left(\frac{JS^2}{t}\right)^2} - 2. \quad (2.81)$$

Finalement, il existe une transition du premier ordre entre les phases F et $P3$, comme pour la transition entre la phase F et la phase $P2$ dans la chaîne linéaire à deux angles. La transition entre les phases $P3$ et $CP3$, est une transition de stabilité de la phase $P3$.

Les propriétés isolantes et conductrices

Les propriétés isolantes ou conductrices peuvent être analysées de façon similaire aux propriétés de la chaîne linéaire à deux angles. Par exemple, la phase F est une phase conductrice et elle ne présente pas de gap. En revanche, les phases $P3$ et $CP3$ ont des gaps aux valeurs de $\sqrt{2}$ et de $\frac{1}{4\frac{JS^2}{t}}$ respectivement, figure 2.7. Les phases $P3$ et $CP3$ sont isolantes et il y a une transition métal-isolant entre les phases F et $P3$. On peut comparer le gap pour les concentrations électroniques de $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$. On observe que le gap pour la concentration de $\frac{1}{2}$ est plus grand que celui de la concentration de $\frac{1}{3}$. Le comportement qualitatif est similaire, voir la figure 2.7. En général, le gap diminue en fonction de l'augmentation de la taille de la région polaronique.

L'ordre de charge

La phase F a une charge parfaitement distribuée sur les différents sites de la chaîne linéaire. A partir de l'équation (2.76), je trouve une charge par site égale à $n_m = n_{m+1} = n_{m+2} = \frac{1}{3}$. Par contre, il existe un ordre de charge dans les phases $P3$ et $CP3$. L'ordre de charge apparaît comme une conséquence de la compétition entre le mécanisme de Zener et l'interaction de

super-échange. L'ordre de charge est facilement obtenu à partir de la fonction $|\Psi_-\rangle$ de l'équation (2.79). L'ordre de charge est,

$$n_m = \langle m | \Psi_- \rangle \langle -\Psi | m \rangle. \quad (2.82)$$

$$n_m = \frac{\cos^2(\frac{\theta_1}{2})}{2(\cos^2(\frac{\theta_1}{2}) + \cos^2(\frac{\theta_2}{2}))}, \quad (2.83)$$

$$n_{m+1} = \frac{1}{2}, \quad (2.84)$$

$$n_{m+2} = \frac{\cos^2(\frac{\theta_2}{2})}{2(\cos^2(\frac{\theta_1}{2}) + \cos^2(\frac{\theta_2}{2}))}. \quad (2.85)$$

La phase $P3 \equiv (0, 0, \pi)$ a la distribution de charge suivante $(n_m, n_{m+1}, n_{m+2}) \rightarrow (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$. On peut y observer que la charge est concentrée au centre du polaron, au site $m + 1$. Au-delà de la phase $P3$, la valeur de l'angle entre le site m et le site $m + 1$, soit θ_1 , ou la valeur de l'angle entre le site $m + 1$ et le site $m + 2$, soit θ_2 , détermine la charge dans le site m ou $m + 2$. La charge sur le site central $m + 1$, reste toujours $\frac{1}{2}$, grâce à la symétrie du site.

Le facteur de structure de spin.

A partir du diagramme de phase de la table (2.75), je trouve le facteur de structure de spin à $q = 0$, pour une interaction de super-échange compris entre 0 et 0.119. Si j'augmente la valeur de l'interaction, je trouve la phase $P3$, laquelle présente des pics de Bragg à $q = \pm\pi$ et à $q = \pm\frac{\pi}{3}$. Au-delà de la phase $P3$, les pics du facteur de structure à $\pm\frac{\pi}{3}$ évoluent vers les corrélations AF à $q = \pm\pi$. Les pics de Bragg de la phase $P3$ peuvent être calculés à partir de la définition du facteur de structure de spin de l'équation (2.38).

2.2 La chaîne linéaire

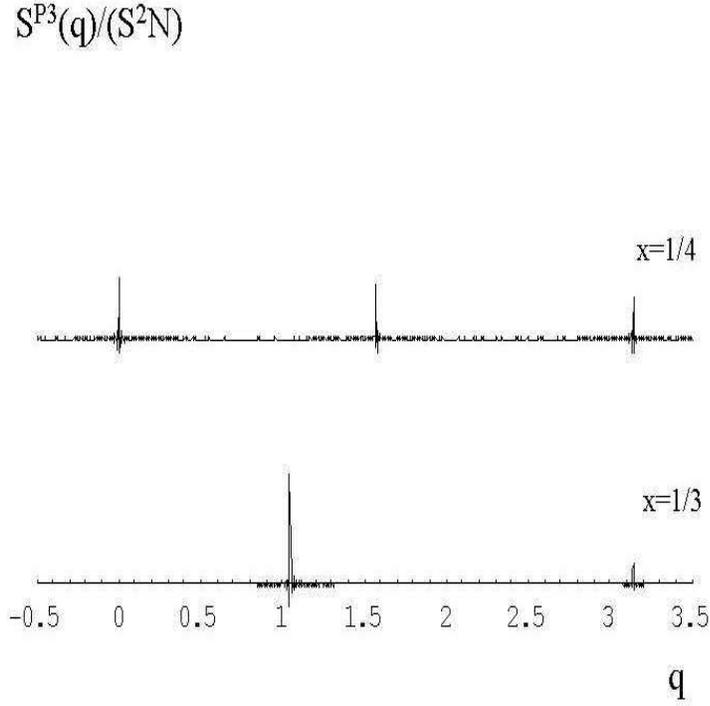


FIG. 2.10 – Le facteur de structure de spin de la phase P3 pour la concentration électronique $x = \frac{1}{3}$ et $x = \frac{1}{4}$.

Le facteur de structure par site est,

$$\begin{aligned} \frac{S^{P3}(q)}{S^2N} &= \frac{2}{3N} \left(\sum_{l=0}^g (-1)^l \cos q(3l+1) - \sum_{l=0}^g (-1)^l \cos q(3l+2) \right. \\ &\quad \left. - 3 \sum_{l=0}^g (-1)^l \cos q(3l+3) \right) \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S^{P3}(q)}{S^2N} &= \frac{4}{9} \delta_{q, \pm \frac{\pi}{3}} + \frac{1}{9} \delta_{q, \pm \pi}. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Le facteur de structure de spin de la phase P3, peut être observé sur la figure 2.10.

Le paramètre g de l'équation (2.86) est relié au nombre de sites N dans la chaîne comme $3g + 3 = \frac{N-1}{2}$.

Comparaison avec la solution quantique et d'autres solutions.

La solution quantique [23] présente qualitativement la même structure de spin que la solution classique que j'ai étudiée ici. Garcia *et al.* trouvent des corrélations ferromagnétiques dans le facteur de structure à $q = 0$. Ils identifient la phase $P3$, à partir des pics du facteur de structure à $q = \pm \frac{\pi}{3}$. Finalement, ils trouvent les corrélations AF à $q = \pm \pi$, pour une interaction grande de super-échange. Au sujet des propriétés conductrices et isolantes, ils trouvent la même structure de gap que le gap de la solution classique, voir la figure 2.7. L'ordre de charge est aussi trouvé dans la solution quantique de la phase $P3$. D'un autre côté Yunoki *et al.* [22] proposent une séparation de phase quand l'interaction de super-échange est grande $J \gtrsim 0.13$. Les propriétés conductrices, isolantes et l'ordre de charge ne sont pas étudiés de façon spécifique pour la concentration $\frac{1}{3}$ dans Yunoki *et al.* [22]. La solution de W. Koshibae *et al.* [20] n'est pas explicite.

2.2.5 La chaîne linéaire à quatre angles et plus.

Comme on a déjà étudié pour les chaînes à deux et à trois angles, l'instabilité $2k_F$ des systèmes à une dimension ouvre des gaps en fonction de la modulation des angles. Par exemple, il y a un gap à l'énergie de Fermi pour la concentration de $\frac{1}{2}$. De la même façon, on trouve un gap pour la modulation de trois angles, qui favorise l'énergie cinétique de la concentration électronique de $\frac{1}{3}$. Par la suite, je vais démontrer qu'une modulation d'angles avec une symétrie $\frac{1}{x}$, n'est pas la solution de l'état fondamental de la chaîne linéaire si l'interaction de super-échange est petite, c'est-à-dire si $\frac{JS^2}{t} \lesssim 0.11$ et si la concentration est inférieure ou égale à $x \lesssim \frac{1}{3}$. Je vais étudier la

2.2 La chaîne linéaire

chaîne linéaire à 4 et à 8 angles pour la concentration électronique de $\frac{1}{4}$, et je vais démontrer deux propriétés importantes. La première propriété est que je peux ouvrir un gap dans les deux configurations des angles précédents, grâce à l'instabilité $2k_F$. La deuxième propriété est que les structures de spin sont différentes qualitativement et quantitativement. La deuxième propriété, va m'emmener vers la solution qui est connue comme la séparation de phase et qui apporte un élément additionnel au mécanisme de solution de la chaîne linéaire.

La dispersion de la chaîne linéaire à 4 angles peut être obtenue de la même façon que j'ai obtenu la dispersion pour les chaînes à 1, à 2 ou à 3 angles. Je trouve la dispersion à partir du déterminant suivant,

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) & 0 & -t \cos\left(\frac{\theta_4}{2}\right) e^{i4ka} \\ -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) & -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) & 0 \\ 0 & -t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) & -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) \\ -t \cos\left(\frac{\theta_4}{2}\right) e^{-i4ka} & 0 & -t \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) & -\epsilon(k) \end{pmatrix} = 0. \quad (2.87)$$

La dispersion $\epsilon(k)$ est,

$$\left(\frac{\epsilon(k)}{t}\right)^4 - \alpha \left(\frac{\epsilon(k)}{t}\right)^2 + \beta = 0, \quad (2.88)$$

$$\frac{\epsilon(k)}{t} = \pm \sqrt{\frac{\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2}}. \quad (2.89)$$

Les paramètres α et β sont donnés par,

$$\alpha = \cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_3}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_4}{2}\right), \text{ et} \quad (2.90)$$

$$\begin{aligned} \beta = & \cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta_3}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta_4}{2}\right) \\ & - 2 \cos \Phi \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_4}{2}\right). \end{aligned}$$

Φ , est définie à partir de la zone de Brillouin $-\pi \leq \Phi = 4ka \leq \pi$. La dispersion est constituée par 4 bandes non couplées, voir la figure 2.11.

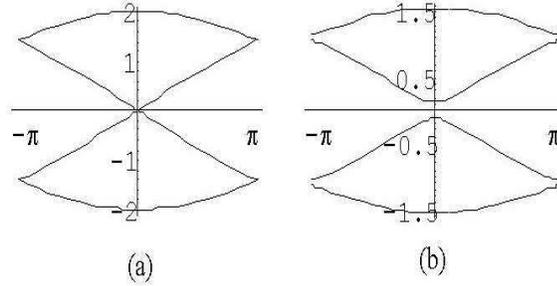


FIG. 2.11 – Dispersion de la chaîne linéaire à quatre angles. La dispersion de la phase ferromagnétique est montrée en (a), et la dispersion pour une combinaison différente des angles est montrée en (b). En (b), on peut observer le gap. La combinaison des angles en (b) est, $(\theta_1 = 1.5, \theta_2 = 1.0, \theta_3 = 1.6, \theta_4 = 1.3)$.

De la figure 2.11, j'observe l'ouverture du gap à l'énergie de Fermi pour les concentrations de $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Grâce à la symétrie électron-trou, il est nécessaire de considérer seulement les concentrations électroniques de $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$. La concentration de $\frac{1}{2}$ peut être analysée à partir de la chaîne linéaire à 4 angles. Je ne trouve aucun changement des propriétés physiques et de la structure du spin en relation à la solution que j'ai trouvé avant en utilisant la chaîne à deux angles. La seule différence est la possibilité du déplacement des phases comme conséquence d'avoir considéré plus de sites. Pour la concentration de $\frac{1}{4}$, le diagramme de phase magnétique est obtenu comme précédemment, à partir de l'énergie totale et de la minimisation numérique de cet énergie par rapport aux angles. La stabilité des phases a été aussi étudié numériquement.

2.2 La chaîne linéaire

Les résultats sont indiqués dans la table suivante,

Phase	$(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4)$	$\frac{U}{t}$ (Par site)	Minimum local
F	$(0, 0, 0, 0)$	$-\frac{2}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) + \frac{JS^2}{t}$	$0 \leq \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.112$
$P4$	$(0, 0, 0, \pi)$	$\frac{1}{2} \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right) + \frac{1}{2} \frac{JS^2}{t}$	$0.079 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.111$
$P3$	$(0, 0, \pi, \pi)$	$-\frac{\sqrt{2}}{4}$	$0.091 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.177$
$CP3$	$(Eq.(2.81), Eq.(2.81), \pi, \pi)$	$-\frac{1}{32\left(\frac{JS^2}{t}\right)} - \frac{JS^2}{t}$	$\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.177$

Phase	Minimum global
F	$0 \leq \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.091$
$P4$	$0.091 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.102$
$P3$	$0.102 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.177$
$CP3$	$\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.177$

(2.91)

Comme on peut déduire de la table précédente, il existe une transition du premier ordre entre les phases F et $P4$, pour l'interaction de super-échange de ~ 0.091 , et il y a aussi une autre transition du premier ordre entre les phases $P4$ et $P3$, pour l'interaction de 0.102 . Comme pour $P2$ et $CP2$, la transition entre les phases $P3$ et $CP3$ est une transition de stabilité de la phase $P3$. La phase $CP3$ existe grâce à l'instabilité de la phase $P3$ et à la pente positive au point AF . Je trouve un comportement systématique en fonction de la concentration. On voit apparaître des phases polaroniques chaque fois que l'on diminue la concentration électronique. Les phases polaroniques sont constituées par un électron et par la distorsion F , autour de l'électron grâce au mécanisme de double-échange. La taille, la formation et la structure des polarons dans la chaîne linéaire, sont la conséquence directe de la compétition entre les mécanismes de double et de super-échange. Il y a une autre propriété importante. Chaque fois que l'on diminue la concentration électronique, la stabilité de la phase ferromagnétique diminue. L'explication de la diminution de la stabilité de la phase F est facile, puisque on espère avoir une phase AF

pour la concentration à $x = 0$. Le mécanisme que nous emmène vers la phase AF , est l'interaction de super-échange.

La fonction d'onde et l'énergie totale par 4 sites de la phase F , peut être calculée de la matrice (2.87). Je trouve,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_F &= \frac{1}{2} \left(\exp\left(\frac{3i}{4}\Phi\right) |m\rangle + \exp\left(\frac{i}{2}\Phi\right) |m+1\rangle + \exp\left(\frac{i}{4}\Phi\right) |m+2\rangle + |m+3\rangle \right), \\ \frac{U_F}{t} &= 4 \left(-\frac{2}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) + \frac{JS^2}{t} \right). \end{aligned} \quad (2.92)$$

Le système propre de la phase $P4$ est obtenu comme,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_{P4} &= \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \left(|m\rangle + \frac{1}{2} (1+\sqrt{5}) |m+1\rangle + \frac{1}{2} (1+\sqrt{5}) |m+2\rangle + |m+3\rangle \right), \\ \frac{U_{P4}}{t} &= 4 \left(-\frac{1}{8} (1+\sqrt{5}) + \frac{1}{2} \frac{JS^2}{t} \right). \end{aligned} \quad (2.93)$$

Afin de compléter la solution, je trouve pour la phase $CP3$,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_{CP3} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right)}{\sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}} |m\rangle + |m+1\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}{\sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)}} |m+2\rangle \right), \\ \frac{U_{CP3}}{t} &= -\sqrt{\cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)} + \\ &\quad + \frac{JS^2}{t} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2) - 2). \end{aligned} \quad (2.94)$$

La fonction d'onde de la phase $CP3$, pour la concentration électronique de $\frac{1}{4}$, correspond exactement à la fonction d'onde de la phase $CP3$, pour la concentration de $\frac{1}{3}$. On peut y observer que l'occupation électronique au site $m+3$ est zéro à cause des deux angles π . Les angles π autour du site $m+3$ font zéro l'énergie cinétique de l'électron. La seule différence entre les

2.2 La chaîne linéaire

deux concentrations électroniques, est l'angle additionnel π . L'angle π , va déplacer l'énergie totale par $-\frac{JS^2}{t}$. L'énergie totale de la phase $CP3$, pour la concentration électronique de $\frac{1}{4}$, peut être écrite en fonction de l'énergie à la concentration de $\frac{1}{3}$ comme,

$$\frac{U_{CP3}}{t} \left(x \rightarrow \frac{1}{4} \right) = \frac{U_{CP3}}{t} \left(x \rightarrow \frac{1}{3} \right) - \frac{JS^2}{t}. \quad (2.95)$$

L'énergie totale par site de la phase $CP3$, peut être rapidement généralisée pour une concentration électronique x , je trouve [26],

$$\frac{U_{CP3}}{t} = -\frac{x}{8 \left(\frac{JS^2}{t} \right)} - \frac{JS^2}{t}; \quad \frac{JS^2}{t} > \frac{1}{4\sqrt{2}}. \quad (2.96)$$

Cette énergie correspond à l'énergie des tables (2.75) et (2.91).

Les propriétés isolantes et conductrices

J'obtiens le gap à partir de la dispersion de l'équation (2.89). La dispersion montre qu'il n'y a pas de gap pour les phases F et CAF . Je trouve une transition métal-isolant entre les phases F et $P4$, grâce au gap qui apparaît pour la phase $P4$. De la même façon que pour le problème à trois angles, je trouve un gap pour les phases $P3$ et $CP3$.

L'ordre de charge

La distribution de charge de la phase F , peut être rapidement calculée de la fonction d'onde. La charge est parfaitement distribuée entre tous les sites du réseau. La distribution de charge est $n_m = n_{m+1} = n_{m+2} = n_{m+3} = \frac{1}{4}$. Par contre, je trouve un ordre de charge dans la phase $P4$. L'ordre de charge peut être obtenu à partir de la fonction d'onde de la phase $P4$. Je trouve la charge sur les sites comme, $n_m = n_{m+3} = \frac{1}{5+\sqrt{5}} \sim 0.14$ et $n_{m+1} = n_{m+2} = \frac{3+\sqrt{5}}{2(5+\sqrt{5})} \sim 0.36$. Les phases $P3$ et $CP3$, présentent aussi un ordre de charge. La distribution de charge est la même que celle pour les phases $P3$ et $CP3$,

pour la concentration de $\frac{1}{3}$. Voir l'ordre de charge de la chaîne linéaire à trois angles.

Le facteur de structure de spin

Le facteur de structure de spin peut être calculé comme aux chaînes à un, deux ou trois angles. La phase F , donne un pic de Bragg à $q = 0$. Je trouve des pics de Bragg à $q \propto \frac{\pi}{4}$ et $q \propto \frac{3\pi}{4}$ pour la phase $P4$. Les positions des pics du facteur de structure de la phase $P4$, sont en accord avec une symétrie 8 du spin. Je trouve le facteur de la phase $P4$ à partir de l'équation suivante,

$$\begin{aligned} \frac{S^{P4}(q)}{NS^2} &= \frac{1}{N} \left(-2 \sum_{l=0}^g (-1)^l \cos(4l+4)q - \sum_{l=0}^g (-1)^l \cos(4l+3)q + \right. \\ &\quad \left. \sum_{l=0}^g (-1)^l \cos(4l+1)q \right); \quad N = 8g + 8 + 1. \end{aligned} \quad (2.97)$$

Le facteur de structure de la phase $P3$ est, voir la figure 2.10.

$$\begin{aligned} \frac{S^{P3}(q)}{NS^2} &= \frac{2 \sin(2g)q \cos(2(1+g)q)}{N \sin(2q)}; \quad 8g + 1 = N. \quad (2.98) \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S^{P3}(q)}{NS^2} &= \frac{1}{4} (\delta_{q,0} + \delta_{q,\pm\frac{\pi}{2}} + \delta_{q,\pm\pi}). \end{aligned}$$

Cette phase présente 3 pics de Bragg à $q = 0$, à $q = \pm\pi$ et à $q = \pm\frac{\pi}{2}$. Le pic à $q = \pm\frac{\pi}{2}$ est en accord avec une symétrie 4 au spin. Il y a une différence importante entre la phase $P3 \equiv (\cdots \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow \cdots)$ de la concentration électronique $\frac{1}{3}$ et entre la phase $P3 \equiv (\cdots \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow \cdots)$ pour la concentration de $\frac{1}{4}$. La dernière phase présente des corrélations F .

2.2 La chaîne linéaire

2.2.6 La chaîne à 8 angles et la séparation de phase

A partir des problèmes précédents, il est facile de démontrer que le déterminant pour une chaîne à N angles est,

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) & & & -t \cos\left(\frac{\theta_N}{2}\right) \times \exp(iNka) \\ -t \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) & -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_2}{2}\right) & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -t \cos\left(\frac{\theta_{N-2}}{2}\right) & -\epsilon(k) & -t \cos\left(\frac{\theta_{N-1}}{2}\right) \\ -t \cos\left(\frac{\theta_N}{2}\right) \times \exp(-iNka) & & & -t \cos\left(\frac{\theta_{N-1}}{2}\right) & -\epsilon(k) \end{pmatrix} = 0. \quad (2.99)$$

Le déterminant de l'équation (2.99), peut être trouvé dans la référence [20]. Le diagramme de phase magnétique général pour les concentrations électroniques de $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$, ...etc., à partir des chaînes à 5, 6, ...etc. angles, est représenté sur la figure 2.12.

Sur la figure 2.12, on peut observer la diminution de l'espace phase de la phase F . Le comportement polaronique continue comme pour la concentration électronique de $\frac{1}{4}$. J'observe que les phases polaroniques reculent en fonction de la concentration. La raison est simple, puisque on espère avoir une phase AF à $x \simeq 0$.

Afin de tester la solution de la chaîne linéaire à quatre angles pour la concentration de $\frac{1}{4}$, je vais utiliser la chaîne linéaire à 8 angles. La chaîne linéaire à huit angles présente des gaps à l'énergie de Fermi pour les concentrations de $\frac{1}{8}$, $\frac{2}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{4}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{6}{8}$ et $\frac{7}{8}$. La chaîne linéaire à 8 angles, ouvre deux gaps pour la concentration de $\frac{1}{4}$. La différence importante par rapport à la chaîne linéaire à 4 angles est qu'il y a seulement un gap pour la concentration de $\frac{1}{4}$ dans la chaîne à 4 angles. Le déterminant de la matrice (2.99) pour la chaîne à 8 angles, va apporter 8 bandes non couplées de l'énergie en fonction du

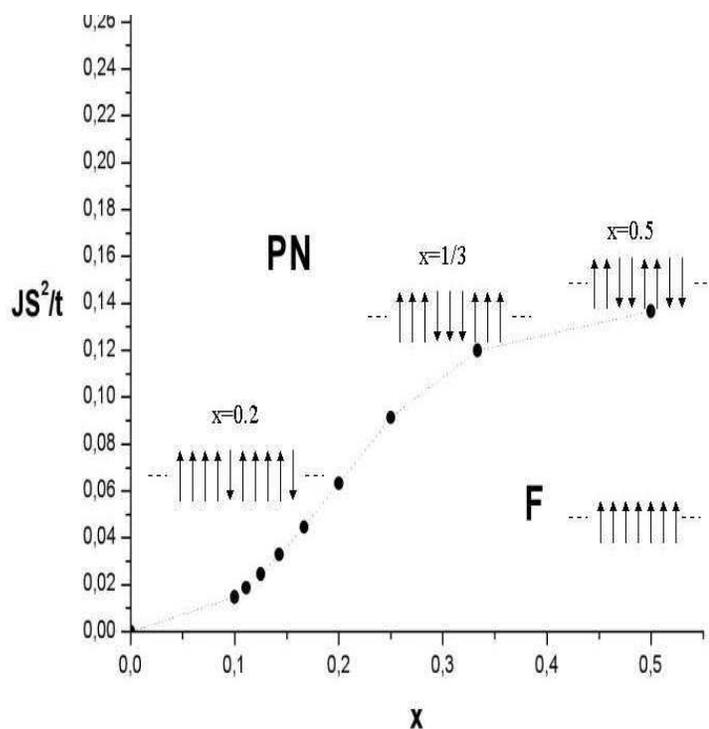


FIG. 2.12 – Diagramme de phase magnétique de la chaîne linéaire. La modulation du hopping est donnée en fonction de la concentration comme $1/x$.

vector du réseau réciproque Φ . La première zone de Brillouin est donnée par la condition $-\pi \leq \Phi = 8ka \leq \pi$. L'énergie totale pour la concentration de $\frac{1}{4}$, peut être calculée à partir des deux bandes inférieures de l'énergie. Soient les bandes $\epsilon_1(\Phi)$ et $\epsilon_2(\Phi)$. L'énergie totale par 8 sites à $x = \frac{1}{4}$ est,

$$\frac{U}{t} = \frac{1}{2\pi} \left(\int_{-\pi}^{\pi} d\Phi \epsilon_1(\Phi) + \int_{-\pi}^{\pi} d\Phi \epsilon_2(\Phi) \right) + \frac{JS^2}{t} \left(\sum_{i=1}^8 \cos(\theta_i) \right). \quad (2.100)$$

L'énergie totale de l'équation précédente considère deux électrons. Comme d'habitude, la minimisation de cet énergie par rapport aux angles va donner le diagramme de phase magnétique et les propriétés physiques de la chaîne à

2.2 La chaîne linéaire

huit angles. Je trouve le diagramme de phase suivant,

<i>Phase</i>	$(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8)$	Minimum local	Minimum global
<i>F</i>	$(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$	$0 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.109$	$0 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.085$
<i>P7</i>	$(0, 0, 0, 0, 0, 0, \pi, \pi)$	$0.056 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.116$	$0.085 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.106$
<i>P6</i>	$(0, 0, 0, 0, 0, \pi, \pi, \pi)$	$0.087 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.109$	$0.106 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.109$
	$(0, 0, \theta_3, 0, 0, \pi, \pi, \pi)$	$0.109 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.111$	$0.109 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.111$
<i>P3</i>	$(0, 0, \pi, 0, 0, \pi, \pi, \pi)$	$0.110 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.177$	$0.111 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.177$
<i>CP3</i>	$(\theta_1, \theta_2, \pi, \theta_3, \theta_4, \pi, \pi, \pi)$	$\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.177$	$\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.177.$

(2.101)

Le diagramme de phase magnétique de la table (2.101) est un résultat important de la chaîne linéaire!!!. On y observe que la phase *P4* n'apparaît pas. Par contre, ils apparaissent deux phases *P7* et *P6* avec une distortion *F* plus grande, et avec deux électrons dedans. La différence qualitative est imminente par rapport à la solution de la chaîne à quatre angles. D'un autre côté, on voit néanmoins, que les phases *P3* et *CP3* restent. On peut y observer que la phase *P3*, présente un électron dans chaque distorsion *F* qui est constituée par 3 spins alignés de façon ferromagnétique. Il existe deux phases qui sont conséquence de l'instabilité des phases *P6* et *P3*. Ces phases peuvent être observées dans la table (2.101). La différence quantitative entre les phases *P7* et *P4*, peut être analysée à partir de l'énergie totale des phases. Je trouve les énergies par site comme,

$$\frac{U_{P7}}{t} = -0.407747 + \frac{1}{2} \frac{JS^2}{t} \cdots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow \cdots, \text{ et} \quad (2.102)$$

$$\frac{U_{P4}}{t} = -0.404508 + \frac{1}{2} \frac{JS^2}{t} \cdots \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow \cdots. \quad (2.103)$$

Clairement, j'observe que $\frac{U_{P7}}{t} < \frac{U_{P4}}{t}$. Le résultat précédent démontre que l'état fondamental n'est pas obtenu pour une modulation du hopping correspondant à la période de $\frac{1}{x}$, c'est-à-dire la solution qui a été proposée par Koshibae *et al.* [20]. La solution doit être obtenue à partir d'une modulation du hopping avec un nombre infini d'angles. Le mécanisme de solution

est donné plutôt pour l'instabilité $2k_F$, plus la compétition totale entre le mécanisme de double et le mécanisme de super-échange. C'est-à-dire, on obtient une contribution totale du mécanisme de double et super-échange si on considère tous les électrons dans la chaîne. Par exemple, à partir des résultats antérieurs, j'observe que si on considère seulement une modulation du hopping avec la période de $\frac{1}{x}$, on est obligé à travailler avec un électron par période. L'arrangement maximum des spins ferro (après de la phase F) sera l'arrangement avec une période donnée par $\frac{1}{x}$. Par contre, si on élargit la période, on permet d'introduire plus électrons, et par conséquence, on obtient une phase plus ferromagnétique dûe au mécanisme de Zener. On peut étudier la contribution de l'électron additionnel dans la phase $P7$, en utilisant le facteur de structure de spin. La phase $P4$, a des pics de Bragg à $q = \frac{\pi}{4}$ et à $q = \frac{3}{4}\pi$. Les pics sont en accord avec une symétrie 8 du spin (voir le facteur de structure de spin de la chaîne à 4 angles). En revanche, la phase $P7$, voir la figure 2.13, a un pic de grande intensité à $q = 0$, et des autres pics avec petite intensité à $q = \frac{\pi}{4}$, à $q = \frac{3}{4}\pi$ et à $q = \frac{\pi}{2}$.

La phase $P7$ présente les corrélations F à $q = 0$, et elle montre très peu les corrélations AF à $q = \pi$. On peut en déduire que la présence de l'électron de plus que j'ai considéré dans le système, est la raison de la différence entre les phases $P7$ et $P4$. Cet électron est le responsable du pic F au facteur de structure à $q = 0$.

Afin de démontrer que la phase $P7$ n'est pas, non plus l'état fondamental de la chaîne linéaire, j'ai calculé l'énergie totale de par exemple la phase $P13$. L'énergie par site est $\frac{U_{P13}}{t} = -0.410152 + \frac{1}{2}\frac{JS^2}{t}$. Clairement $\frac{U_{P13}}{t} < \frac{U_{P7}}{t}$. On peut observer à partir des résultats antérieurs que chaque fois que j'augmente le nombre d'angles dans la chaîne, et par conséquence le nombre d'électrons, la phase présente une région ferromagnétique plus et plus grande grâce au mécanisme de double-échange. Si je regarde la solution à l'infini pour une interaction de super-échange petite, je devrais de voir un région

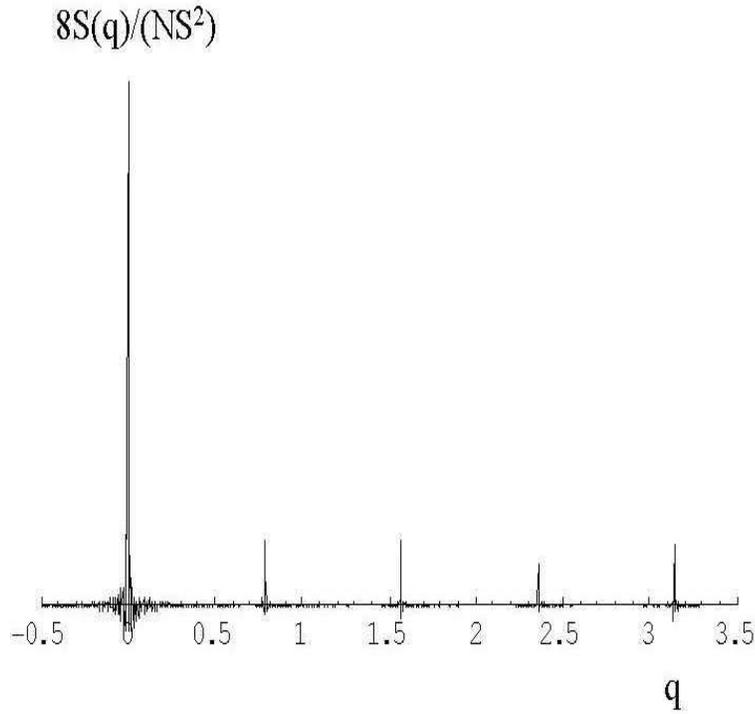


FIG. 2.13 – Le facteur de structure de spin à 8 sites de la phase $P7$. Je montre les pics de Bragg à $q = 0$, $q = \frac{\pi}{4}$, $q = \frac{\pi}{2}$, $q = \frac{3\pi}{4}$ et $q = \pi$. Les corrélations F dominent le facteur de structure.

ferromagnétique où tous les électrons se trouvent dedans, et une région antiferro où il n'y a pas d'électrons. Cette distribution magnétique est connue comme la séparation de phase ferro-antiferromagnétique. La séparation de phase $F - AF$, peut être observée sur la figure 2.14.

L'énergie totale en fonction de la taille du système (en fonction du nombre d'angles au système), peut être observée dans les figures 2.15 et 2.16 pour la concentration de $x = \frac{1}{3}$, et de $x = \frac{1}{10}$ respectivement.

Sur les figures 2.15 et 2.16, on observe que l'énergie et la taille de la région F , va vers l'énergie de la séparation de phase $F - AF$ quand le nombre d'angles

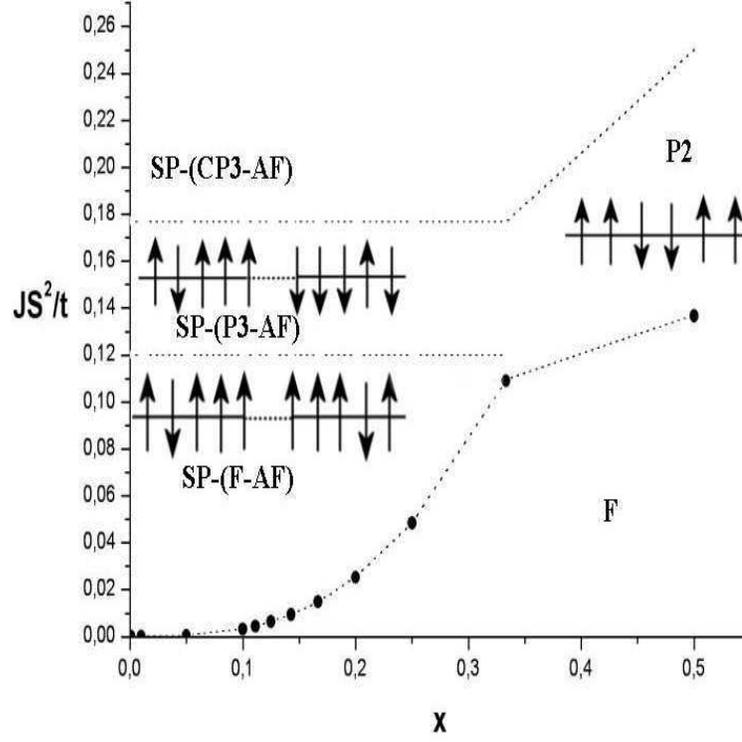


FIG. 2.14 – Diagramme de phase magnétique de la chaîne linéaire en fonction de la concentration électronique et de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$. Le diagramme montre la séparation de phase SP en général.

(N sites dans la période) va vers l'infini et que l'interaction de super-échange est petite $\frac{JS^2}{t} \lesssim 0.11$. Cette condition et l'interprétation de la séparation de phase F - AF , , sont en accord avec le modèle polaronique de la référence [25]. Dans cette référence, le modèle de Kondo ferromagnétique est étudié en utilisant des spins classiques via des simulations Monte Carlo. Ensuite, je vais obtenir l'énergie totale de la séparation de phase $F - AF$. L'énergie par N sites est [26],

$$\frac{U_{SP}}{t} = 2 \cos \left(\frac{1 + 2M - xN}{2(1 + M)} \right) \pi \frac{\sin(\frac{\pi x N}{2(1+M)})}{\sin(\frac{\pi}{2(1+M)})} + \frac{JS^2}{t} (2M - 2 - N), \quad (2.104)$$

2.2 La chaîne linéaire

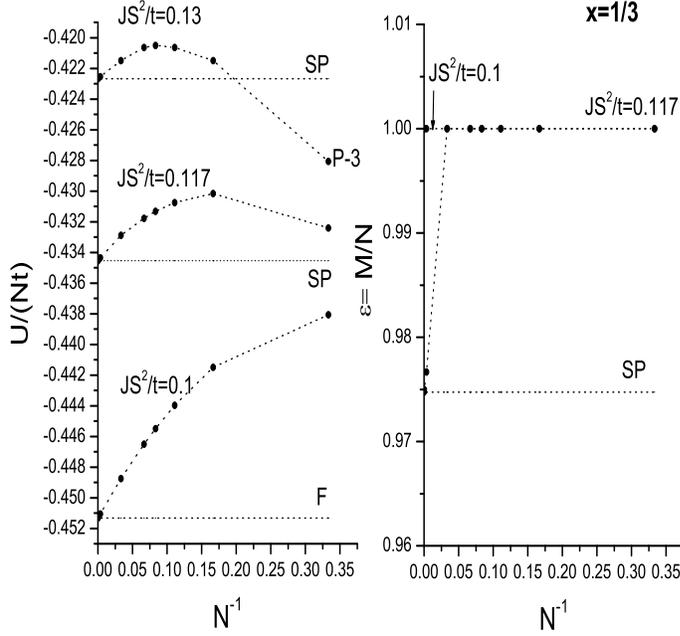


FIG. 2.15 – Energie totale et la taille du polaron en fonction du nombre des sites dans la maille pour différents valeurs de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$. La figure montre la solution de la séparation de phase *SP*, à la limite de maille infinie, c'est-à-dire $N \rightarrow \infty$. La concentration électronique est de $x = \frac{1}{3}$.

M , de l'équation (2.104), représente la taille de la région *F*, ou la taille du polaron. La taille du polaron est le nombre des spins alignés de façon ferromagnétique. Puisque $M, N \gg 1$, je vais simplifier l'énergie précédente comme,

$$\frac{U_{SP}}{Nt} = -\frac{2}{\pi} \in \sin\left(\frac{x\pi}{\in}\right) + \frac{JS^2}{t} (2 \in -1), \quad 0 \leq \in \leq 1. \quad (2.105)$$

\in est égal à $\frac{M}{N}$. \in , représente la taille du polaron par rapport au nombre des sites au système. Par exemple $\in = 1$, symbolise la phase ferromagnétique.

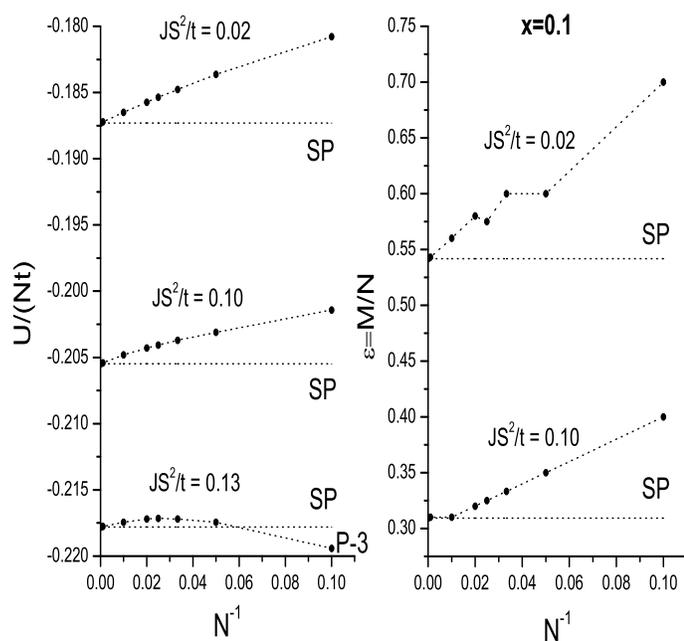


FIG. 2.16 – Energie totale et la taille du polaron en fonction du nombre des sites dans la maille pour différents valeurs de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$. La figure montre la solution de la séparation de phase SP , à la limite de maille infinie, c'est-à-dire $N \rightarrow \infty$. La concentration électronique est de $x = \frac{1}{10}$.

L'énergie F est simplement $\frac{U_{SP}}{Nt} = -\frac{2}{\pi} \sin(x\pi) + \frac{JS^2}{t}$. Cette énergie peut être comparée avec l'équation (2.30) à $\theta = 0$, de la solution de la chaîne linéaire à un angle. L'énergie de la phase AF est donnée par la condition $\epsilon \rightarrow 0$ ou $M \ll N$. L'énergie est $-\frac{JS^2}{t}$. L'énergie totale de l'équation (2.105) doit être minimisée par rapport à la taille du polaron ϵ . Le minimum global de

2.2 La chaîne linéaire

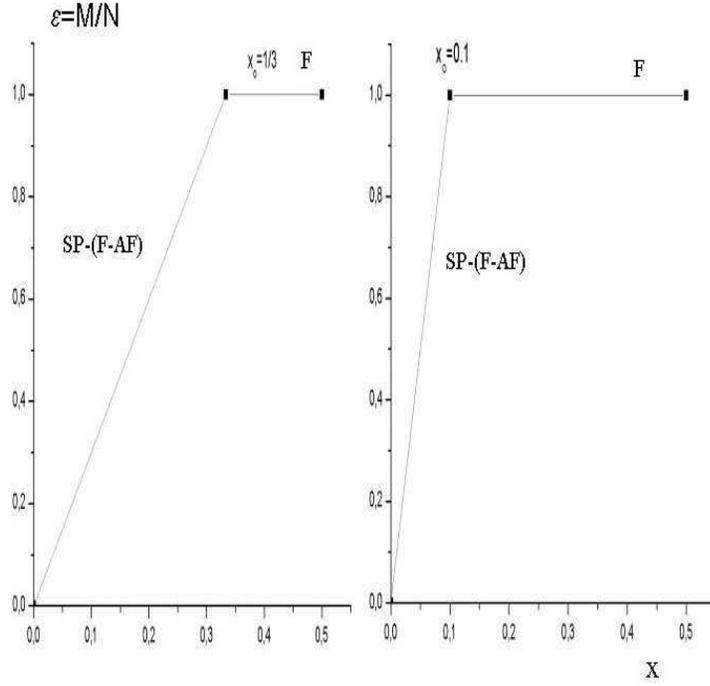


FIG. 2.17 – La figure montre la taille du polaron ϵ en fonction de la concentration électronique pour deux valeurs de la concentration x_o . Soient $x_o = \frac{1}{3}$ et $\frac{1}{10}$, les valeurs de la concentration.

l'énergie (2.105) par rapport à la taille du polaron est bien donné par [26],

$$\frac{U}{Nt} = \begin{cases} -2x \cos(x_o\pi) - \frac{JS^2}{t} \text{ et} \\ x_o \cos(x_o\pi) - \frac{1}{\pi} \sin(x_o\pi) + \frac{JS^2}{t} = 0 \text{ pour } x \leq x_o, \\ -\frac{2}{\pi} \sin(x\pi) + \frac{JS^2}{t} \text{ pour } x \geq x_o. \end{cases} \quad (2.106)$$

Je trouve la taille du polaron à partir du minimum global de l'énergie de l'équation (2.105) comme [26], voir la figure 2.17,

$$\epsilon = \frac{x}{x_o}. \quad (2.107)$$

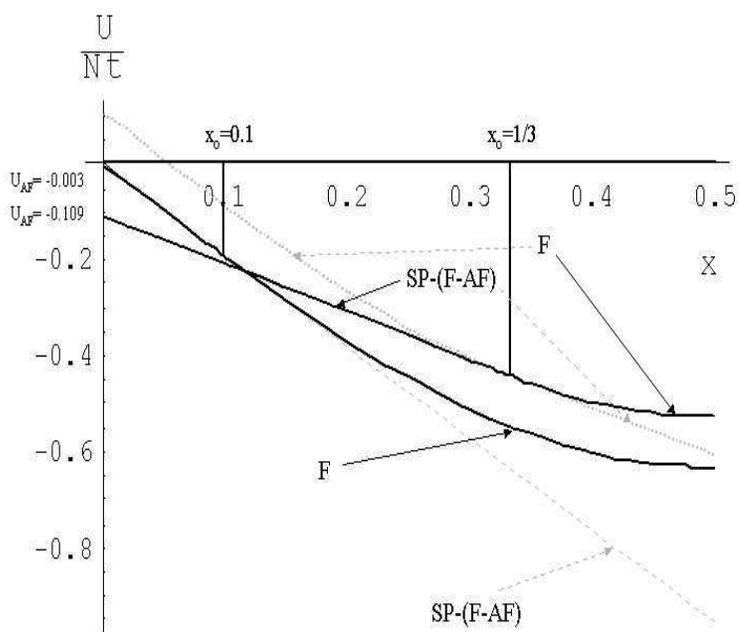


FIG. 2.18 – La figure montre l'énergie totale de la séparation de phase en fonction de la concentration électronique

L'énergie de la séparation de phase $F - AF$ correspond à une ligne tangente qui touche la courbe F au point x_0 , et qu'elle se dirige vers le point antiferromagnétique à $x = 0$, voir la figure 2.18

Si l'interaction de super-échange est petite $\frac{JS^2}{t} \lesssim 0.11$, on peut observer le comportement de la solution de la chaîne linéaire en fonction de la concentration et de l'interaction de super-échange. La solution montre le mécanisme de double-échange, pour $\frac{JS^2}{t} = 0$, voir la figure 2.14. La chaîne est ferromagnétique, conductrice et elle ne présente pas d'ordre de charge pour $0 < x \leq \frac{1}{2}$. Les pics du facteur de structure de spin se trouvent à $q = 0$. Si j'augmente l'interaction de super-échange à $\frac{JS^2}{t} = 0.05$, le comportement

2.2 La chaîne linéaire

de la chaîne linéaire change à cause de la compétition entre les mécanismes de double et de super-échange. Si la concentration est grande, par exemple de $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$. La chaîne linéaire présente une phase ferromagnétique grâce aux électrons de conduction. Par contre si la concentration est petite $x < \frac{1}{3}$, la chaîne se sépare en deux régions. Une région ferromagnétique où tous les électrons se trouvent dedans, et une autre région antiferromagnétique où il n'y a pas d'électrons. La chaîne montre une séparation de phase $F - AF$. La taille de la région F , est donnée par l'équation (2.107). Si la concentration est petite $x \ll 1$, la taille de la région ferromagnétique est aussi petite $\ll 1$, par rapport à la région AF . Si la concentration électronique est exactement zéro, le système montre une phase antiferromagnétique grâce au mécanisme de super-échange, et la chaîne montre un pic au facteur de structure à $q = \pi$. A partir des résultats de la chaîne à 8 angles, j'espère voir des pics de grande intensité à $q = 0$ ou à $q = \pi$ pour la séparation de phase, chaque fois que je m'approche des solutions avec $\epsilon \rightarrow 1$ ou avec $\epsilon \rightarrow 0$ respectivement. Au sujet de l'ordre de charge, il existe une distribution de charge non uniforme dans le polaron grâce à la taille finie du polaron.

Si $x \leq x_o$, et $\frac{JS^2}{t} \lesssim 0.11$, l'équation (2.106), indique que l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t}$, n'est pas fonction de la concentration x . Ceci implique que $\frac{\partial \frac{JS^2}{t}}{\partial x} = 0$, ou que le système présente une compressibilité infinie. La région de la séparation de phase F-AF, est une région de transition de phase entre la phase F et la phase AF, via la concentration électronique pour l'interaction de super-échange constante. Cette transition de phase est équivalente à la transition de phase entre un liquid et un gaz, et elle est intrinsèque au modèle de double et de super-échange.

D'un autre côté, si je laisse la concentration constante à $x = 0.1$, la chaîne présente une phase F , pour une interaction de super-échange très petite de $\frac{JS^2}{t} < 0.005$. Si j'augmente l'interaction, la taille du polaron aussi diminue d'après l'équation (2.107). Il existe un problème avec la solution de la

séparation de phase $F - AF$, puisque si je laisse la concentration constante et je commence à augmenter l'interaction de super-échange, la taille du polaron diminue et je ne trouve jamais la phase AF à cause du principe de Pauli. La taille du polaron doit être plus grande ou égale au nombre d'électrons qu'il y a dans le polaron. Afin de ranger le problème, je propose basé sur l'étude de la chaîne linéaire que la région ferromagnétique se brise aux régions polaroniques à trois sites alignées F , où il y a seulement un électron dedans. Les régions à trois sites F sont alignées de façon AF entre elles. Je propose de cette façon, une cristallisation des électrons pour une interaction grande de super-échange $\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.11$. Cette phase est aussi une séparation de phase entre phases polaroniques $P3$ ou $CP3$, et la phase AF , voir la figure 2.14. L'énergie de la séparation de phase entre les phases polaroniques à trois sites et un électron dedans et la phase AF , est dégénérée avec la solution que l'on obtient en proposant une modulation des angles avec une symétrie $\frac{1}{x}$. L'énergie totale par site de cette séparation de phase est [26],

$$\frac{U}{Nt} = \left(-\sqrt{2} + 4\frac{JS^2}{t} \right) x - \frac{JS^2}{t}. \quad (2.108)$$

Si on augmente l'interaction de super-échange, la phase $P3$ devient instable et il apparaît une phase non triviale, la phase $CP3$ à deux angles. La phase $CP3$, a une dégénérescence analytique, et elle peut être la responsable du comportement du verre de Wigner. A partir de l'énergie de l'équation (2.104), c'est facile de démontrer qu'une phase polaronique de plus de 4 spins alignés de façon F et un électron dedans, est toujours instable indépendamment de l'interaction de super-échange. Afin d'avoir une compatibilité entre les deux solutions de séparation de phase, je vais calculer la taille minimale de la région F , compatible avec la région $P3$. La taille de la région F dans la séparation de phase $F - AF$ est M , cette région doit être égal a la région équivalente $P3$ de la phase $P3 - AF$. La région $P3$ en fonction de la concentration est simplement, $3xN$. La compatibilité est donnée par l'égalité entre les deux

2.2 La chaîne linéaire

régions comme, $M = 3xN$ ou $\epsilon = 3x$. De l'équation (2.107), je trouve que la valeur de x_o est égal à $\frac{1}{3}$. La valeur minimale de la région F compatible avec la région $P3$, est obtenue pour la valeur de super-échange de $\frac{JS^2}{t} \simeq 0.11$. La valeur précédente est la limite structurelle de la région F compatible avec la région $P3$. Par exemple, pour la concentration électronique de $\frac{1}{3}$, la "séparation de phase $P3 - AF$ " correspond exactement à la phase $P3$ pure, et il n'y a pas de séparation de phase $F - AF$, compatible en structure avec la phase $P3$ pure. Néanmoins, je peux démontrer que pour l'interaction de super-échange qui est comprise dans la région de $0.11 \lesssim \frac{JS^2}{t} \lesssim 0.12$, la séparation de phase $F - AF$, a une énergie plus petite que la phase F et que la phase $P3$.

Comparaison avec d'autres solutions

Il existe une solution pour des spins quantiques t_{2g} , avec $S = \frac{3}{2}$. Pour trouver la solution quantique, le modèle de Kondo ferromagnétique a été utilisé avec une interaction de super-échange et une interaction de Hubbard [19]. La solution quantique montre un accord qualitatif remarquable avec la solution que j'ai trouvée ici, et la solution de la référence [25]. La solution quantique trouve la séparation de phase et la solution polaronique avec la taille du polaron de trois sites et un électron dedans. Le problème de la solution quantique est la taille finie de la chaîne linéaire de 24 sites [19]. Dans la référence [25], ils trouvent que la bonne interprétation de la solution pour $\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.11$, est donnée uniquement par la solution polaronique. Je trouve que cette solution est dégénérée à la solution d'une séparation de phase entre une phase complètement polaronique $P3$ et la phase AF . Ceci implique que le modèle de Kondo ferromagnétique dans l'approximation de Zener, peut considérer des transitions de phase entre des phases F ou $P3$ et la phase AF , via la concentration x . Il y a d'autres solutions pour les spins localisés quantiques pour le problème de Kondo ferromagnétique [12]

et [18]. Le modèle de Kondo ferromagnétique est défini par la valeur finie de l'interaction de Hund J_H , et par l'interaction de super-échange égale à zéro. La solution montre une région de séparation de phase pour des valeurs grandes de la concentration électronique $x > \frac{1}{2}$. Il existe une solution pour un ou deux électrons, en utilisant le modèle de Kondo ferromagnétique, plus une interaction de super-échange entre les spins quantiques des ions localisés [27]. La solution montre des distortions polaroniques compatibles avec la séparation de phase. La solution de Yunoki *et al.*, [22], montre un diagramme de phase magnétique compatible avec la solution du diagramme de phase de la figure 2.14. Malheureusement, les phases magnétiques présentent des différences qualitatives. Par exemple pour la concentration de $\frac{1}{2}$, ils proposent une phase spirale au lieu de la phase $P2$. Pour la concentration de $\frac{1}{3}$, ils proposent une séparation de phase à la place de la phase $P3$, laquelle n'est pas une séparation de phase. L'interprétation de la séparation de phase $F - AF$ correspond très bien à la solution que j'ai trouvée ici. Par contre, ils trouvent la séparation de phase $F - AF$ pour des valeurs grandes de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t} > 0.12$. La solution de Koshibae *et al.* [20] n'est pas la solution de l'état fondamental de la chaîne linéaire pour $x < \frac{1}{2}$. Le mécanisme de Koshibae est partiellement incorrect.

Comparaison avec l'expérience

Le système $CaMnO_3$ ($x = 0$), présente un comportement antiferromagnétique à basse température [28]. La solution de la chaîne linéaire pour la concentration électronique de $x = 0$, indique que le mécanisme responsable du comportement AF est l'interaction de super-échange. Si la concentration électronique augmente le mécanisme de Zener prédit un comportement F, comme cela a été trouvé dans les manganites. La solution polaronique pour $\frac{JS^2}{t} \gtrsim 0.11$, peut être responsable du comportement activé de la résistivité électrique en fonction de la température dans les manganites près de la transition métal-

2.2 La chaîne linéaire

isolant. La solution de la séparation de phase F-AF, peut être liée à la co-existence de fortes corrélations F avec des corrélations antiferromagnétiques des pics de diffraction de neutrons [22] et [29].

Conclusion

L'étude précédente montre le diagramme de phase magnétique, la stabilité des phases magnétiques, les propriétés conductrices et isolantes, l'ordre de charge et le facteur de structure de spin de la chaîne linéaire en fonction de la concentration électronique et de l'interaction de super-échange. Le mécanisme de solution est basé sur l'instabilité $2k_F$ des systèmes à une dimension plus la compétition totale entre les interactions de double et de super-échange. La solution est trouvée à partir d'une modulation du hopping avec un nombre infini d'angles. Le diagramme de phase magnétique montre la séparation de phase comme la seule solution à basse concentration électronique, $x \lesssim \frac{1}{3}$. La séparation de phase implique une transition de phase F-AF, laquelle est intrinsèque au modèle de double et de super-échange. Pour une concentration électronique grande, j'observe des phases qui ne correspondent pas à une séparation de phase, les phases P2 et P3. Je trouve aussi, deux types de séparation de phase, la SP- ($F - AF$), qui présente deux régions magnétiques et de charge bien définies. La région F laquelle a tous les électrons dedans, et tous les spins polarisés dans la même direction et la région AF qui n'a pas d'électrons. Le second type de séparation de phase est la SP- ($P3 - AF$). Cette phase est constituée par une région $P3$ et une région AF . La séparation de phase $P3 - AF$ est une cristallisation d'électrons.

Ces résultats permettent de clarifier la solution de la chaîne linéaire.

Chapitre 3

Le système Ludwigite

$Fe_3O_2BO_3$ et les échelles de spin

3.1 Introduction

Le système Ludwigite homométallique à base de fer, $Fe_3O_2BO_3$, est un système complexe qui présente des propriétés physiques très intéressantes. Par exemple, ce système présente une transition structurale à la température de 283 K, à laquelle sont directement liés l'ordre de charge et les propriétés de transport du système [30], [31]. L'ordre de charge et la transition structurale sont une conséquence des interactions magnétiques et ils sont aussi une conséquence de la basse dimensionalité des structures où l'ordre de charge apparaît [32], [33] et [34]. Les propriétés de transport présentent un comportement inhabituel autour de la température de transition structurale à 283 K. La résistivité est activée thermiquement avec deux énergies caractéristiques au-dessous et au-dessus de la température de transition structurale, 60 K et 1300 K respectivement [35]. Les mesures magnétiques montrent trois transitions magnétiques. La première apparaît à 112 K, et elle présente une combinaison des spins entre un état paramagnétique et un état antiferromagnétique

[36], [37]. La deuxième transition présente un faible ferromagnétisme et elle apparaît à 74 K. La troisième transition à 50 K montre un comportement anti-ferromagnétique réentrant [37]. Les données de chaleur spécifique en fonction de la température montrent aussi un comportement inhabituel. Par exemple, à basse température $T < 60 K$, le comportement est lié aux magnons anti-ferromagnétiques, et à haute température $T > 112K$, le comportement est attribué à un verre de Wigner [38].

La formule générale des systèmes Ludwigite peut être écrite comme



M et M' , sont des métaux de transition. M est un ion divalent et M' est un ion trivalent. Par la suite, je me suis intéressé au système Ludwigite homométallique à base de fer, c'est-à-dire au système $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2BO_3$. La structure est constituée principalement par l'union d'octaèdres FeO_6 à trois dimensions.

Les figures 3.1 et 3.2, montrent l'arrangement des octaèdres dans le plan a-b. Les figures montrent la projection des octaèdres sur le plan a-b.

Sur les deux figures, on peut observer la formation de structures zigzag dans le plan a-b. Les figures montrent les 4 sites de fer (1-4) non équivalents. Je vais utiliser la notation des sites fer qui a été prise par R. B. Guimaraes *et al.* [35].

Les études des interactions magnétiques [32], et de la spectroscopie Mössbauer [37], indiquent que le comportement magnétique et la distribution de charge du système Ludwigite peuvent être analysés en première approximation par deux sous-réseaux indépendants.

Le premier sous-réseau, (voir les figures 3.2 et 3.3), est constitué par des octaèdres de fer 3-2-3, lesquels partagent leurs arêtes comme l'indique la figure 3.3. Les points noirs de la figure 3.2, sont occupés par les ions B . Les ions de bore, ne participent ni au comportement magnétique ni à la

3.1 Introduction

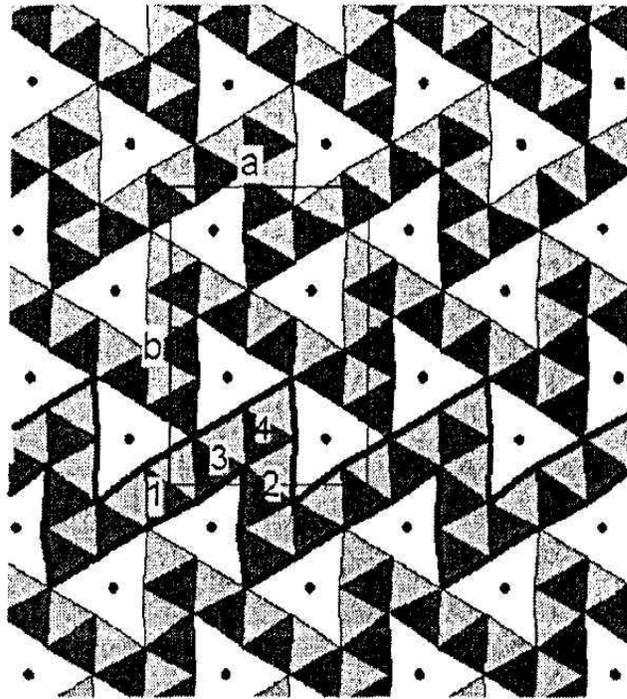


FIG. 3.1 – La figure montre la structure zigzag du système Ludwigite dans le plan $a - b$, perpendiculaire à l'axe c . Les 4 sites (1-4) non équivalents du fer sont montrés.

distribution de charge. Les sites 3-2-3, forment des échelles à trois montants, lesquelles sont dirigés selon la direction c , comme le montre la figure 3.5. La spectroscopie Mössbauer suggère que les ions du fer 3-2-3 sont dans un état de haut spin $S = \frac{5}{2}$, avec un électron délocalisé sur trois sites. La transition structurale et l'ordre de charge du système Ludwigite sont bien liés à cette échelle d'ions 3-2-3. Par exemple, lors de la transition structurale, à 283 K, cette échelle est instable par rapport à l'alignement zigzag des ions fer de l'échelle vers la direction c , figure 3.5-b. Au dessous de la température de transition les sites 3 ne sont plus équivalents, voir par exemple les sites $3a$ et

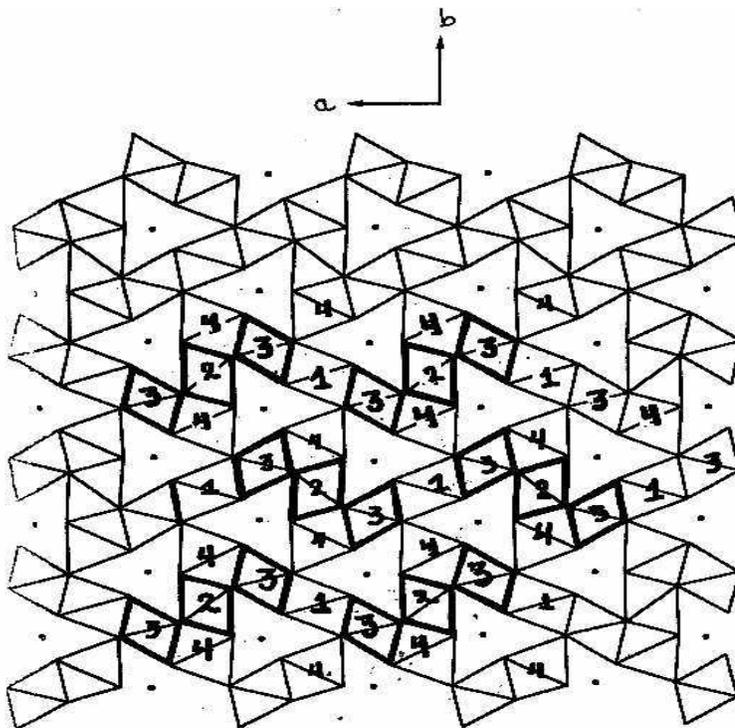


FIG. 3.2 – Structure de la Ludwigite $Fe_3O_2BO_3$. La figure montre la projection des octaèdres sur le plan a - b . Les sites non équivalents (1-4) de fer sont indiqués sur la figure. Les points noirs représentent l'ion bore.

$3b$ de la figure 3.5-b.

Le deuxième sous-réseau est constitué par les ions fer 4-1-4, voir les figures 3.2 et 3.4. La figure 3.4, montre que les octaèdres FeO_6 , partagent seulement un ou deux des oxygènes. L'analyse de la spectroscopie Mössbauer montre que les sites 1 et 4 sont principalement occupés par des ions fer Fe^{2+} , avec $S = 2$.

Dans la suite, je propose un mécanisme essentiellement d'origine magnétique pour expliquer l'instabilité structurale et l'ordre de charge du système Ludwigite. J'utilise la basse dimensionalité de l'échelle 3-2-3, plus l'interaction

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

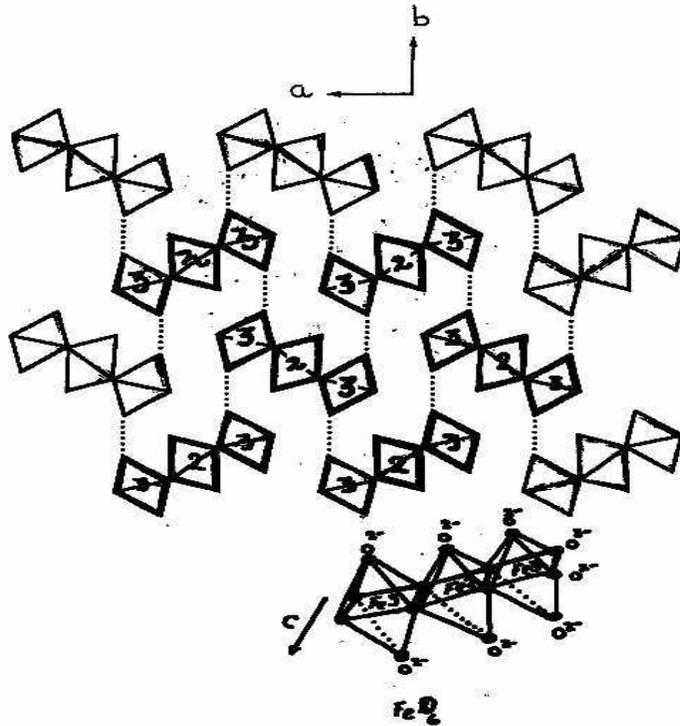


FIG. 3.3 – Projection des octaèdres 3-2-3 sur le plan a-b. Les octaèdres partagent leurs arêtes afin de former des échelles de spin à trois barreaux qui se dirigent dans la direction c.

entre les spins des électrons localisés et des électrons itinérants.

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

Afin d'étudier le diagramme de phase magnétique, l'ordre de charge et la transition structurale du système Ludwigite, je vais considérer l'échelle 3-2-3 à trois barreaux, voir les figures 3.3 et 3.5. L'échelle est constituée

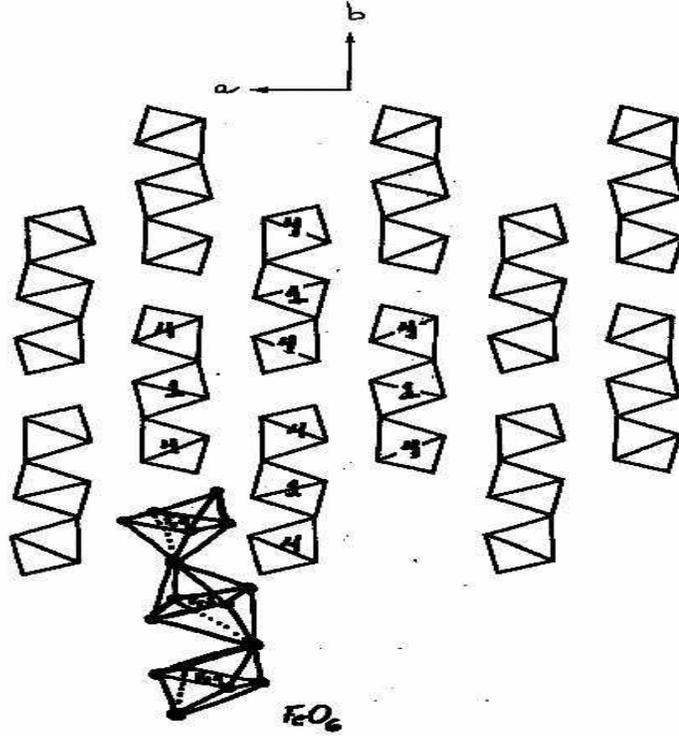


FIG. 3.4 – Projection des octaèdres 4-1-4 dans le plan (a-b). Les octaèdres partagent un ou deux des oxygènes.

d'ions fer (Fe^{3+}) localisés, et d'un électron itinérant pour trois sites. Afin de mieux comprendre la structure électronique dans les échelles, je vais étudier la configuration électronique du fer. La configuration peut être écrite comme, $Fe_{26} \equiv [Ar]_{18} 4s^2 3d^6$. La configuration de l'ion fer Fe^{3+} est donc $Fe^{3+} \equiv [Ar]_{18} 3d^5$. En utilisant la spectroscopie Mössbauer, on sait que l'ion Fe^{3+} présente un état de haut spin avec une configuration de spin proche de la valeur de $S = \frac{5}{2}$. Toutes les orbitales d étant occupées, ceci implique que le spin de l'électron itinérant doit être opposé au spin des électrons d^5 , en raison du principe de Pauli. L'interaction de Hund change de signe afin de considérer un couplage de spin antiferromagnétique AF , entre le spin de

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

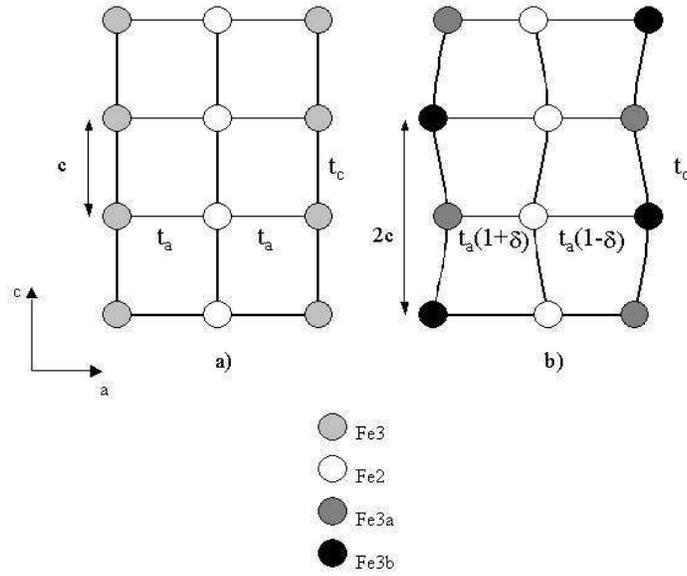


FIG. 3.5 – (a) Echelle des ions Fe3-Fe2-Fe3 le long de c au-dessus de la température de la transition structurale à $283K$. (b) Distorsion zigzag de l'échelle au-dessous de la température de transition. La figure montre les ions non équivalents Fe3a et Fe3b.

l'électron itinérant et les 5 spins polarisés des électrons dans les orbitales d . La limite $J_H \rightarrow -\infty$ est donc imposée par le principe de Pauli. Afin de faciliter les calculs, je vais considérer une seule orbitale de conduction. Je vais étudier le mouvement électronique à partir d'un Hamiltonien de liaisons fortes, qui est un bon modèle pour étudier les métaux de transition comme le fer ou le manganèse. Afin de simplifier le problème le spin $S = \frac{5}{2}$ étant suffisamment grand (et motivé par la similitude des diagrammes de phase magnétiques en utilisant des spins classiques et des spins quantiques sur une chaîne linéaire),

je vais considérer un spin classique localisé ($S \rightarrow \infty$) par site. Le modèle de double-échange avec la condition $J_H \rightarrow -\infty$ et l'interaction de super-échange seront utilisés pour souligner l'importance des électrons itinérants [33], ainsi que le rôle de la structure magnétique du système Ludwigite [32]. La limite $J_H \rightarrow -\infty$ va produire un modèle d'électrons sans spin. Une énergie élastique sera aussi introduite pour étudier la transition structurale de l'échelle. Le Hamiltonien peut être écrit comme,

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} (t_{i,j} c_i^\dagger c_j + H.c.) + \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + B \delta^2. \quad (3.1)$$

Le terme $t_{i,j}$ du Hamiltonien ci-dessus représente le hopping électronique effectif entre sites proche voisins $\langle i, j \rangle$ prenant en compte l'interaction avec les spins localisés. Les spins \vec{S}_i sont caractérisés par les angles (α_i, β_i) . α_i , est l'angle polaire donné par la condition $0 \leq \alpha_i \leq \pi$, et β_i , l'angle azimut $0 \leq \beta_i \leq 2\pi$ définis de la manière habituelle par rapport à un axe-z que l'on prend comme axe de quantification du spin des électrons itinérants. En faisant une rotation de l'axe de quantification du spin des électrons itinérants sur chaque site pour le rendre parallèle à \vec{S}_i , on obtient le hopping effectif pour les électrons de spin opposé aux spins localisés sur les sites i et j .

$$t_{i,j} = t'_{i,j} \left(\cos \frac{\alpha_i}{2} \cos \frac{\alpha_j}{2} + \exp(-i(\beta_i - \beta_j)) \sin \frac{\alpha_i}{2} \sin \frac{\alpha_j}{2} \right). \quad (3.2)$$

Le terme de hopping t_{ij} contient une phase pour les structures de spins à deux dimensions ou plus. A une dimension, la phase du hopping peut être éliminée en utilisant une transformation de jauge locale [20]. t'_{ij} (hopping) permet de décrire la distorsion structurale δ , de l'échelle. Par exemple, dans la chaîne linéaire à deux angles, on a introduit dans le hopping la présence de l'interaction magnétique et une distorsion structurale de la chaîne. On a étudié les conséquences. De la même façon, t'_{ij} va impliquer la présence de la distorsion comme $t_a(1 + \delta)$ ou $t_a(1 - \delta)$, (voir la figure 3.5-b). Le hopping t_{ij} ,

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

considère la liaison entre la structure magnétique, le mouvement électronique et la distorsion de l'échelle. $J_{i,j}$, représente l'interaction de super-échange antiferromagnétique entre des spins classiques localisés, et $B\delta^2$ est l'énergie élastique si une distorsion structurale δ de l'échelle est permise.

3.2.1 Diagramme magnétique sans distorsion structurale de l'échelle.

Le diagramme de phase magnétique associé à l'échelle Ludwigite, devrait être obtenu à partir d'une modulation infinie des angles (α_i, β_j) comme pour le problème de la chaîne linéaire. Je vais proposer en revanche une structure plus simple avec une modulation de cinq angles, qui pourrait représenter correctement les phases magnétiques de cette échelle en dessous de la température de transition structurale ([39], [40]). Cette modulation est motivée par les résultats expérimentaux concernant l'instabilité structurale de l'échelle. La dispersion Z peut être trouvée à partir du déterminant de la matrice suivante,

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -Z & t_{12} & 0 & 0 & 0 & t_{16} \\ t_{21}^* & -Z & t_{23} & 0 & t_{25} & 0 \\ 0 & t_{32}^* & -Z & t_{34} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_{43}^* & -Z & t_{45} & 0 \\ 0 & t_{52}^* & 0 & t_{54}^* & -Z & t_{56} \\ t_{61}^* & 0 & 0 & 0 & t_{65}^* & -Z \end{pmatrix} = 0. \quad (3.3)$$

Pour obtenir le hopping électronique t_{ij} , j'ai pris $\alpha_i = \alpha_j = \frac{\pi}{2}$. Ce qui signifie que, tous les spins se trouvent dans le même plan, (figure 3.6). Le hopping devient :

$$t_{i,j} = t'_{i,j} \exp(-i \frac{(\beta_i - \beta_j)}{2}) \cos \left(\frac{\beta_i - \beta_j}{2} \right). \quad (3.4)$$

L'importance de la phase dans le hopping est vitale puisque je peux effectuer une rotation arbitraire de 0 à 2π des angles azimutaux β_j . Par contre, si

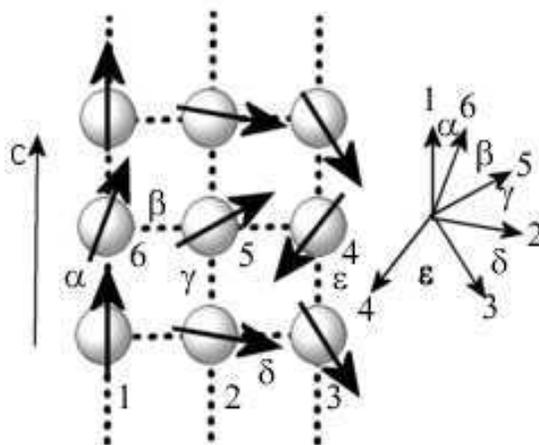


FIG. 3.6 – Echelle 3-2-3 du système Ludwigite. La rotation des angles et les sites (1-6) sont aussi montrés. La rotation des angles est dans le sens des aiguilles d’une montre.

je considère l’ensemble des angles polaires α_i , la rotation des angles α_i est limitée aux valeurs comprises entre 0 et π . Cette limite peut entraîner des problèmes quand je considère des structures de spins à deux dimensions ou plus. Les différents termes de hopping $t_{i,j}$ de l’échelle sont, (voir la figure 3.6) :

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

$$\begin{aligned}
t_{12} &= -t_a \exp(-i(\frac{\alpha + \beta + \gamma}{2})) \cos(\frac{\alpha + \beta + \gamma}{2}), \\
t_{16} &= -2t_c \exp(-i\frac{\alpha}{2}) \cos(\frac{\alpha}{2}) \exp(i\frac{k_c}{2}) \cos(\frac{k_c}{2}), \\
t_{23} &= -t_a \exp(-i(\frac{\delta}{2})) \cos(\frac{\delta}{2}), \\
t_{25} &= -2t_c \exp(i\frac{\gamma}{2}) \cos(\frac{\gamma}{2}) \exp(i\frac{k_c}{2}) \cos(\frac{k_c}{2}), \\
t_{34} &= -2t_c \exp(-i\frac{\epsilon}{2}) \cos(\frac{\epsilon}{2}) \exp(i\frac{k_c}{2}) \cos(\frac{k_c}{2}), \\
t_{45} &= -t_a \exp(i(\frac{\gamma + \delta + \epsilon}{2})) \cos(\frac{\gamma + \delta + \epsilon}{2}), \\
t_{56} &= -t_a \exp(i(\frac{\beta}{2})) \cos(\frac{\beta}{2}); \quad -\pi \leq k_c = 2kc \leq \pi.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

En raison de la symétrie $2c$ de la maille et de la valeur de $t = 1.2$ (voir plus loin), la courbe de la dispersion Z est constituée par un ensemble de 6 bandes $\{\sum_{i=1}^6 Z_i\}$ qui ne se recouvrent pas. Sur la figure 3.7, je montre la dispersion pour trois ensembles d'angles différents.

Afin d'obtenir l'énergie totale pour la concentration électronique de $n = \frac{1}{3}$, il faut calculer l'énergie dès l'état fondamental jusqu'à l'énergie de Fermi. Si Z_1 et Z_2 , en ordre ascendant de l'énergie, sont les deux bandes d'énergie les plus basses, l'énergie totale pour la concentration de $n = \frac{1}{3}$ est obtenue comme suit,

$$\begin{aligned}
\frac{U}{t_c} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk_c (Z_1 + Z_2) + 2\frac{JcS^2}{t_c} (\cos(\alpha) + \cos(\gamma) + \cos(\epsilon)) + \\
&\quad \frac{JaS^2}{t_c} (\cos(\alpha + \beta + \gamma) + \cos(\delta) + \cos(\beta) + \cos(\delta + \epsilon + \gamma)). \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Le diagramme de phase magnétique peut être trouvé à partir de la minimisation de l'énergie totale par rapport à l'ensemble des angles $\{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon\}$. La figure 3.8 montre le diagramme de phase magnétique pour une valeur de $t = \frac{t_a}{t_c}$ égale à 1.2. La valeur de $t = 1.2$ a été obtenue en utilisant le rapport

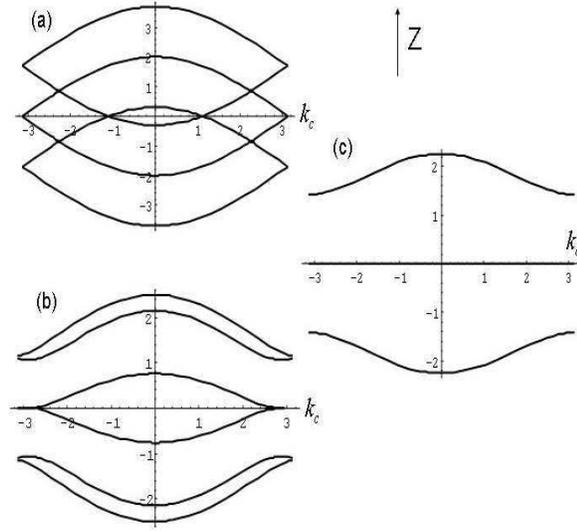


FIG. 3.7 – Dispersion pour trois ensembles de valeurs d’angles. En (a) : ($\alpha = \beta = \gamma = \delta = \epsilon = 0$) dispersion de la phase ferromagnétique. (b) : ($\alpha = 0.5, \beta = 1.0, \gamma = 2.0, \delta = 0.7, \epsilon = 0$); en (c) : ($\alpha = 1, \beta = 0.5, \gamma = 3.1416, \delta = -\beta, \epsilon = -\alpha$). La modulation des angles en (b) et en (c), ouvre des gaps à l’énergie de Fermi pour les concentrations électroniques $n = \frac{1}{3}$ et $n = \frac{2}{3}$. La valeur de $t = \frac{t_a}{t_c}$ est égale à 1.2.

entre la distance moyenne dans les barreaux à $\sim 2.786 \text{ \AA}$ et la distance le long de la direction $c \sim 3.075 \text{ \AA}$.

Sur la même figure 3.8, on peut observer la phase ferromagnétique F , quand les énergies d’interaction de super-échange ne sont pas très grandes, $JcS^2/t_c \lesssim 0.07$ et $JaS^2/t_c \lesssim 0.13$. Les électrons itinérants, peuvent rendre l’échelle ferromagnétique. Si l’énergie de super-échange dans la direction c , JcS^2/t_c est plus grande que l’énergie des barreaux JaS^2/t_c , $\frac{Jc}{Ja} > 1$, je trouve la phase $A \equiv (\alpha = \pi, \beta, \gamma = \pi, \delta, \epsilon = \pi)$. Cette phase présente un gap et une structure moléculaire grâce au piége électronique dans les barreaux. La

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

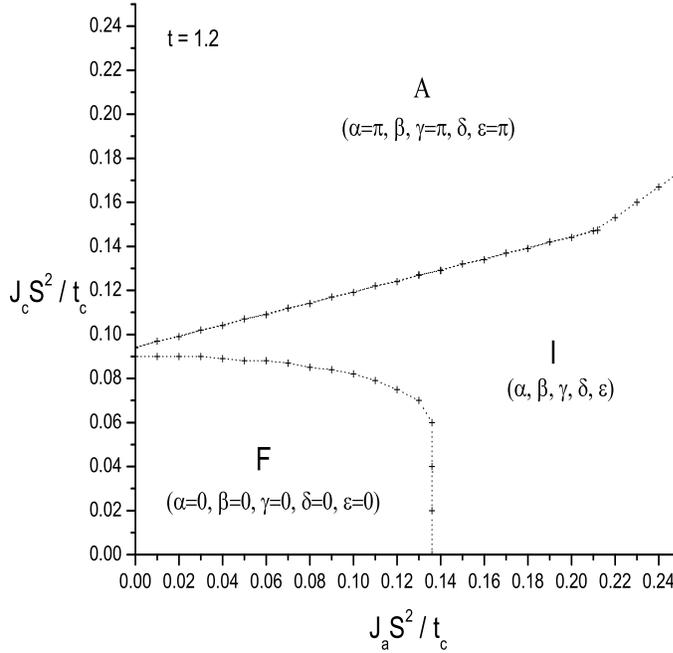


FIG. 3.8 – Diagramme de phase magnétique de l'échelle Ludwigite 3-2-3 pour la valeur de $t=1.2$

phase A , pour $\beta \neq \delta$, présente une dégénérescence analytique comme pour le problème de la chaîne linéaire à la concentration d'un tiers. La phase particulière $\beta = \delta = 0$, a été trouvée expérimentalement à une température de 82 K [40]. De façon générale, la figure 3.8 montre la phase $I \equiv (\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon)$. La phase I présente des phases simples très intéressantes, en particulier, la phase avec la structure des spins $I_a \equiv (\alpha, \beta, \gamma \rightarrow \pi, \delta \rightarrow -\beta, \epsilon \rightarrow -\alpha)$, voir les figures 3.9 et 3.16.

La structure $I_a \equiv (\alpha, \beta, \gamma = \pi, \delta = -\beta, \epsilon = -\alpha)$ a un arrangement zigzag des angles relatifs et par conséquent cette structure présente une modulation zigzag du hopping électronique. La phase I_a contient un cas particulier de la

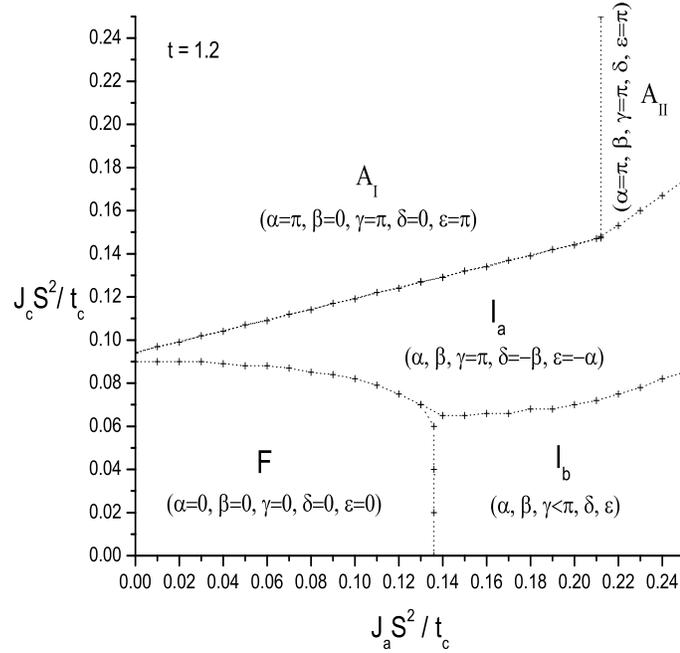


FIG. 3.9 – Diagramme de phase magnétique de l'échelle 3-2-3 Ludwigite. La figure montre de façon spécifique les phases A_I , et A_{II} de la phase A , et les phases I_a et I_b de la phase I .

phase A quand $\alpha = \pi$. La structure I_a a été proposée à une température de 10 K à partir de l'expérience [40]. J'illustre sur la figure 3.9, la phase générale $I_b \equiv (\alpha, \beta, \gamma < \pi, \delta, \epsilon)$. Cette phase contient des régions avec la structure $I_{bb} \equiv (\alpha, \beta, \gamma < \pi, \delta \rightarrow \beta, \epsilon \rightarrow \alpha)$, laquelle a aussi une structure zigzag des angles relatifs quand l'interaction de super-échange dans la direction c , $\frac{J_c S^2}{t_c}$, est faible. Je peux distinguer de la minimisation à cinq angles une autre phase avec la structure $I_{bbb} \equiv (\alpha \cong 0, \beta, \gamma \cong 0, \delta \cong 0, \epsilon \cong 0)$, très proche de la phase ferromagnétique. Cette phase existe grâce à l'instabilité de la phase F . Elle est responsable de la ligne verticale de la transition du deuxième

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

ordre entre la phase F et la phase I_b . Si l'angle β de la phase I_{bbb} est faible $0 \leq \beta \lesssim 2.13042$, la condition de la stabilité de la phase F , par rapport à la phase I_{bbb} , est bien donnée par la condition suivante $\frac{\partial^2 U_{I_{bbb}}}{\partial \beta^2} |_{\beta \rightarrow 0} > 0$,

$$\frac{JaS^2}{t_c} < \frac{(t) \arccos\left(-\frac{t}{2\sqrt{2}}\right)}{4\pi\sqrt{2}}, \quad (3.7)$$

$$\frac{JaS^2}{t_c} (t = 1.2) < 0.135651.$$

Il faut observer que cette condition est indépendante de $\frac{JcS^2}{t_c}$. Sur le diagramme de phase de la figure 3.9, je trouve vraiment des phases avec une structure transversale des angles relatifs et par conséquent du hopping électronique. Le hopping électronique transversal conduit à la formation des ondes de densité de charge transversales, qui sont une conséquence de la modulation des cinq angles au hopping. La modulation particulière d'angles ouvre des gaps de charge à l'énergie de Fermi. Ces phases sont une conséquence de la compétition entre les mécanismes de double et de super-échange. Nous pensons que ces phases peuvent être directement liées à la transition structurale du système Ludwigite grâce à l'interaction entre l'onde de densité de charge et les ions du réseau via des phonons. Afin d'analyser plus profondément le diagramme de phase magnétique, je vais utiliser le travail de Whangbo *et al.* [32]. Je vais obtenir un rapport entre les interactions de super-échange ($\frac{JcS^2}{t_c}, \frac{JaS^2}{t_c}$). On peut faire une estimation de ce rapport en utilisant l'énergie d'interaction spin-orbite Δe . D'après Whangbo *et al.*, les interactions de super-échange sont,

$$J_{AF} \propto -(\Delta e)^2. \quad (3.8)$$

$$Ja \propto -(14meV)^2 : (Fe_{3 \leftrightarrow 2}), \quad (3.9)$$

$$Jc \propto -(13.2meV)^2 : (Fe_{3 \leftrightarrow 3}), \quad (3.10)$$

$$Jc \propto -(16.3meV)^2 : (Fe_{2 \leftrightarrow 2}). \quad (3.11)$$

Les interactions correspondent à la température de 294 K, supérieure à la température de la transition structurale. L'estimation donne,

$$\frac{Jc(Fe_{3\leftrightarrow 3})}{Ja(Fe_{3\leftrightarrow 2})} \simeq 0.89 \text{ et } \frac{Jc(Fe_{2\leftrightarrow 2})}{Ja(Fe_{3\leftrightarrow 2})} \simeq 1.36. \quad (3.12)$$

La région comprise entre 0.89 et 1.36 contient principalement les phases F , I_a et A . L'estimation des interactions de super-échange est en bon accord avec les phases magnétiques obtenues expérimentalement. Dans une phase paramagnétique à haute température, les électrons ne ressentent pas la structure magnétique des échelles. Le hopping électronique possède des valeurs moyennes dans la direction c et dans les barreaux. Le comportement d'une phase paramagnétique est équivalent à celui de la phase F avec un hopping renormalisé aux valeurs moyennes de la phase paramagnétique. Dans ce cas le modèle devient identique à celui étudié par Latgé et Continentino [33].

La phase ferromagnétique F

La structure magnétique de cette phase F est constituée par l'ensemble d'angles $F \equiv (\alpha = \beta = \gamma = \delta = \epsilon = 0)$, voir la figure 3.10.

Cette structure de spins permet de réduire la matrice de l'équation (3.3) à une matrice 3×3 . La matrice est donnée par :

$$\begin{pmatrix} -2t_c \cos(y) & -t_a & 0 \\ -t_a & -2t_c \cos(y) & -t_a \\ 0 & -t_a & -2t_c \cos(y) \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

(Je considère le changement de variable $k_c \rightarrow 2y$) Cette matrice est réduite grâce à la symétrie des sites 1 et 6, 2 et 5 et finalement 3 et 4, voir la figure 3.10. Les vecteurs de base associés aux sites sont, voir la figure 3.10,

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } |3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

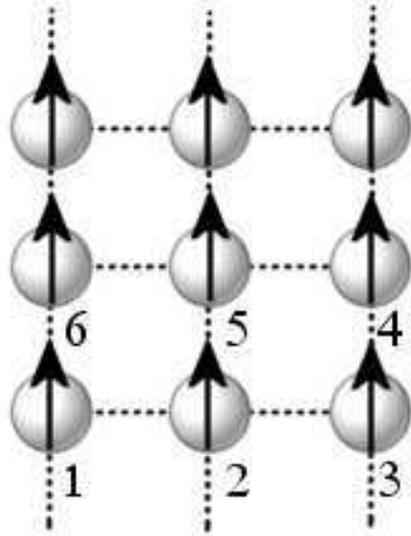


FIG. 3.10 – Distribution de spins de la phase ferromagnétique. Les sites (1, 2, 3,...6) sont indiqués pour mieux voir la distribution de charge dans la phase.

La dispersion est donnée par,

$$\begin{aligned} \frac{E_o}{t_c} &= -2 \cos(y), \\ \frac{E_{\pm}}{t_c} &= -2 \cos(y) \pm t\sqrt{2}; \quad t = \frac{t_a}{t_c}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Les vecteurs propres normalisés sont facilement calculés à partir de la dispersion (3.15) et de la matrice (3.13). Ils s'expriment comme,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_o &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|1\rangle + |3\rangle), \\ |\Psi\rangle_{\pm} &= \frac{1}{2}(|1\rangle \mp \sqrt{2}|2\rangle + |3\rangle). \end{aligned} \quad (3.16)$$

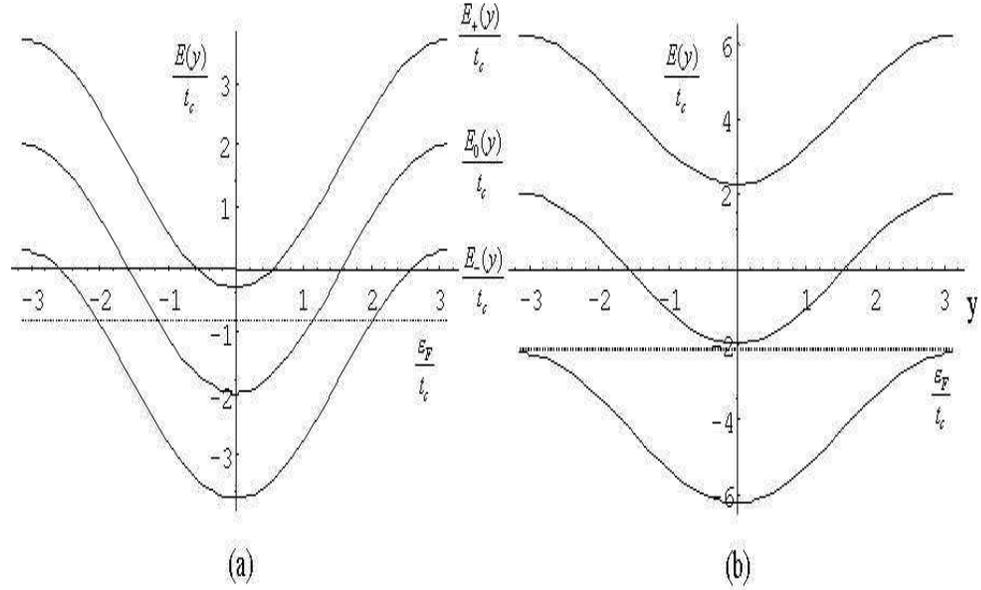


FIG. 3.11 – Dispersion de la phase ferromagnétique pour deux valeurs de t . En (a), la valeur de t est égale à 1.2. Par contre en (b), je montre la dispersion pour la valeur de $t=3$. Pour la concentration électronique d’un tiers, la valeur de $t=3$ présente un gap à l’énergie de Fermi. Les lignes pointillées indiquent l’énergie de Fermi $\frac{\varepsilon_F}{t_c}$ pour la concentration électronique d’un tiers.

La zone de Brillouin est donnée par le rapport $-\pi \leq y \leq \pi$. Des équations (3.15), on peut voir que la dispersion est constituée par trois bandes (E_o , E_{\pm}). La figure 3.11 montre la dispersion pour deux valeurs de t . Si t est plus grand que $2\sqrt{2}$, il n’y a pas de recouvrement entre les trois bandes.

Pour $t \geq 2\sqrt{2}$ l’échelle va simplement piéger les électrons dans les barreaux grâce à la différence entre les énergies cinétiques. Pour cette valeur de t le système Ludwigite est instable par rapport à l’ouverture d’un gap et par rapport à la formation d’ordre de charge électronique dans les barreaux, c’est-à-dire au mouvement des électrons seulement dans les barreaux. Le comportement de l’énergie et la distribution de charge seront exactement les mêmes

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

que si l'échelle avait un piège magnétique comme celui de la phase A. Le piège électronique est très important pour analyser les propriétés d'ordre de charge de l'échelle Ludwigite comme je vais l'étudier après. L'instabilité de charge va aussi inclure une transition métal-isolant. Par contre, si $t \rightarrow 0$, l'échelle est brisée en trois chaînes linéaires ferromagnétiques dégénérées. Pour démontrer les propriétés intéressantes décrites précédemment, l'énergie totale et la distribution de charge seront calculées pour la concentration électronique $n = \frac{1}{3}$. Il y a trois régions importantes en fonction de t . La première région a une valeur de t comprise entre 0 et $\frac{2\sqrt{2}}{3}$. Cette région considère l'interaction des trois bandes de dispersion. L'énergie de Fermi et les vecteurs de Fermi $\{y_i\}$ correspondent à la solution $(\frac{\epsilon_F}{t_c}, y_i)$ du système suivant, figure 3.11,

$$\frac{\epsilon_F}{t_c} = -2 \cos(y_o), \quad (3.17)$$

$$\frac{\epsilon_F}{t_c} = -2 \cos(y_+) + t\sqrt{2}, \quad (3.18)$$

$$\frac{\epsilon_F}{t_c} = -2 \cos(y_-) - t\sqrt{2}, \text{ et} \quad (3.19)$$

$$\pi = y_o + y_+ + y_-. \quad (3.20)$$

L'énergie électronique totale dans trois sites est,

$$\frac{U}{t_c} = \frac{1}{\pi}(-2(\sin y_+ + \sin y_o + \sin y_-) + t\sqrt{2}(y_+ - y_-)) + 3\frac{J_c S^2}{t_c} + 2\frac{J_a S^2}{t_c}. \quad (3.21)$$

La distribution de charge est facilement obtenue à partir des vecteurs propres de l'équation (3.16) et à partir des vecteurs de Fermi $\{y_i\}$. Je trouve la distribution suivante,

$$n_1 = n_3 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{4}y_- + \frac{1}{2}y_o + \frac{1}{4}y_+ \right), \quad (3.22)$$

$$n_2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{2}y_- + \frac{1}{2}y_+ \right).$$

La valeur maximale de $t = \frac{2\sqrt{2}}{3}$ est obtenue à partir de la condition $y_+ = 0$, c'est-à-dire de la condition minimale pour que l'énergie de Fermi touche les

trois bandes. Si $t \gtrsim \frac{2\sqrt{2}}{3}$ l'énergie de Fermi ne touche pas la bande E_+ . La deuxième région $\frac{2\sqrt{2}}{3} \leq t \leq 2\sqrt{2}$ considère l'interaction des bandes E_o et E_- . L'énergie et la distribution de charge peuvent être obtenues des équations de la première région si l'équation (3.18) et y_+ sont enlevées. L'énergie de Fermi et les vecteurs de Fermi y_i ont une expression simple en fonction de t .

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_F}{t_c} &= -\frac{t}{\sqrt{2}}, \\ y_o &= \arccos\left(\frac{t}{2\sqrt{2}}\right), \\ y_- &= \pi - \arccos\left(\frac{t}{2\sqrt{2}}\right). \end{aligned} \quad (3.23)$$

L'énergie et la distribution de charge sont,

$$\begin{aligned} \frac{U}{t_c} &= -\frac{4}{\pi} \sqrt{1 - \left(\frac{t}{2\sqrt{2}}\right)^2} - t\sqrt{2} + \frac{t\sqrt{2}}{\pi} \arccos\left(\frac{t}{2\sqrt{2}}\right) + 3\frac{JcS^2}{t_c} + 2\frac{JaS^2}{t_c}, \\ n_1 &= n_3 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4\pi} \arccos\left(\frac{t}{2\sqrt{2}}\right), \\ n_2 &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi} \arccos\left(\frac{t}{2\sqrt{2}}\right). \end{aligned} \quad (3.24)$$

La troisième région est déterminée par la condition $t \geq 2\sqrt{2}$. Pour cette condition, la dispersion peut ouvrir un gap, et y_- , a la valeur π . L'énergie de Fermi reste au milieu du gap avec la valeur de $\frac{\epsilon_F}{t_c} = -\frac{t}{\sqrt{2}}$. Je suis arrivé à la conclusion précédente à partir du comportement du potentiel chimique en fonction de la température et en prenant la limite $T \rightarrow 0$. L'énergie totale pour trois sites et la distribution de charge sont simplement,

$$\begin{aligned} \frac{U}{t_c} &= -t\sqrt{2} + 3\frac{JcS^2}{t_c} + 2\frac{JaS^2}{t_c}, \\ n_1 &= n_3 = \frac{1}{4}, \\ n_2 &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

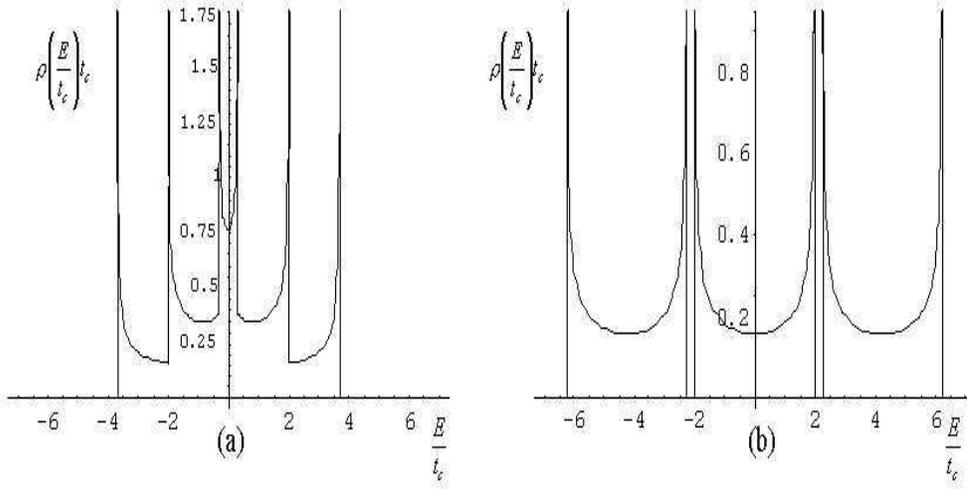


FIG. 3.12 – Densité d'états totale de la phase ferromagnétique pour deux valeurs différentes de t . En (a), la valeur de t est égale à 1.2. Par contre en (b), la valeur de t est égale à 3. En (b), la densité d'états montre deux gaps.

Afin de compléter la solution, je vais inclure la densité d'états totale. La densité est, voir la figure 3.12,

$$\rho\left(\frac{E}{t_c}\right)t_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Gamma\left(4 - \left(\frac{E}{t_c}\right)^2\right)}{\sqrt{4 - \left(\frac{E}{t_c}\right)^2}} + \frac{\Gamma\left(4 - \left(\frac{E}{t_c} + \sqrt{2}t\right)^2\right)}{\sqrt{4 - \left(\frac{E}{t_c} + \sqrt{2}t\right)^2}} + \frac{\Gamma\left(4 - \left(\frac{E}{t_c} - \sqrt{2}t\right)^2\right)}{\sqrt{4 - \left(\frac{E}{t_c} - \sqrt{2}t\right)^2}} \right). \quad (3.26)$$

$\Gamma(x)$, reste la fonction marche. On peut analyser les solutions extrêmes de l'échelle. Tout d'abord pour $t \rightarrow 0$, la solution des équations (3.17-3.20), donne ($y_o = y_+ = y_- = \frac{\pi}{3}$, $\frac{\epsilon_E}{t_c} = -1$). L'énergie totale pour trois sites et la distribution de charges sont alors,

$$\begin{aligned} \frac{U}{t_c} &= -\frac{3\sqrt{3}}{\pi} + 3\frac{JcS^2}{t_c} + 2\frac{JaS^2}{t_c}, \\ n_1 &= n_2 = n_3 = \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

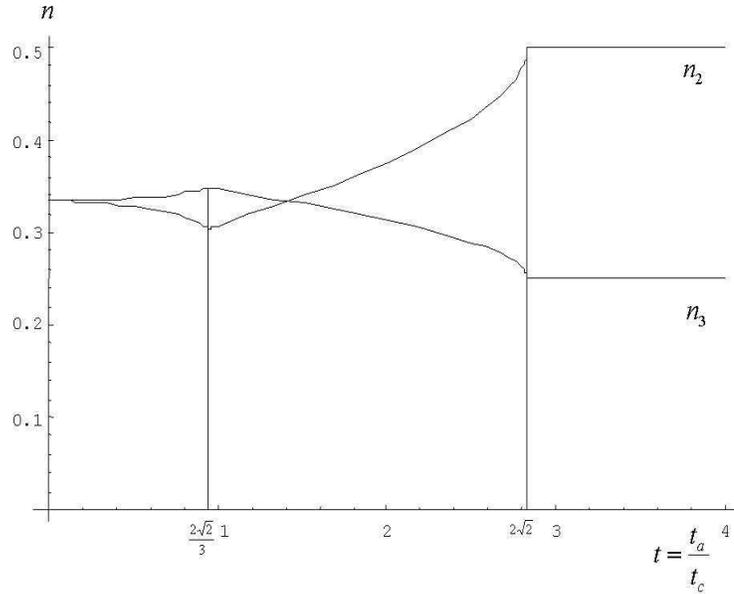


FIG. 3.13 – Distribution électronique n de la phase ferromagnétique en fonction de t . Pour des valeurs très petites de t , l'échelle se brise en trois chaînes linéaires de coupées. La distribution de charge est uniforme $n_2 = n_3$. Pour t suffisamment grand, les électrons sont piégés sur les barreaux de l'échelle. Le site 2, a la distribution électronique de $n_2 = \frac{1}{2}$.

L'énergie cinétique et la distribution de charges sont les solutions de la chaîne linéaire ferromagnétique indépendante pour la concentration électronique de $\frac{1}{3}$. Les résultats précédents ont été obtenus à partir du problème de la chaîne linéaire pour cette concentration électronique. On obtient une distribution électronique uniforme entre les sites de l'échelle. En revanche, la limite $t \rightarrow \infty$, présente une solution qui est bien donnée par la troisième région que je viens d'analyser. Cette limite correspond à la solution presque moléculaire à trois barreaux. La distribution de charges, l'énergie cinétique pour trois sites et l'énergie de Fermi sont représentées sur les figures 3.13, 3.14 et 3.15 respectivement.

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

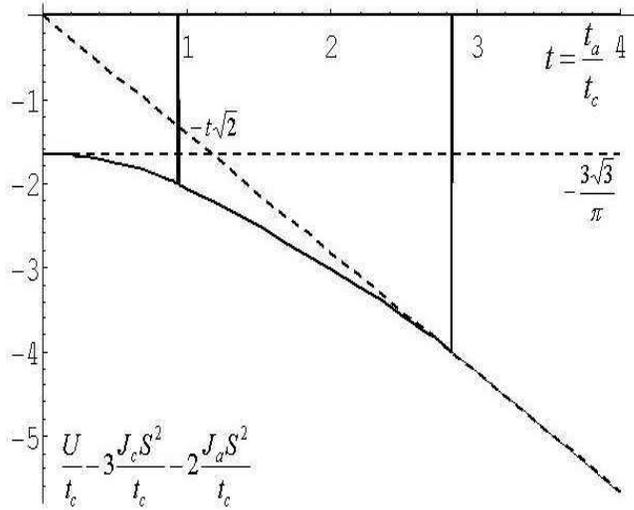


FIG. 3.14 – Energie cinétique de la phase ferromagnétique comme une fonction de t . La ligne droite horizontale correspond à l'énergie cinétique dans trois sites de la chaîne linéaire, soit $-\frac{3\sqrt{3}}{\pi}$. $-t\sqrt{2}$, est l'énergie cinétique dans trois sites de la phase A_I .

L'analyse de la distribution de la charge de la figure 3.13 est très intéressante puisque la distribution de la charge montre deux discontinuités à $t = \frac{2\sqrt{2}}{3}$ et à $t = 2\sqrt{2}$. Les deux discontinuités sont associées à l'interaction de trois ou deux bandes respectivement. La figure 3.15 montre à $t = \frac{2\sqrt{2}}{3}$, une discontinuité à l'énergie de Fermi. Les deux limites de t , à $t \rightarrow 0$, et à $t \rightarrow \infty$, peuvent être regardées comme une redistribution de la charge de chaînes linéaires et de trois barreaux de l'échelle respectivement.

La phase I_a

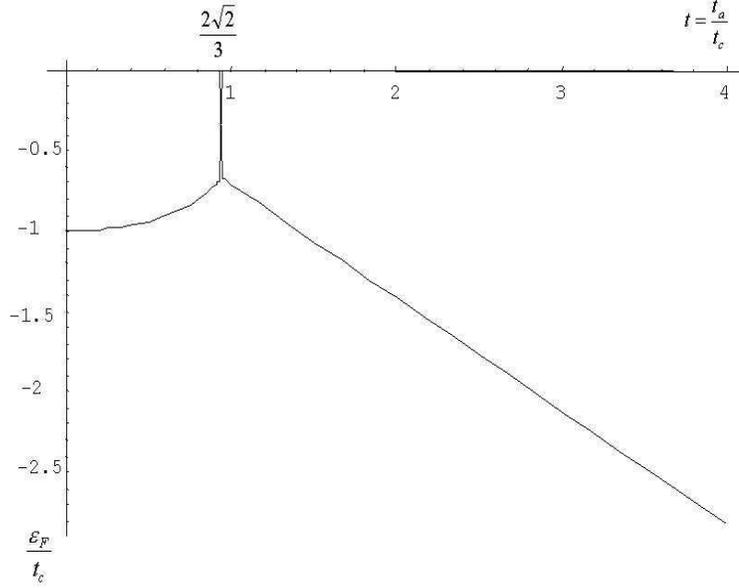


FIG. 3.15 – Energie de Fermi de la phase ferromagnétique en une fonction de t . On observe la discontinuité de la fonction à $\frac{2\sqrt{2}}{3}$.

Cette phase a la structure de spins suivante $I_a = (\alpha, \beta, \gamma = \pi, \delta = -\beta, \epsilon = -\alpha)$.

Afin de mieux observer l'arrangement zigzag de cette phase, je vais faire un changement de variable, voir la figure 3.16. Le changement est $(\beta \rightarrow \theta_1, \alpha \rightarrow \pi - \theta_1 - \theta_2)$. Les hoppings de l'équation (3.5) deviennent,

$$\begin{aligned}
 t_{12} &= t_{45} = -t_a \exp(i\frac{\theta_2}{2}) \cos(\frac{\theta_2}{2}); t_{25} = 0, \\
 t_{23} &= t_{56} = -t_a \exp(i\frac{\theta_1}{2}) \cos(\frac{\theta_1}{2}), \\
 t_{34} &= -2t_c \exp(i\frac{(\pi - \theta_1 - \theta_2)}{2}) \cos(\frac{\pi - \theta_1 - \theta_2}{2}) \exp(i\frac{k_c}{2}) \cos(\frac{k_c}{2}), \\
 t_{16} &= -2t_c \exp(-i\frac{(\pi - \theta_1 - \theta_2)}{2}) \cos(\frac{\pi - \theta_1 - \theta_2}{2}) \exp(i\frac{k_c}{2}) \cos(\frac{k_c}{2}); \quad -\pi \leq k_c \leq \pi.
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

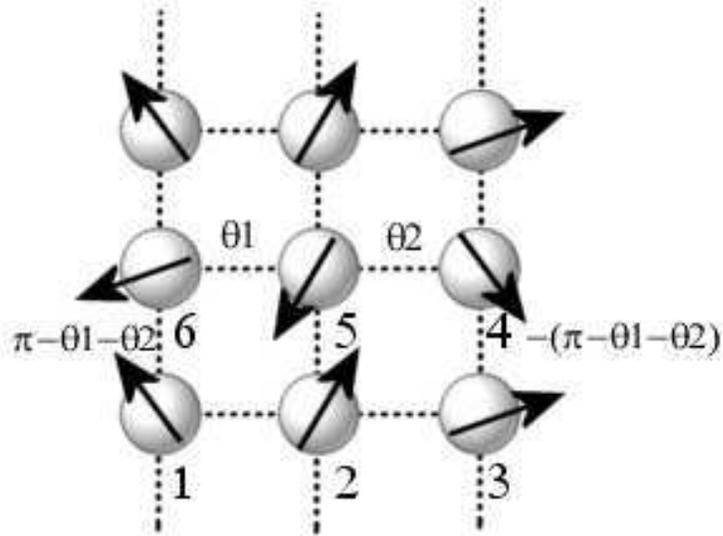


FIG. 3.16 – Distribution de spins de la phase Ia, les sites (1-6) sont indiqués pour mieux voir la distribution de charge dans cette phase. La distribution de spins (θ_1 et θ_2), est basée sur le changement de variable, $\beta \rightarrow \theta_1$ et $\alpha \rightarrow \pi - \theta_1 - \theta_2$.

Les vecteurs de base de la matrice (3.3) sont,

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (3.29)$$

et

$$|4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |5\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |6\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Ces vecteurs de base sont associés aux sites de l'échelle Ludwigite 3-2-3, voir la figure 3.16. La dispersion est donnée par,

$$\begin{aligned} Z_{1,2} &= 0, \\ \frac{Z_{3,4}}{t_c} &= \left(1 + t^2 + \frac{1}{2}t^2 (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) - \cos(\theta_1 + \theta_2) + \right. \\ &\quad \left. + \cos(k_c)(1 - \cos(\theta_1 + \theta_2)) \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \frac{Z_{5,6}}{t_c} &= - \left(1 + t^2 + \frac{1}{2}t^2 (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) - \cos(\theta_1 + \theta_2) + \right. \\ &\quad \left. + \cos(k_c)(1 - \cos(\theta_1 + \theta_2)) \right)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

La zone de Brillouin est $-\pi \leq k_c \leq \pi$ et $t = \frac{t_a}{t_c}$. Cette structure ouvre un gap. Cette ouverture du gap qui est liée aux systèmes de basse dimension et à la structure magnétique, peut être à l'origine de l'instabilité structurale zigzag de l'échelle Ludwigite. L'énergie électronique totale par barreau peut être rapidement calculée comme,

$$\begin{aligned} \frac{U}{2t_c} &= -\frac{2}{\pi} \sqrt{2 + t^2 + \frac{1}{2}t^2 (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) - 2 \cos(\theta_1 + \theta_2)} \\ &\quad - \text{EllipticE} \left(\frac{2(1 - \cos(\theta_1 + \theta_2))}{2 + t^2 + \frac{1}{2}t^2 (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) - 2 \cos(\theta_1 + \theta_2)} \right) - \\ &\quad 2 \frac{J_c S^2}{t_c} \cos(\theta_1 + \theta_2) + \frac{J_a S^2}{t_c} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) - \frac{J_c S^2}{t_c}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

EllipticE, indique l'intégrale elliptique complète *E*. Le diagramme de phase magnétique de la phase I_a ainsi que la phase F , sont représentés sur la figure 3.17, et sur la figure 3.18.

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

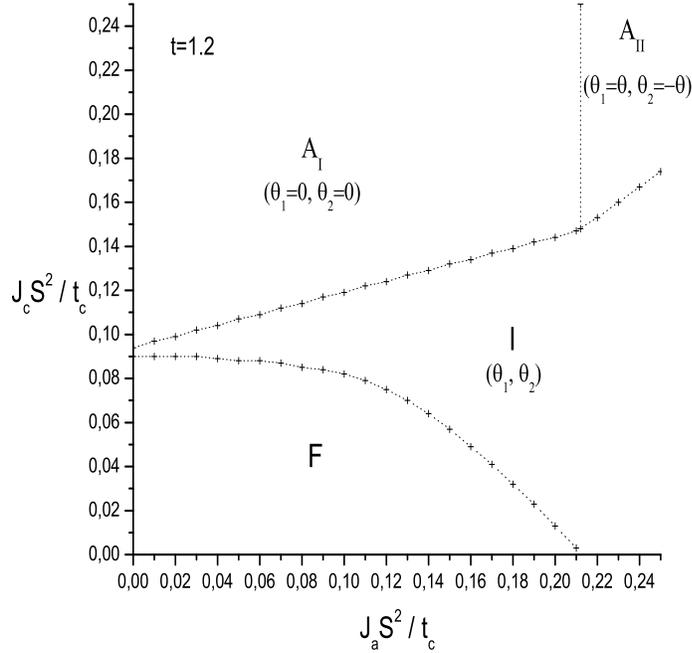


FIG. 3.17 – Diagramme magnétique de la phase I_a . La figure montre aussi la phase ferromagnétique pour des valeurs petites de l'interaction de super-échange. La valeur de t est égale à 1.2. Je montre sur la figure $I \leftrightarrow I_a$.

Par exemple, pour une valeur de $t = 1.2$, la figure 3.17 montre les phases $A_I \equiv (\theta_1 = 0, \theta_2 = 0)$ et $A_{II} \equiv (\theta_1 = \theta, \theta_2 = -\theta)$. Les phases A_I et A_{II} sont des phases complètement antiferromagnétiques dans la direction c . A cause du mécanisme de double-échange, les électrons sont piégés dans les barreaux de l'échelle. Ce piégeage magnétique va être très important pour la distribution de charge de l'échelle.

Le diagramme magnétique présente également une phase générale (θ_1, θ_2) . Pour θ_1 assez différent de θ_2 , la phase magnétique a une dimérisation zigzag du hopping électronique qui est liée à l'ordre de charge zigzag de l'échelle.

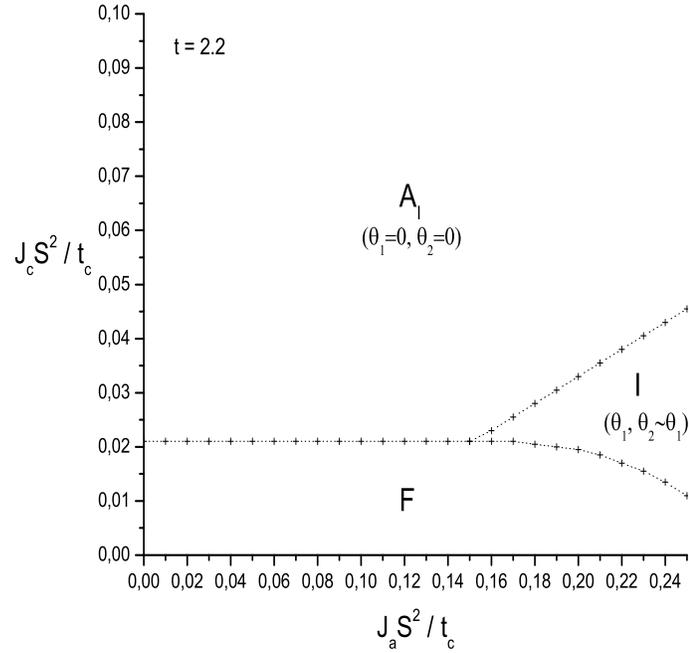


FIG. 3.18 – Diagramme magnétique de la phase I_a . La figure montre aussi la phase ferromagnétique pour des valeurs petites de l'interaction de super-échange. La valeur de t est égale à 2.2. Je montre sur la figure $I \leftrightarrow I_a$.

La minimisation numérique montre que la transition de la phase $I_a \rightarrow (\theta_1 \cong \theta, \theta_2 \cong \theta)$, vers la phase $A_I \equiv (\theta_1 = 0, \theta_2 = 0)$, est une transition de stabilité de la phase A_I , c'est-à-dire, est une transition du deuxième ordre. La phase A_I est stable vers la direction $(\theta_1 = \theta, \theta_2 = \theta)$, quand

$$\frac{J_c S^2}{t_c} > \frac{\sqrt{2}}{32t}(4 - t^2) + \frac{1}{4} \frac{J_a S^2}{t_c}. \quad (3.33)$$

La figure 3.17, montre la région de stabilité de la phase A_I pour la valeur de $t = 1.2$. Pour $t = 1.2$, l'équation (3.33) donne $\frac{J_c S^2}{t_c} > 0.0942809 + \frac{1}{4} \frac{J_a S^2}{t_c}$. Cette ligne droite correspond bien à la région trouvée précédemment à partir

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

de la minimisation numérique à 5 angles. L'énergie de la phase A_I , peut être rapidement calculée à partir de l'équation (3.32). L'énergie électronique par barreau est,

$$\frac{U}{2t_c} = -t\sqrt{2} - 3\frac{J_c S^2}{t_c} + 2\frac{J_a S^2}{t_c}. \quad (3.34)$$

L'équation (3.34) permet de démontrer l'instabilité de la phase F de l'équation (3.25) par rapport à la phase A_I , quand $t \geq 2\sqrt{2}$. C'est-à-dire, si t augmente, la phase F recule par rapport à la phase A_I , voir la figure 3.18. Cette phase A_I va également être instable par rapport à la phase A_{II} , la condition de stabilité de la phase A_I étant,

$$\frac{J_a S^2}{t_c} < \frac{t}{4\sqrt{2}}. \quad (3.35)$$

Pour la valeur de $t = 1.2$, cette condition correspond à $\frac{J_a S^2}{t_c} < 0.212132$. L'énergie par barreau et l'angle minimisé de la phase $A_{II} \equiv (\theta_1 = \theta, \theta_2 = -\theta)$ sont,

$$\frac{U}{2t_c} = -\frac{t^2}{8\frac{J_a S^2}{t_c}} - 3\frac{J_c S^2}{t_c} - 2\frac{J_a S^2}{t_c}, \quad (3.36)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{t^2}{16\left(\frac{J_a S^2}{t_c}\right)^2} - 1\right); \quad \frac{J_a S^2}{t_c} > \frac{t}{4\sqrt{2}}. \quad (3.37)$$

La figure 3.18 illustre le diagramme de phase pour la valeur de $t = 2.2$. Cette valeur augmente l'énergie cinétique des électrons sur les barreaux et va diminuer la possibilité d'avoir un alignement ferromagnétique des spins selon la direction c . C'est pour cela, que la phase A_I domine presque tout le diagramme de phase. La ligne droite de la transition $F - A_I$ correspond à la valeur de $\frac{J_c S^2}{t_c} = 0.0211946$. Les conditions de la stabilité de la phase A_I , sont $\frac{J_c S^2}{t_c} > -0.0168741 + \frac{1}{4}\frac{J_a S^2}{t_c}$ et $\frac{J_a S^2}{t_c} < 0.388909$.

Le comportement d'ordre de charge est très intéressant et il va être lié à l'ordre magnétique.

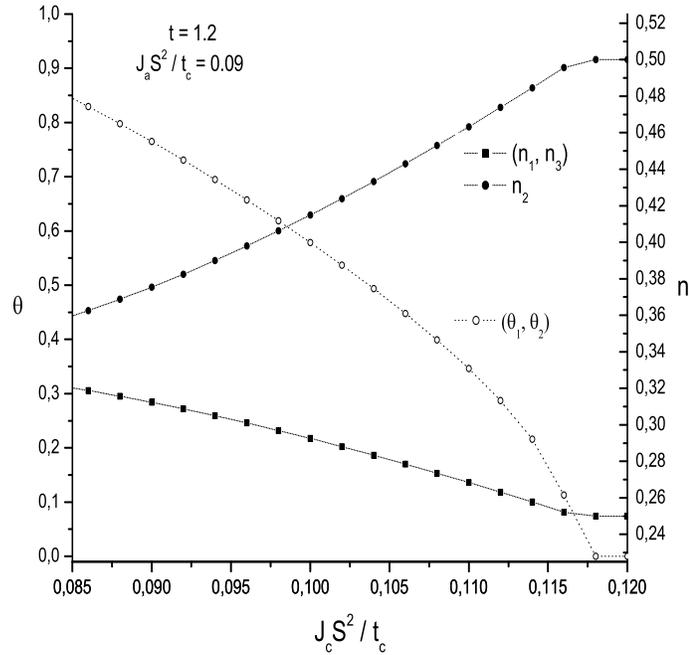


FIG. 3.19 – Distribution des angles θ , et la distribution de charge n , de la phase I_a . La valeur de super-échange est $\frac{J_a S^2}{t_c} = 0.09$. La valeur de t est égale à 1.2. Le sens de la rotation des angles n'est pas considéré.

Les figures 3.19 et 3.20 montrent les angles et la distribution de charge de la phase I_a pour la valeur de $J_a S^2 / t_c = 0.09$ et $J_a S^2 / t_c = 0.18$ en fonction de J_c .

On observe sur les mêmes figures 3.19 et 3.20, que si un angle augmente à cause de l'interaction de super-échange, par exemple si $J_c S^2 / t_c$ augmente, les angles dans la direction c vont augmenter et les angles dans les barreaux ($\theta_1, \theta_2 \sim \theta_1$) vont diminuer grâce au mécanisme de double-échange. La distribution électronique est liée à ce comportement puisque si $J_c S^2 / t_c$ augmente, les électrons, s'ils se trouvent sur les sites centraux des barreaux n_2 , vont

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

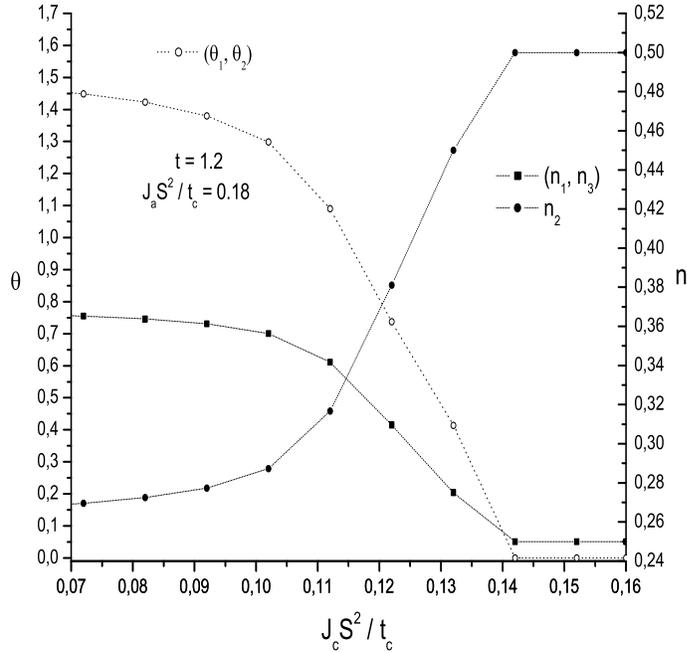


FIG. 3.20 – Distribution des angles θ , et la distribution de la charge n , de la phase I_a . La valeur de super-échange est $\frac{J_a S^2}{t_c} = 0.18$. La valeur de t est égale à 1.2. Le sens de la rotation des angles n'est pas considéré.

gagner de l'énergie cinétique, voir les figures 3.19 et 3.20. Il faut dire que le signe de la rotation des angles n'est pas considéré.

Par contre, la figure 3.21 montre les mêmes variations en fonction de l'interaction de super-échange $J_a S^2 / t_c$. On y observe de façon générale que les angles (θ_1, θ_2) augmentent, la grande différence est la dimérisation de l'échelle grâce à la différence entre les angles. Cette phase a une structure dimérisée zigzag de spin et une distribution zigzag de la charge. La région de dimérisation est contrôlée par la compétition entre les mécanismes de double et de super-échange.

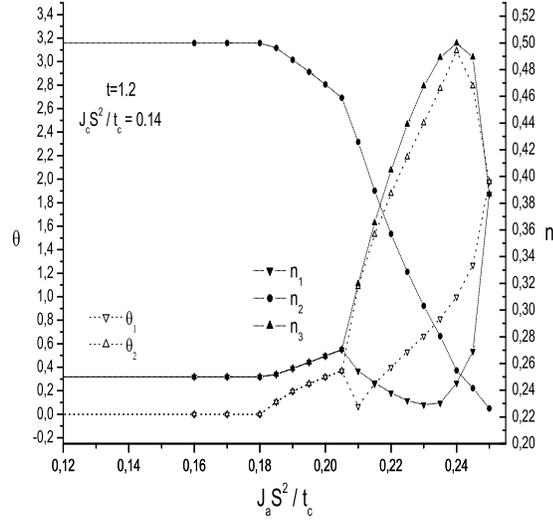


FIG. 3.21 – Distribution des angles θ et distribution de la charge n de la phase I_a . La valeur de super-échange est $\frac{J_c S^2}{t_c} = 0.14$. La valeur de t en 1.2. Le sens de la rotation des angles n'est pas considéré. On peut observer sur la figure, l'apparition de l'ordre de charge ($n_1 \neq n_3$), grâce à la différence des angles ($\theta_1 \neq \theta_2$) dans la phase I_a .

La phase A

La phase A contient les phases $A_I \equiv (\alpha = \pi, \beta = 0, \gamma = \pi, \delta = 0, \epsilon = \pi)$ et $A_{II} \equiv (\alpha = \pi, \beta, \gamma = \pi, \delta, \epsilon = \pi)$. La phase A_I est complètement incluse dans la phase I_a , mais I_a , présente seulement le cas $\delta = -\beta$ de la phase A_{II} . Cette restriction va être importante, puisqu'on ne peut pas obtenir la dégénérescence de la phase A_{II} en analysant la phase I_a . L'énergie cinétique, la dégénérescence et l'ordre de charge de la phase A , ont déjà été trouvées en étudiant la chaîne linéaire pour la concentration d'un tiers. La condition de la dégénérescence peut être vue dans l'équation (2.81) de la solution de

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

la chaîne linéaire, en utilisant le changement des variables ($\beta \rightarrow \theta_1, \delta \rightarrow \theta_2$). L'énergie totale et l'angle θ avec la condition ($\theta_1 = \theta, \theta_2 = -\theta$) peuvent être vues dans l'équation (3.36) et (3.37) respectivement. La dégénérescence de la phase A_{II} peut être liée au comportement de la chaleur spécifique du verre de Wigner à haute température dans le système Ludwigite.

3.2.2 Diagramme magnétique avec distorsion structurale de l'échelle.

La distorsion structurale de l'échelle est indiquée sur la figure 3.5. La distorsion structurale va modifier l'onde de densité de charge en changeant le hopping électronique comme l'indique la même figure 3.5. La distorsion de l'échelle va favoriser les structures magnétiques qui présentent une distorsion zigzag du hopping, comme par exemple la phase I_a quand $\theta_1 \neq \theta_2$ ou la phase I_{bb} . A partir de la minimisation numérique, je trouve vraiment la phase I_a , comme la phase prédominante dans le diagramme de phase magnétique, voir la figure 3.22. La phase I_a considère des phases avec des angles très proches ($\theta_1 \sim \theta_2$), mais elle peut aussi montrer une phase complètement dimérisée des hoppings transversaux $I_{aa} \equiv I_a (\theta_1 \simeq 0, \theta_2 \simeq \pi)$. La figure 3.22, montre le diagramme de phase magnétique en considérant les phases F et I_a , avec distorsion. La figure 3.22 indique que les phases qui n'ont pas une structure zigzag au hopping ($\theta_1 \sim \theta_2$), ne présentent pas non plus la distorsion structurale de l'échelle. La phase I_{aa} est présente dans le diagramme de phase de la figure 3.22, quand l'interaction de super-échange selon la direction c n'est pas très grande. Je trouve la phase I_{aa} quand $\frac{JcS^2}{t_c} \lesssim 0.13$. Dans la suite, je vais étudier les phases F et I_a , avec une distorsion structurale.

La phase F

La figure 3.5 indique la distorsion δ . L'effet de cette distorsion est de changer les valeurs des intégrales de saut électronique dans les barreaux de

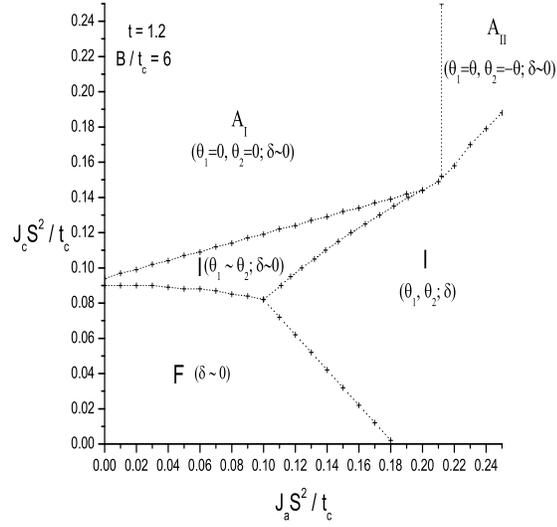


FIG. 3.22 – Diagramme de phase magnétique avec distorsion en utilisant seulement les phases F et I_a . Les phases qui n’ont pas de distorsion sont indiquées avec $\delta \sim 0$. Par contre, les phases $I_a(\theta_1, \theta_2, \delta)$ sont favorisées par la distorsion grâce à la structure zigzag du hopping. Le paramètre t est égal à 1.2 et $\frac{B}{t_c} = 6$. Je montre sur la figure $I \leftrightarrow I_a$.

l’échelle. Cette distorsion de l’échelle va ouvrir un gap au niveau de Fermi et va rendre l’échelle isolante. L’état avec la distorsion va être favorisé grâce à l’ouverture de ce gap. Par exemple, je trouve l’énergie de la phase ferromagnétique sur trois sites en considérant la distorsion δ comme,

$$\frac{U}{2t_c} (t = 1.2) \cong -2.23818 - 0.65556(\delta)^{1.66916} + 3\frac{J_c S^2}{t_c} + 2\frac{J_a S^2}{t_c} + \frac{1}{2}\frac{B}{t_c}\delta^2. \quad (3.38)$$

La minimisation de cette énergie par rapport à la distorsion δ , donne l’équation

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

de la distorsion suivante,

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{1.312851164}{\left(\frac{B}{t_c}\right)^{3.022609}}; \frac{B}{t_c}(t = 1.2) \geq 1.09423453, \\ \delta &= 1; \frac{B}{t_c}(t = 1.2) \leq 1.09423453.\end{aligned}\tag{3.39}$$

Par exemple, pour la valeur de $\frac{B}{t_c} = 6$, la condition de distorsion donne une valeur de δ égale à 0.00583672. La valeur de l'énergie élastique $\frac{B}{t_c}$ ne peut pas avoir une valeur arbitrairement petite, car la distorsion doit être petite, $|\delta| \ll 1$. L'état sans distorsion $\delta = 0$, est bien obtenu en prenant la limite $B \rightarrow \infty$ dans l'équation (3.39). Il est très facile de démontrer que l'état avec la distorsion a une énergie plus basse que l'état sans distorsion si $\delta > 0$. Pour $\delta > 0$, la phase ferromagnétique dimerisée va ouvrir un gap et rendre la phase isolante. La phase dimerisée est donc favorisée par la distorsion. A. Latgé et M. A. Continentino [33] ont étudié la transition structurale de l'échelle Ludwigite en considérant une distorsion du type Peierls. Ils ont étudié la transition à haute température et n'ont pas considéré l'interaction magnétique entre le spin des électrons itinérants et celui des électrons localisés. Ils ont uniquement considéré la contribution cinétique de l'équation (3.38), et ont trouvé une valeur de $\frac{5}{3} = 1.6667$, de l'exposant du paramètre de la distorsion pour $|\delta|^{\frac{5}{3}}$. La valeur de l'exposant que j'ai trouvé est égal à 1.66916, voir l'équation (3.38). Ils ont proposé la transition vers l'état dimérisé comme une cristallisation d'excitons [33]. La distribution de charge a été aussi étudiée par A. Latgé et M. A. Continentino. Ils ont trouvé que le site $Fe3a$, de l'échelle avec distorsion, (voir la figure 3.5), a la plus grande contribution de la charge électronique, contrairement à l'expérience [37]. La spectroscopie Mössbauer indique que le site $Fe2$ a la plus grande distribution électronique indépendamment de la température.

La phase I_a ,

L'énergie totale par barreau de la phase I_a avec distorsion est facilement

trouvée comme,

$$\begin{aligned} \frac{U}{2t_c} &= -\frac{2}{\pi} \sqrt{p+q} \text{EllipticE} \left(\frac{2q}{p+q} \right) + \frac{1}{2} \frac{B}{t_c} \delta^2 + \frac{J_a S^2}{t_c} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) + \\ &\quad - \frac{J_c S^2}{t_c} (1 + 2 \cos(\theta_1 + \theta_2)). \\ p &= 1 - \cos(\theta_1 + \theta_2) + t^2(1 + \delta^2) + \frac{1}{2} t^2(1 + \delta)^2 \cos(\theta_1) + \frac{1}{2} t^2(1 - \delta)^2 \cos(\theta_2), \\ q &= 1 - \cos(\theta_1 + \theta_2). \end{aligned} \quad (3.40)$$

On récupère l'équation (3.32) avec $\delta = 0$. La minimisation numérique montre que la phase $I_a(\theta_1 \sim \theta_2)$ n'a pas de distorsion pour la valeur de l'énergie élastique $\frac{B}{t_c} = 6$. La phase $I_a(\theta_1 \sim \theta_2)$ recule dans le diagramme de phase magnétique par rapport à la phase $I_a(\theta_1 \neq \theta_2)$, quand la distorsion de l'échelle est prise en compte, voir la figure 3.22. Cette phase ne présente pas la distribution zigzag du hopping à cause de l'égalité des angles.

La phase I_{aa}

La phase $I_a(\theta_1 \neq \theta_2)$ contient la phase totalement dimérisée $I_{aa} \equiv I_a(\theta_1 \rightarrow 0, \theta_2 \rightarrow \pi)$, voir la figure 3.23. L'énergie totale peut être obtenue à partir de l'équation (3.40) comme,

$$\frac{U}{2t_c} = -\frac{2}{\pi} \sqrt{4 + t^2(1 + \delta)^2} \text{EllipticE} \left(\frac{4}{4 + t^2(1 + \delta)^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{B}{t_c} \delta^2 + \frac{J_c S^2}{t_c}. \quad (3.41)$$

La minimisation de cette énergie par rapport au paramètre δ donne la condition suivante pour la distorsion,

$$\frac{B}{t_c} \delta - \frac{2t^2(1 + \delta)}{\pi \sqrt{4 + t^2(1 + \delta)^2}} \text{EllipticK} \left(\frac{4}{4 + t^2(1 + \delta)^2} \right) = 0. \quad (3.42)$$

$\text{EllipticK}(m)$, est l'intégrale elliptique complète de première classe $K(m)$. Par exemple, pour la valeur de $\frac{B}{t_c} = 6$, je trouve le paramètre de distorsion δ , égal à,

$$\delta \left(t = 1.2; \frac{B}{t_c} = 6 \right) = 0.147644. \quad (3.43)$$

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

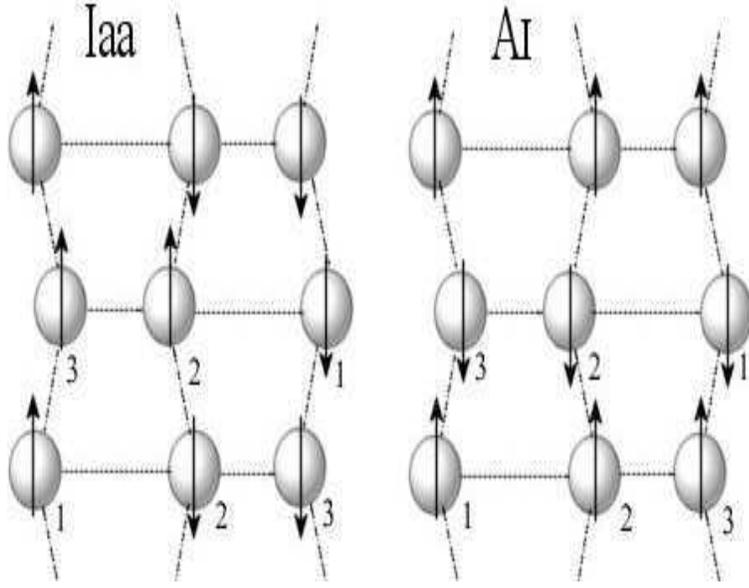


FIG. 3.23 – Distorsion de l'échelle zigzag du système Ludwigite. I_{aa} est la phase totalement dimérisée ($\theta_1 \rightarrow 0, \theta_2 \rightarrow \pi$). A_I indique la distorsion de la phase ($\theta_1 \rightarrow 0, \theta_2 \rightarrow 0$). Les sites (1-3) sont indiqués.

Je trouve aussi que,

$$\frac{U}{2t_c} \left(t = 1.2; \frac{B}{t_c} = 6 \right) < \frac{U}{2t_c} \left(t = 1.2; \frac{B}{t_c} \rightarrow \infty \right) \quad (3.44)$$

Cette phase est instable par rapport à la possibilité d'avoir une valeur finie de l'énergie élastique $\frac{B}{t_c}$. (Voir la figure 3.23 en prenant la symétrie des sites, $4 \rightarrow 1, 5 \rightarrow 2$ et $6 \rightarrow 3, \delta > 0$). Je trouve la distribution de la charge de la phase I_{aa} comme

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{2} - \frac{t(1+\delta)}{2\sqrt{(t(1+\delta))^2 + 4}}, \\ n_2 &= \frac{t(1+\delta)}{2\sqrt{(t(1+\delta))^2 + 4}}, \\ n_3 &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

L'équation (3.42) donne un rapport entre la distorsion δ et la fonction $\frac{B}{t_c}$. La distribution de charge précédente, montre que le site 3 qui est associé à l'ion $Fe3a$ a toujours une charge électronique plus grande que le site 2 ($Fe2$) ou que le site 1 ($Fe3b$), contrairement à l'expérience [37]. Le comportement qualitatif de la phase I_{aa} est très proche du comportement de la distribution de la charge de la phase F . Le comportement de la distribution de la charge est lié à la facilité du mouvement des électrons le long de la direction c de l'échelle. Par exemple, l'équation (3.45) montre que pour la limite $t \rightarrow \infty$, $n_2 = n_3 = \frac{1}{2}$ et $n_1 = 0$. Les électrons sont bien piégés dans les sites 2 et 3 de l'échelle et ils forment une structure zigzag de la charge comme dans l'expérience. Le problème reste toujours d'avoir la limite très grande de l'intégrale de hopping. En revanche si $t \rightarrow 0$, $n_1 = n_3 = \frac{1}{2}$ et $n_2 = 0$. Les électrons se trouvent sur les sites $Fe3a$ et $Fe3b$, contrairement à l'expérience.

La phase A_I

La structure magnétique de la phase A_I avec distorsion est représentée sur la figure 3.23. A partir de l'équation (3.40) on obtient :

$$\frac{U}{2t_c} = -t\sqrt{2(1+\delta^2)} + \frac{1}{2}\frac{B}{t_c}\delta^2 + 2\frac{JaS^2}{t_c} - 3\frac{JcS^2}{t_c}, \quad (3.46)$$

La minimisation de cette énergie par rapport à la distorsion δ , donne le diagramme de phase en fonction de l'énergie élastique $\frac{B}{t_c}$, comme,

$$\begin{aligned} \frac{U}{2t_c} &= -2t + \frac{1}{2}\frac{B}{t_c} + 2\frac{JaS^2}{t_c} - 3\frac{JcS^2}{t_c}; \quad 0 \leq \frac{B}{t_c} \leq t \text{ et } \delta = 1, & (3.47) \\ \frac{U}{2t_c} &= -\frac{t^2}{\frac{B}{t_c}} - \frac{1}{2}\frac{B}{t_c} + 2\frac{JaS^2}{t_c} - 3\frac{JcS^2}{t_c}; \quad t \leq \frac{B}{t_c} \leq \sqrt{2}t \text{ et } \delta = \sqrt{\frac{2t^2}{(\frac{B}{t_c})^2} - 1}, \\ \frac{U}{2t_c} &= -\sqrt{2}t + 2\frac{JaS^2}{t_c} - 3\frac{JcS^2}{t_c}; \quad \frac{B}{t_c} \geq \sqrt{2}t \text{ et } \delta = 0. \end{aligned}$$

La distorsion δ des phases F , I_{aa} et A_I en fonction de l'énergie élastique $\frac{B}{t_c}$, est donnée sur la figure 3.24. La figure montre que la phase I_{aa} présente la plus importante distorsion des trois phases. La distribution de charge est

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

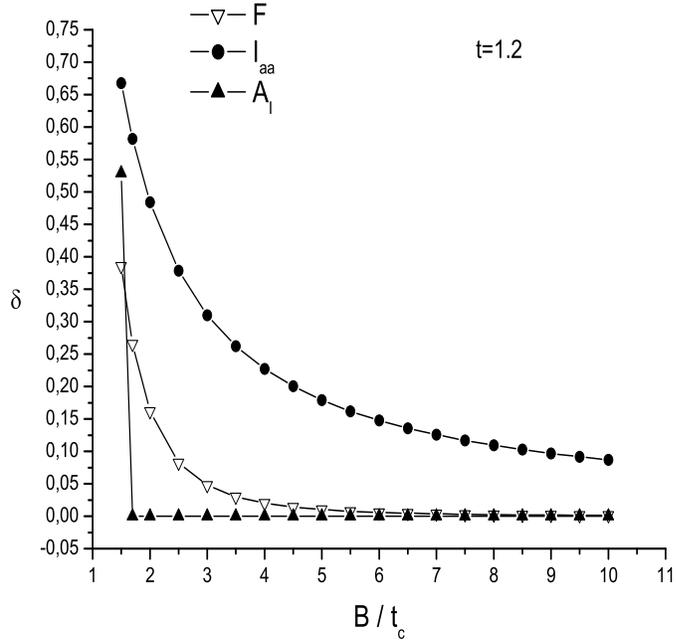


FIG. 3.24 – Distorsion δ des phases F , I_{aa} et A_I en fonction de l'énergie élastique $\frac{B}{t_c}$. La valeur de t est égale à 1.2.

facilement calculée comme, (voir plus tard la solution complète de la phase A_I en fonction de la température),

$$\begin{aligned}
 n_1 &= \frac{(1 - \delta)^2}{4(1 + \delta^2)}, \\
 n_2 &= \frac{1}{2}, \\
 n_3 &= \frac{(1 + \delta)^2}{4(1 + \delta^2)}.
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

La phase A_I présente une distribution de la charge qui est bien en accord avec les données expérimentales. Le site 2 (Fe_2) a la plus grande charge

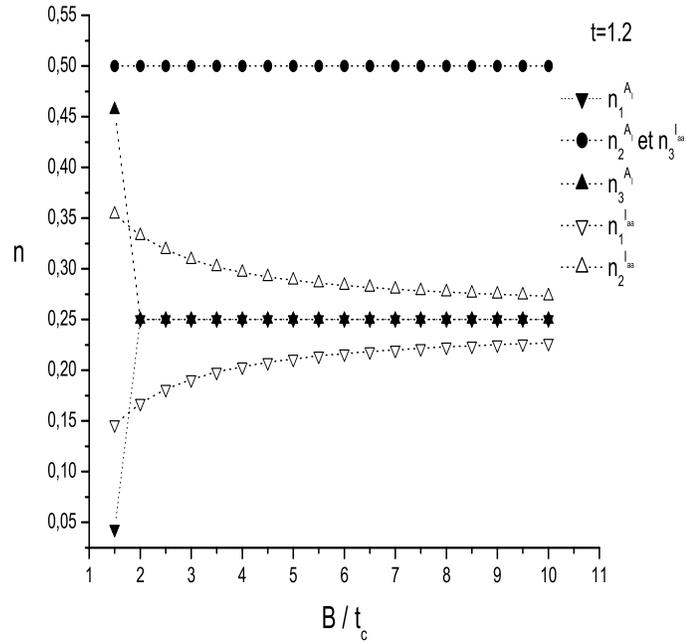


FIG. 3.25 – Distribution de la charge des phases I_{aa} et A_I en fonction de $\frac{B}{t_c}$. La valeur de t est égale à 1.2.

électronique. Pour $\frac{B}{t_c} \rightarrow \infty$, je trouve $\delta \rightarrow 0$ et la distribution de la charge correspond à la distribution que j'ai étudiée auparavant dans le problème sans distorsion de l'échelle. Cette distribution est en accord avec les données expérimentales au-dessus de la température de la transition structurale. La limite $\frac{B}{t_c} \rightarrow 0$ présente la distribution de charge $n_2 = n_3 = \frac{1}{2}$ et $n_1 = 0$. C'est la distribution de charge zigzag de l'expérience, en-dessous de la température de transition structurale [37]. La distribution de charge des phases I_{aa} et A_I , peut être observée sur la figure 3.25. La phase A_I , est bien présente dans le diagramme de phase magnétique et dans la distribution de la charge du système Ludwigite. Le piègeage magnétique de cette phase permet d'expliquer

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

la valeur quasi-constante de la charge au site central de l'échelle, comme dans le cas de l'expérience. Le piégeage magnétique permet également d'expliquer pourquoi la valeur de la charge sur le site central de l'échelle est la plus grande.

3.2.3 Ordre de charge et comportement magnétique du système Ludwigite en fonction de la température.

Les résultats théoriques indiquent que la transition structurale du système Ludwigite peut être liée à la nature magnétique de l'échelle Fe³-Fe²-Fe³ du système. Le mécanisme de Zener plus une interaction de super-échange et l'instabilité de charge des systèmes à basse dimension, créent des ondes de densité de charge zigzag, qui peuvent provoquer la transition structurale via l'interaction entre l'onde de densité de charge et les phonons du réseau. L'ordre de charge est bien décrit par la phase A_I , qui a été trouvée expérimentalement [40]. Les résultats expérimentaux indiquent que les transitions magnétiques du système Ludwigite apparaissent plutôt sur l'échelle 4-1-4 de la Ludwigite. L'ordre magnétique général peut venir des interactions de super super-échange entre les échelles. Ce dernier point veut dire que, peut-être, la phase A_I reste stable en fonction de la température. C'est la raison pour laquelle je propose en première approximation de considérer le comportement de l'ordre de charge en fonction de la température du système Ludwigite, en utilisant seulement la phase magnétique A_I . L'importance de la phase A_I est vitale et en même temps, elle est facile à étudier. C'est pour cela que je vais étudier cette phase en détail en fonction de la température. La phase magnétique A_I , peut être analysée à partir du Hamiltonien suivant,

voir la figure 3.23,

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -t(1-\delta) & 0 \\ -t(1-\delta) & 0 & -t(1+\delta) \\ 0 & -t(1+\delta) & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.49)$$

Les vecteurs de base en fonction des sites de la figure 3.23 sont,

$$|1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |3\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.50)$$

Le site 1 est lié au site Fe3b, le site 2 est lié au site Fe2 et le site 3 au site Fe3a. Les valeurs propres et les vecteurs propres du Hamiltonien de l'équation (3.49) sont,

$$\begin{aligned} \frac{Z_0}{t_c} &= 0, \quad \text{et} \quad \frac{Z_{\pm}}{t_c} = \pm t \sqrt{2(1+\delta^2)}. & (3.51) \\ |\Psi\rangle_0 &= \frac{|\delta-1|}{\sqrt{2(1+\delta^2)}} \left(\frac{\delta+1}{\delta-1} |1\rangle + |3\rangle \right), \\ |\Psi\rangle_{\mp} &= \frac{1-\delta}{2\sqrt{1+\delta^2}} |1\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |2\rangle + \frac{1+\delta}{2\sqrt{1+\delta^2}} |3\rangle. \end{aligned}$$

Z , est l'énergie cinétique, si $E_{\text{elast}} = \frac{1}{2} \frac{B}{t_c} \delta^2$ et $E_{\text{mag}} = 2 \frac{J_a S^2}{t_c} - 3 \frac{J_c S^2}{t_c}$, donc $Z = E - E_{\text{mag}} - E_{\text{elast}}$. La phase du hopping a été enlevée grâce à une transformation de jauge locale [13]. La fonction de Green peut être calculée à partir du Hamiltonien de l'équation (3.49) comme,

$$G = \frac{1}{Z - H}. \quad (3.52)$$

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

Dans la suite, je prend $t_c = 1$ afin de simplifier les notations. Les éléments diagonaux de la fonction de Green sont,

$$\begin{aligned} G_{11} &= \frac{Z^2 - t^2(1 + \delta)^2}{Z(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)})(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)}),} & (3.53) \\ G_{22} &= \frac{Z^2}{Z(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)})(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)})} \text{ et} \\ G_{33} &= \frac{Z^2 - t^2(1 - \delta)^2}{Z(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)})(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)})}. \end{aligned}$$

A partir des fonctions de Green dans l'espace réel, je trouve les densités d'états sur les sites 1, 2 et 3 comme,

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{1(1 + \delta)^2}{2(1 + \delta^2)}\delta_D(Z) + \frac{1(1 - \delta)^2}{4(1 + \delta^2)} \left(\delta_D \left(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \delta_D \left(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) \right), \\ \rho_2 &= \frac{1}{2} \left(\delta_D \left(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) + \delta_D \left(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) \right), \\ \rho_3 &= \frac{1(1 - \delta)^2}{2(1 + \delta^2)}\delta_D(Z) + \frac{1(1 + \delta)^2}{4(1 + \delta^2)} \left(\delta_D \left(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \delta_D \left(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) \right). \end{aligned} \quad (3.54)$$

La densité d'états totale est,

$$\begin{aligned} \rho_T &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3, & (3.55) \\ \rho_T &= \delta_D(Z) + \delta_D \left(Z - t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right) + \delta_D \left(Z + t\sqrt{2(1 + \delta^2)} \right). \end{aligned}$$

La fonction δ_D , est la fonction delta de Dirac. Le comportement de la distribution de charge n_i en fonction de la température peut être analysé à partir de la minimisation de l'énergie totale par rapport au paramètre δ . J'utilise,

$$n_i = \int \rho_i(Z) f(Z, T) dZ, \quad (3.56)$$

$$n_T = 1 = \int \rho_T(Z) f(Z, T) dZ, \quad (3.57)$$

$$U = \int \rho_T(Z) Z f(Z, T) dZ + \frac{1}{2} B\delta^2 + 2JaS^2 - 3JcS^2. \quad (3.58)$$

Comme d'habitude, $f(Z, T) = \frac{1}{\exp(\frac{Z-\mu}{k_B T})+1}$, est la fonction de Fermi. k_B , est la constante de Boltzmann. A partir de l'équation (3.57), le potentiel chimique $\mu = \mu(t, T, \delta)$ peut être obtenu. Le potentiel chimique est aussi une énergie relative à E_{elast} et à E_{mag} .

$$1 = \frac{1}{\exp(\frac{-\mu}{k_B T}) + 1} + \frac{1}{\exp(\frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} + \frac{1}{\exp(\frac{-t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1}. \quad (3.59)$$

Cette équation (3.59) donne une solution simple pour la limite de température $T \rightarrow \infty$. Soit la solution $\exp(\frac{-\mu}{k_B T}) = 2$, ou $\mu = -k_B T \ln 2$. A cette température, les électrons se trouvent complètement distribués sur tous les états possibles du système et il n'y a pas d'énergie cinétique totale. L'équation cubique du potentiel chimique est,

$$\exp(\frac{-3\mu}{k_B T}) - \exp(\frac{-\mu}{k_B T}) \left(1 + 2 \cosh \left(\frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}}{k_B T} \right) \right) - 2 = 0. \quad (3.60)$$

L'énergie totale $U = U(t, T, B, \delta)$ peut être trouvée à partir de l'équation (3.58) comme,

$$U = \frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}}{\exp(\frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu(T,\delta,t)}{k_B T}) + 1} - \frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}}{\exp(\frac{-t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu(T,\delta,t)}{k_B T}) + 1} + \quad (3.61)$$

$$+ \frac{1}{2}B\delta^2 + 2JaS^2 - 3JcS^2.$$

La minimisation de cette énergie va donner le diagramme de phase de la distorsion δ , comme une fonction de $\delta = \delta(t, T, B)$. A partir de $\delta = \delta(t, T, B)$ et de $\mu = \mu(t, T, \delta(B))$, la distribution électronique en fonction de la température

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

peut être calculée à partir de l'équation (3.56) comme,

$$\begin{aligned}
n_1 &= \frac{1(1+\delta)^2}{2(1+\delta^2)} \frac{1}{\exp(\frac{-\mu}{k_B T}) + 1} + \\
&+ \frac{1(1-\delta)^2}{4(1+\delta^2)} \left(\frac{1}{\exp(\frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} + \frac{1}{\exp(\frac{-t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} \right), \\
n_2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\exp(\frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} + \frac{1}{\exp(\frac{-t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} \right), \\
n_3 &= \frac{1(1-\delta)^2}{2(1+\delta^2)} \frac{1}{\exp(\frac{-\mu}{k_B T}) + 1} + \\
&+ \frac{1(1+\delta)^2}{4(1+\delta^2)} \left(\frac{1}{\exp(\frac{t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} + \frac{1}{\exp(\frac{-t\sqrt{2(1+\delta^2)}-\mu}{k_B T}) + 1} \right).
\end{aligned} \tag{3.62}$$

L'énergie totale dans la limite de haute température est, $U(T \rightarrow \infty) - (2JaS^2 - 3JcS^2) = 0$, et le système ne présente pas de distorsion. La distribution de charge est simplement, $n_1 = n_2 = n_3 = \frac{1}{3}$. L'ordre de charge est brisé et l'échelle montre une distribution électronique parfaite. La limite $T \rightarrow 0$, est facile à étudier. L'équation (3.60) donne pour l'énergie de Fermi, $\epsilon_F = \mu(T = 0K) = -\frac{1}{2}t\sqrt{2(1+\delta^2)}$, et l'énergie totale devient,

$$U(T = 0K; t_c = 1) = -t\sqrt{2(1+\delta^2)} + \frac{1}{2}B\delta^2 + 2JaS^2 - 3JcS^2. \tag{3.63}$$

Cette énergie correspond à la solution de l'équation (3.46) qui a été étudiée auparavant. Je trouve la distribution de la charge à $T = 0K$ comme,

$$\begin{aligned}
n_1 &= \frac{1(1-\delta)^2}{4(1+\delta^2)}, \\
n_2 &= \frac{1}{2}, \\
n_3 &= \frac{1(1+\delta)^2}{4(1+\delta^2)}.
\end{aligned} \tag{3.64}$$

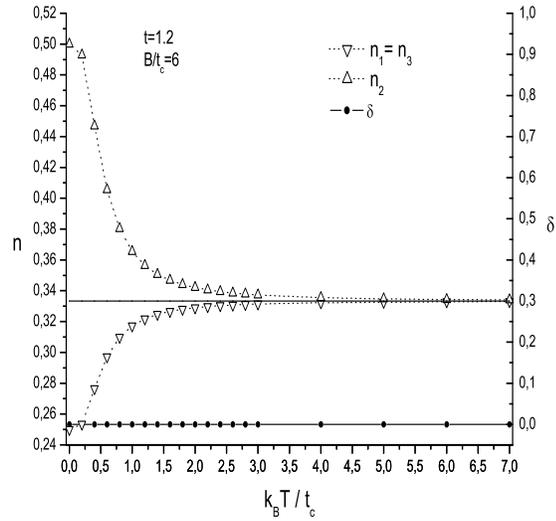


FIG. 3.26 – Distribution de charge et la distorsion de l'échelle en fonction de la température. Le paramètre élastique a été choisi avec une valeur de $\frac{B}{t_c} = 6$.

La distribution à $T = 0K$ est la distribution qui a déjà été étudiée auparavant dans l'équation (3.48). La distorsion $\delta = \delta(t, T, B)$, et la distribution de la charge $n_i = n_i(t, T, \delta(B))$, sont représentées sur la figure 3.26, pour la valeur de l'énergie élastique de $\frac{B}{t_c} = 6$. Cette figure montre qu'à cette valeur de l'énergie élastique, le système ne présente pas la distorsion de l'échelle et on trouve que les sites 1 et 3 ont la même distribution de la charge. L'effet de la température sur la charge électronique est de distribuer uniformément la charge sur tous les sites de l'échelle. La figure 3.26 montre la distribution. Quand la température est infinie, la charge a une valeur uniforme de $\frac{1}{3}$. Le potentiel chimique $\mu = \mu(t, T, \delta(B))$ et l'énergie $U - E_{mag}$ peuvent être observés sur la figure 3.27, pour la même valeur d'énergie élastique de $\frac{B}{t_c} = 6$. On observe sur la figure 3.27 que l'énergie tend vers zéro quand la température

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

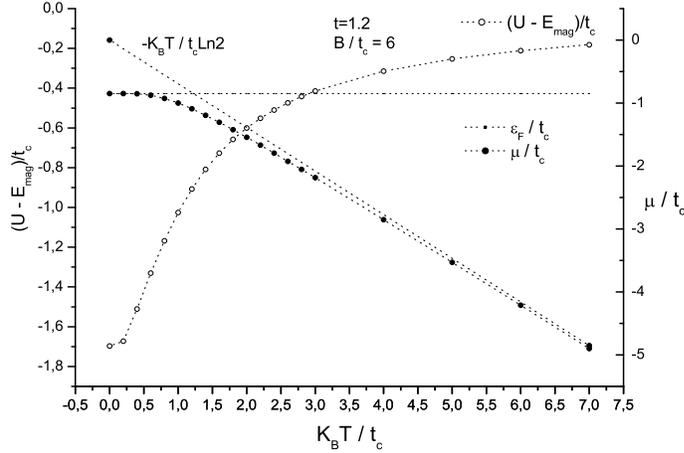


FIG. 3.27 – Energie $U - E_{mag}$ et le potentiel chimique $\mu = \mu(t, T, \delta(B))$ de l'échelle en fonction de la température. Le paramètre élastique a été choisi avec une valeur de $\frac{B}{t_c} = 6$.

augmente, grâce à la distribution uniforme des électrons sur les états excités du système. Le potentiel chimique peut être observé sur la même figure 3.27. On y voit la valeur de l'énergie de Fermi ϵ_F , lorsque la température tend vers zéro. Pour une température très grande, la même figure montre la limite linéaire du potentiel chimique, soit $\mu = -k_B T \ln 2$. Si l'énergie élastique a une valeur plus petite, par exemple $\frac{B}{t_c} = 1.8$, la figure 3.28, montre que l'échelle présente une région de distorsion. La distorsion va produire l'ordre de charge zigzag à l'échelle, qui est le comportement de l'expérience [37]. Le comportement de l'expérience indique qu'il y a effectivement une région de distorsion et par conséquent, il existe un ordre de charge. L'expérience montre que le site Fe2 présente la plus grande contribution électronique des trois sites de l'échelle. La figure 3.28, montre les deux paramètres de la transition d'ordre de charge à basse et à haute température. Le comportement quasi-constant

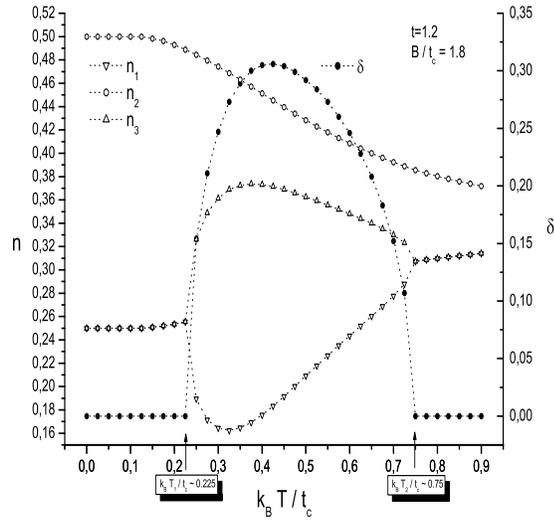


FIG. 3.28 – Distribution de charge et distorsion de l'échelle en fonction de la température. Le paramètre élastique a été choisi avec une valeur de $\frac{B}{t_c} = 1.8$.

de la distribution de la charge à basse température, est une conséquence du gap du système magnétique A_I . Si la température augmente les électrons ont besoin d'une certaine énergie thermique pour sauter le gap et pour arriver aux états de plus haute énergie. A basse température, la distorsion augmente, peut être parce que les électrons arrivent au premier état excité du système. La diminution de la distorsion à haute température est une conséquence de la contribution des trois états excités de la phase A_I . A très haute température, les électrons occupent tous les états excités et c'est la raison pour laquelle il n'y a pas de distorsion. La figure 3.29 indique le comportement de l'énergie et du potentiel chimique très proche de la région de la distorsion. La figure 3.30 montre la distribution de la charge et la distorsion pour une valeur de l'énergie élastique de $\frac{B}{t_c} = 1.67$. A ce valeur là de l'énergie, il y a une dis-

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

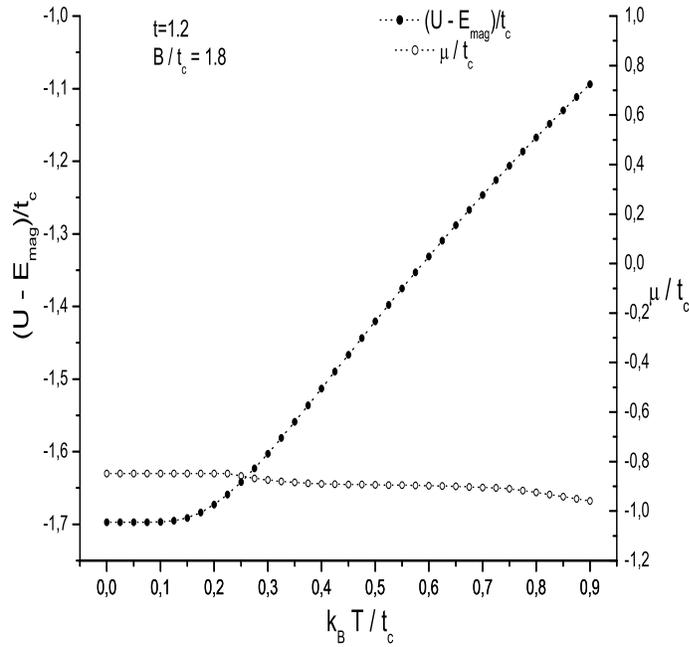


FIG. 3.29 – Energie $U - E_{mag}$ et le potentiel chimique $\mu = \mu(t, T, \delta(B))$ de l'échelle en fonction de la température. Le paramètre élastique a été choisi avec une valeur de $\frac{B}{t_c} = 1.8$.

torsion de l'échelle pour une température de 0 K. A plus haute température, je trouve le même comportement qualitatif que pour une valeur d'énergie élastique plus élevée. Ce comportement, avec seulement une température de transition d'ordre de charge, a été trouvé expérimentalement par A. P. Douvalis en utilisant la spectroscopie Mössbauer, et en étudiant des polycristaux [36]. Les résultats de Douvalis sont en contradiction avec les résultats de J. Larrea [37] obtenus sur monocristaux.

Conclusions

L'étude du comportement magnétique et de l'ordre de charge du système

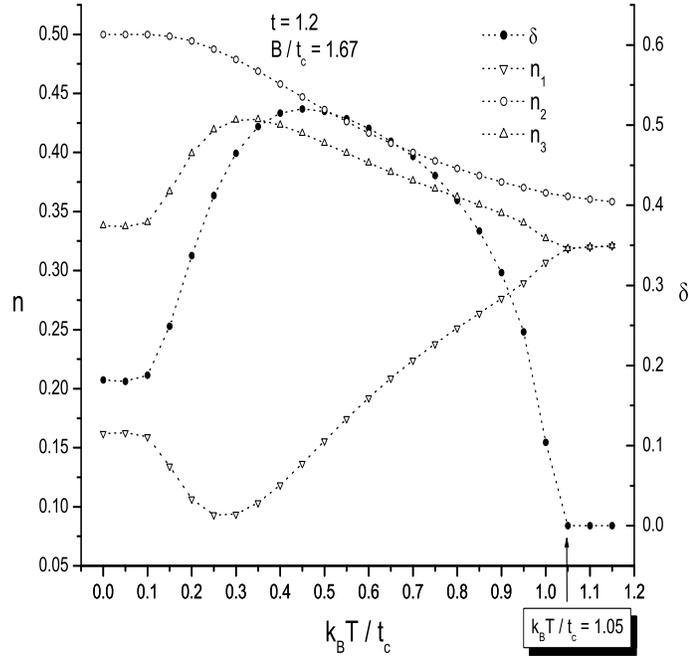


FIG. 3.30 – Distribution de charge et distorsion de l'échelle en fonction de la température. Le paramètre élastique a été choisi avec une valeur de $\frac{B}{t_c} = 1.67$.

Ludwigite est très intéressant. La basse dimension des structures où l'ordre de charge apparaît suggère d'utiliser l'instabilité de charge des systèmes a basse dimension comme le mécanisme fondamental. A partir du modèle de double-échange de Zener et de la structure magnétique du système Ludwigite, nous avons pu obtenir des structures magnétiques avec une modulation zigzag au hopping. Ces structures sont favorisées par une distorsion structurale de l'échelle. En réalité, nous pensons que la structure magnétique du système Ludwigite est présente lors de la transition structurale de l'échelle. On peut utiliser l'interaction entre l'onde de densité de charge et les phonons

3.2 Diagramme de phase magnétique, ordre de charge et transition structurale

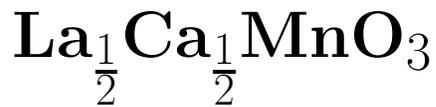
du réseau pour obtenir la distorsion physique de l'échelle. L'idée de ce travail a été de démontrer qu'en utilisant un modèle purement électronique en plus de la structure magnétique, nous étions capable d'obtenir des structures avec une modulation zigzag du hopping, lesquelles pourraient favoriser une distorsion structurale de même symétrie. Les diagrammes de phase magnétiques démontrent cette hypothèse. Nous avons pu obtenir de cette façon, les phases magnétiques qui ont été trouvés expérimentalement [34]. Afin de comparer les résultats de la distribution de charge avec les résultats de l'expérience, j'ai proposé en première approximation de regarder la phase A_I comme une phase stable en fonction de la température dans les échelles 3-1-3. J'ai proposé d'étudier le comportement magnétique global, comme le comportement lié aux échelles 4-1-4 et aux interactions entre les échelles. A partir de l'approximation, j'ai pu comparer les résultats de la distribution de la charge, avec les résultats de la spectroscopie Mössbauer. J'ai obtenu un très bon accord qualitatif. Le diagramme magnétique a été étudié en utilisant une symétrie de spin de deux fois le paramètre c , la symétrie ayant été choisie en fonction de la symétrie de la transition structurale.

Pour obtenir le diagramme de phase magnétique complet, il faudrait ouvrir la symétrie de spin à l'infini comme pour le problème de la chaîne linéaire. Le diagramme devrait alors présenter des structures très intéressantes comme la séparation de phase qui a été trouvée en étudiant la chaîne linéaire. Les résultats de la spectroscopie Mössbauer en [36] et en [37], sont en contradiction dans la région à basse température $T \lesssim 70K$. A. P. Douvalis, a trouvé que l'ordre de charge et la distorsion structurale dans l'échelle 3-2-3, ne disparaissent pas à basse température [36]. Par exemple, ce comportement est en accord avec la phase I_a , laquelle présente une structure zigzag du hopping et qui, par conséquence, va favoriser la distorsion structurale de l'échelle. Cette phase I_a a été aussi proposée par P. Bordet et al. [40], à une température de $\sim 10K$. Par contre, J. Larrea et al. trouve que la distorsion structurale et

l'ordre de charge disparaissent à basse température $T \lesssim 70K$. Par exemple la phase A_I , peut être en accord avec ce comportement. Dans la référence [40] la structure A_I , a été trouvée vers une température de $\sim 82K$. Le comportement activé thermiquement de la résistivité autour de la température de transition structurale $\sim 283K$ peut être lié au piégeage des électrons dans les barreaux de la phase A_I . Autrement dit, la distorsion structurale dans la phase A_I va ordonner de façon zigzag ces électrons selon la direction c de l'échelle. Le comportement de la chaleur spécifique attribué à un verre de Wigner à haute température est en accord avec la dégénérescence analytique de la phase A_{II} .

Chapitre 4

Le système Manganite



4.1 Introduction

Le système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$ est un cas particulier du système général $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LaCaMnO). Les propriétés physiques de ces manganites sont très intéressantes puisqu'elles sont une conséquence de la compétition de nombreux phénomènes physiques comme par exemple : le mouvement électronique t , l'interaction de Hund J_H , l'interaction de super-échange J , l'interaction électronique intraatomique U , le champ cristallin Δ_c , la distorsion de Jahn-Teller δ_{JT} . Wollan et Koehler [41] ont étudié les structures magnétiques de ces systèmes manganites à partir d'une étude de diffraction de neutrons. Ils ont trouvé la phase magnétique A , pour la concentration de $x \cong 0$. La phase A est constituée par des plans ferromagnétiques (F) qui sont couplés de façon antiferromagnétique (AF), voir la figure 4.4. Pour une concentration plus grande $x \sim 0.3$, ils ont identifié la phase ferromagnétique F. La phase F, est constituée par des spins totalement polarisés, voir la figure 4.4. Pour $x \gtrsim \frac{1}{2}$, une phase du type CE a été trouvée. Cette phase

est constituée principalement par des structures zigzag F, lesquelles sont couplées de manière AF, voir la figure 4.4. Wollan et Koehler ont identifié la phase C, pour des concentrations très proches de la concentration $x = 1$. La phase magnétique C est constituée par des chaînes F à une dimension, lesquelles sont couplées de façon AF. Finalement, la phase complètement AF du type G, a été trouvée pour la concentration de $x = 1$. Goodenough [42], a expliqué ces structures magnétiques en proposant la théorie de l'échange semi-covalente. Il a considéré trois énergies principales pour constituer un solide : électrostatique, électronique et élastique. En fonction de ces énergies il a proposé des liaisons entre l'ion manganèse Mn et l'ion oxygène O. Il a utilisé l'énergie électrostatique pour introduire la liaison ionique entre par exemple l'ion Mn^{3+} et l'ion de l'oxygène O^{2-} . Il a proposé aussi la liaison covalente ou semi-covalente en regardant le transfert d'un électron de l'oxygène 2p vers un orbital vide 3d de l'ion de manganèse. Il a trouvé que la liaison covalente est la liaison la plus stable grâce aux interactions coulombiennes. Il a utilisé la théorie de double-échange de Zener pour étudier la liaison du type $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. A partir de la théorie de l'échange semi-covalente, Goodenough a bien prédit la phase CE pour la concentration $x = \frac{1}{2}$. Il a trouvé que l'énergie élastique est très importante pour stabiliser la phase CE à $x = \frac{1}{2}$.

Au sujet des propriétés de transport, les systèmes manganites LaCaMnO présentent des transitions métal-isolant en fonction de la concentration x et de la température T [43]. Par exemple, autour de la concentration $x \sim \frac{1}{3}$, les systèmes sont métalliques et il existe une transition métal-isolant à la température de Curie T_c . La résistivité électrique montre un comportement métallique au-dessous de la température de Curie, lequel peut être expliqué avec la théorie de double-échange de Zener. Au-dessus de la température de Curie, les systèmes montrent un comportement activé de la résistivité électrique, laquelle peut être lié à la formation des polarons magnétiques

4.1 Introduction

[43] et [44]. Si on augmente la concentration de calcium $x > \frac{1}{2}$, c'est-à-dire, si on commence à réduire le nombre d'électrons des ions de manganèse, les systèmes LaCaMnO, présentent un état isolant [43]. Pour des concentrations plus grandes que $\frac{1}{2}$, les structures magnétiques AF présentent une transition AF paramagnétique (P) à la température de Néel T_N . Pour la concentration de $x = \frac{1}{2}$, le système manganite est principalement isolant. L'aimantation montre une contribution très importante autour de la concentration $x \sim \frac{1}{3}$, [8]. Au-delà de cette concentration, à $x \sim 1$ et à $x \sim 0$, les systèmes LaCaMnO ne montrent pas d'aimantation [8]. La conductivité électrique est aussi très importante pour la même concentration de $x \sim \frac{1}{3}$. Si on augmente ou si on diminue la concentration de calcium par rapport à $x \sim \frac{1}{3}$, la conductivité électrique diminue [8]. Autour de la concentration de $x \sim \frac{1}{3}$, et très proche de la température de Curie T_c , les systèmes manganites présentent aussi le phénomène de la magneto-résistance [8]. La magneto-résistance est liée au piège électronique qui est une conséquence de la structure magnétique. Le système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$, est paramagnétique et isolant au-dessus de la température de Curie $T_c \simeq 225\text{K}$. Entre cette température de Curie et la température de Néel $T_N \simeq 155\text{K}$, ce système présente un changement des paramètres du réseau qui est lié à la distorsion Jahn-Teller et à l'ordre de charge au système [44]. L'ordre de charge est aussi très lié à l'ordre orbital grâce à la localisation électronique et à la répulsion coulombienne. Au-dessous de la température de Néel, la structure magnétique est du type CE [41], [45]. Goodenough a proposé la structure CE et aussi un ordre de charge du type $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. D'après lui, l'ordre orbital est une conséquence de l'ordre de charge. Goodenough a trouvé que l'ordre de charge et l'ordre orbital devraient produire une distorsion de l'octaèdre Mn^{3+}O_6 . La distorsion de l'octaèdre Mn^{3+}O_6 a été trouvée à partir d'une étude de la diffraction de neutrons et de la diffraction synchrotron de rayons x [44]. La structure CE avec un ordre de charge du type $\text{Mn}^{3+} -$

Mn^{4+} a été récemment remise en question par J. Garcia *et al.* [46] et par A. Daoud-Aladine *et al.* [47]. J. Garcia et A. Daoud-Aladine ont étudié le système $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, ils ont trouvé que la structure de ce système n'est pas compatible avec l'ordre de charge $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. A. Daoud-Aladine a proposé un modèle qui est basé sur le polaron de Zener [47]. S. Grenier *et al.*, [45] par contre, ont trouvé que leurs résultats sont plutôt en accord avec la structure d'ordre de charge du type CE avec un ordre de charge $3d^{3.5+\delta} - 3d^{3.5-\delta}$, $\delta \ll 0.5$. Pour cela, ils ont utilisé la diffraction résonante de rayons x.

4.2 La stabilité de la phase CE à $T=0\text{K}$

Dans la suite, je vais étudier la stabilité de la structure CE du système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$, à la température de 0K. Afin d'étudier la stabilité des structures magnétiques, je vais analyser la configuration électronique du manganèse Mn. La configuration est, $\text{Mn}_{25} = [\text{Ar}_{18}]4s^23d^5$. Si on est en train d'étudier le système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}^{3+}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}^{2+}\text{Mn}^{3.5+}\text{O}_3^{2-}$, on trouve que l'ion de manganèse $\text{Mn}^{3.5+}$, présente la configuration électronique suivante $\text{Mn}^{3.5+} = [\text{Ar}_{18}]3d^{3.5}$. Il y a 3.5 électrons dans les orbitales 3d du manganèse. La structure $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$, est constituée principalement par des octaèdres MnO_6 . L'influence des oxygènes sur l'ion de manganèse dans les octaèdres MnO_6 , est obtenue en considérant le champ cristallin Δ_c . Le champ cristallin va briser la dégénérescence des 5 orbitales 3d de l'atome libre de Mn et séparer les orbitales en deux orbitales 3d d'haute énergie e_g , et entre trois orbitales 3d de basse énergie t_{2g} [48].

Les orbitales t_{2g} , peuvent être considérées comme localisées en première approximation, puisqu'il n'y a pas beaucoup de recouvrement entre les orbitales t_{2g} de l'ion de manganèse et les orbitales $2p$ de l'oxygène [8].

Le système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$, présente un état haut spin des

4.2 La stabilité de la phase CE à T=0K

électrons t_{2g} [8]. On peut considérer le système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$, comme un système qui présente trois électrons dans trois orbitales t_{2g} , avec un spin totalement polarisé $S = \frac{3}{2}$, et $\frac{1}{2}$ électron de conduction dans les orbitales e_g . On peut regarder les spins t_{2g} comme des spins classiques $S \rightarrow \infty$. Ce modèle ionique semi-classique va être introduit à partir d'un Hamiltonien de liaisons fortes. Je vais utiliser principalement le modèle de double-échange $J_H \rightarrow \infty$, plus l'interaction de super-échange J pour les calculs. Pour étudier la stabilité, je vais proposer des structures magnétiques, afin de trouver un mécanisme qui pourrait être le principal responsable de la formation de la structure CE.

Le Hamiltonien à étudier est donc,

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} (t_{i,j}^{L,L'} \cos \frac{\theta_{i,j}}{2} c_i^\dagger c_j + h.c.) + JS^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \cos \theta_{i,j}. \quad (4.1)$$

Le premier terme à droite dans l'équation (4.1), représente le mouvement électronique du type double-échange entre des sites premiers voisins i et j . Pour le hopping, je considère la possibilité d'avoir deux orbitales dégénérées e_g , que je symbolise comme L et L' , dans les intégrales de saut électronique $t_{i,j}^{L,L'}$. Le terme, $\cos \frac{\theta_{i,j}}{2}$, considère la liaison entre le mouvement électronique et les angles de la structure magnétique des ions localisés dans le modèle de double-échange avec $J_H \rightarrow \infty$. Le deuxième terme est l'interaction de super-échange entre les spins classiques des ions localisés.

La phase A

(a) Afin d'examiner l'effet de la dégénérescence des deux orbitales e_g sur la stabilité de la structure magnétique A, je vais considérer d'abord une seule orbitale e_g . Soit l'orbitale considéré $d_{x^2-y^2}$. Le hopping électronique est du type $dd\sigma$, et il peut être paramétrisé selon les règles de Slater et Koster [49]. Le hopping vers les directions x et y , peut être écrit simplement comme t , et est égal à 0, vers la direction z , voir l'équation (4.6). La condition $J_H \rightarrow \infty$, permet aussi de piéger les électrons de conduction dans les plans

ferromagnétiques dans la structure magnétique A . La dispersion peut être rapidement calculée comme [21],

$$\frac{Z(\phi_x, \phi_y)}{t} = -2(\cos \phi_x + \cos \phi_y). \quad (4.2)$$

La première zone de Brillouin est donnée par la condition $-\pi \leq (\phi_x, \phi_y) \leq \pi$. Pour obtenir l'énergie électronique totale, il faut calculer l'énergie de tous les états électroniques dès l'état fondamental à $\phi_x = \phi_y = 0$, jusqu'à l'énergie de Fermi qui correspond à avoir la concentration électronique de $\frac{1}{2}$ dans l'orbitale e_g . La surface de Fermi pour l'énergie de Fermi $\frac{Z}{t} = 0$, peut être observée dans la figure 4.1 pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$.

Le nombre d'électrons N et l'énergie totale par site $\frac{U}{t}$ sont,

$$N = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\phi_x d\phi_y = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \left(\int_0^{-\phi_x+\pi} d\phi_y \right) d\phi_x = \frac{1}{2}. \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \left(\int_0^{-\phi_x+\pi} d\phi_y (-2(\cos \phi_x + \cos \phi_y)) \right) d\phi_x + \frac{JS^2}{t}. \\ &= -\frac{8}{\pi^2} + \frac{JS^2}{t} = -0.810569 + \frac{JS^2}{t}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

(b) Maintenant, je vais considérer l'influence de l'autre orbitale dégénérée e_g . La base des deux orbitales par site est,

$$|1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2), \quad (4.5)$$

$$|2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |d_{3z^2-r^2}\rangle = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2).$$

Le hopping peut être écrit comme [49],

$$\begin{aligned} t_x^{11} &= -\sqrt{3}t_x^{12} = 3t_x^{22} = t, \\ t_y^{11} &= \sqrt{3}t_y^{12} = 3t_y^{22} = t, \\ t_z^{22} &= \frac{4}{3}t; \quad t_z^{11} = t_z^{12} = 0. \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.2 La stabilité de la phase CE à T=0K

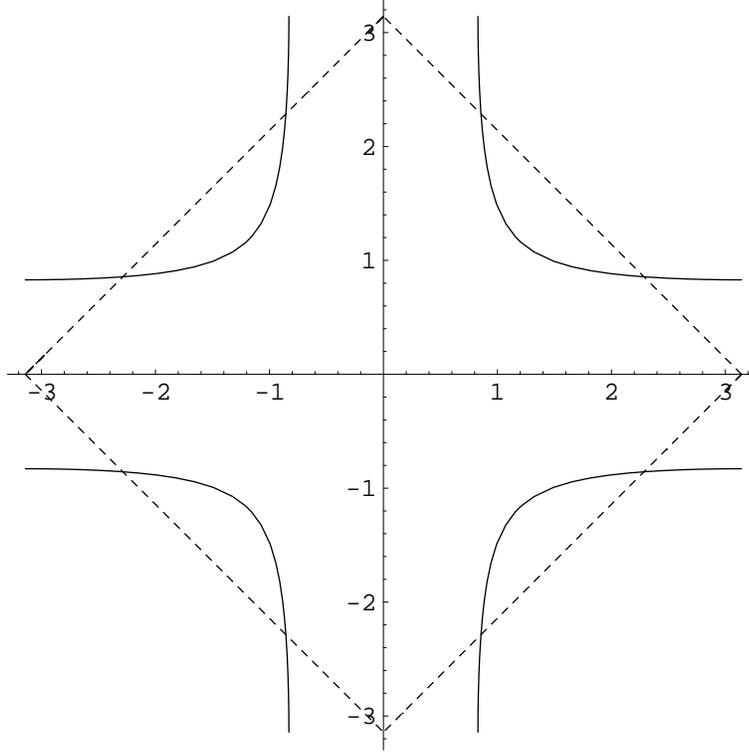


FIG. 4.1 – Surface de Fermi à deux dimensions de la phase A pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$. Les lignes pointillées symbolisent la surface de Fermi pour le problème à une orbitale. La surface de Fermi à deux orbitales est aussi représentée sur la même figure.

La dispersion est obtenue à partir du déterminant de la matrice suivante, (j'ai utilisé le changement de variable $t_o = \frac{4}{3}t$),

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\frac{3}{2}(\cos \phi_x + \cos \phi_y) - \frac{Z}{t_o} & \frac{\sqrt{3}}{2}(\cos \phi_x - \cos \phi_y) \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(\cos \phi_x - \cos \phi_y) & -\frac{1}{2}(\cos \phi_x + \cos \phi_y) - \frac{Z}{t_o} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.7)$$

La dispersion est,

$$\frac{Z_{\pm}}{t_o} = -(\cos \phi_x + \cos \phi_y) \pm \sqrt{(\cos \phi_x + \cos \phi_y)^2 - 3 \cos \phi_x \cos \phi_y}. \quad (4.8)$$

La dispersion montre deux bandes à trois dimensions. L'énergie de Fermi est -1.135615 et l'énergie totale cinétique par site en unités de t_o est de -0.919439 . L'énergie cinétique plus l'énergie magnétique est,

$$\frac{U}{t_o} = -0.919439 + \frac{JS^2}{t_o}. \quad (4.9)$$

La surface de Fermi pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$, est représentée sur la figure 4.1. A partir de l'équation (4.4), je peux bien démontrer que la phase A avec seulement une orbitale a une énergie plus élevée que la même phase en considérant deux orbitales. L'effet de l'autre orbitale est de diminuer l'énergie cinétique des électrons de conduction. L'énergie cinétique totale de la phase A avec deux orbitales a été également calculée dans la référence [50].

La phase CE et la phase C

(a) D'abord, je vais considérer le cas de la phase CE à une orbitale $d_{x^2-y^2}$. Grâce à la symétrie $x - y$ du hopping, le problème cinétique est réduit au problème de la chaîne linéaire ferromagnétique pour la concentration de $\frac{1}{2}$. L'énergie totale par site est,

$$\frac{U}{t} = -\frac{2}{\pi} - \frac{JS^2}{t}. \quad (4.10)$$

Cet énergie peut être directement comparée pour une et pour deux orbitales avec l'énergie de la phase C. Par exemple l'énergie totale de la phase C pour une orbitale $d_{x^2-y^2}$, correspond exactement à l'énergie que je viens de calculer (l'équation (4.10)). Dans le cas de deux orbitales, les chaînes ferromagnétiques étant dirigées le long de la direction z, d'après l'équation (4.6) seules interviennent les orbitales $|d_{3z^2-r^2}\rangle$ et l'énergie totale par site de la phase C devient :

$$\frac{U}{t_o} = -\frac{2}{\pi} - \frac{JS^2}{t_o}, \quad (4.11)$$

$$\frac{U}{t_o} = -0.63662 - \frac{JS^2}{t_o}. \quad (4.12)$$

4.2 La stabilité de la phase CE à T=0K

Je peux donc conclure que la phase CE avec une orbitale $d_{x^2-y^2}$ a toujours une énergie plus élevée que l'énergie de la phase C en utilisant l'orbitale $d_{3z^2-r^2}$, puisque $t_o > t$. L'explication est que l'orbitale $d_{3z^2-r^2}$ a un meilleur recouvrement dans la direction z que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$.

(b) Deux orbitales et la phase CE. Pour calculer la dispersion de la phase CE à deux orbitales, je propose la distribution des orbitales de la figure 4.2. La figure 4.2 montre seulement les orbitales $d_{3x^2-r^2}$ et $d_{3y^2-r^2}$, puisque leurs orbitales dégénérées associées e_g , $d_{y^2-z^2}$ et $d_{x^2-z^2}$, respectivement, ne sont pas hybridées aux orbitales $d_{3x^2-r^2}$ et $d_{3y^2-r^2}$, dans la topologie de la figure 4.2. Je considère le cas sans ordre de charge $V \rightarrow 0$ ou $\Delta \rightarrow 0$ et sans distorsion de la chaîne zigzag $B \rightarrow \infty$ ou $\delta \rightarrow 0$, (voir plus tard la section où j'étudie la formation des polarons de Zener et l'ordre de charge dans la structure CE).

La dispersion de la phase CE à deux orbitales peut être trouvée à partir du déterminant suivant,

$$Det \begin{pmatrix} -\frac{Z}{t_o} & 0 & -i\sqrt{3} \exp(i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\phi}{2}) \\ 0 & -\frac{Z}{t_o} & \exp(i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\phi}{2}) \\ i\sqrt{3} \exp(-i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\phi}{2}) & \exp(-i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\phi}{2}) & -\frac{Z}{t_o} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.13)$$

La dispersion est,

$$\begin{aligned} \frac{Z_o}{t_o} &= 0, \\ \frac{Z_{\pm}}{t_o} &= \pm \sqrt{2 - \cos(\phi)}; \quad -\pi \leq \phi \leq \pi. \end{aligned} \quad (4.14)$$

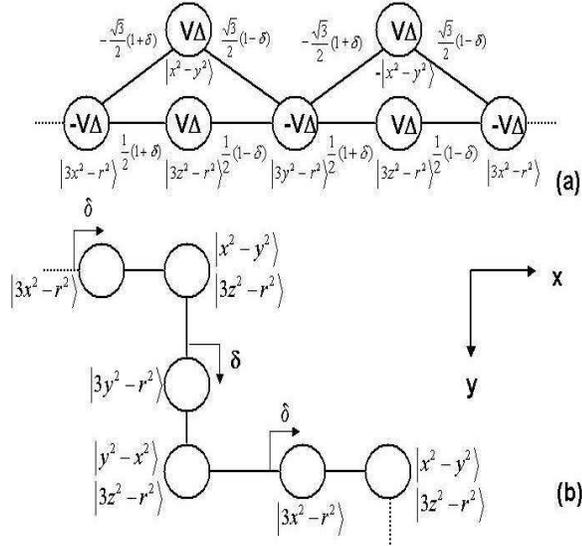


FIG. 4.2 – (a) Hopping électronique en fonction de l'ordre orbital en la structure CE et en fonction aussi de la distorsion de la chaîne δ , voir (b). Je montre l'énergie de site $V\Delta$, laquelle est liée à l'ordre de charge Δ dans la chaîne zigzag. (b) Symbolise l'ordre orbital en fonction de la topologie de la chaîne zigzag. Je montre aussi la possibilité de déplacement des sites qui sont liés aux orbitales $3x^2 - r^2$ et $3y^2 - r^2$, grâce à la formation des polarons de Zener.

La base des orbitales qui a été utilisée pour construire la matrice est,

$$|1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |d_{x^2-y^2}\rangle \text{ ou } |d_{-x^2+y^2}\rangle, \quad (4.15)$$

$$|2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |d_{3z^2-r^2}\rangle, \quad (4.16)$$

$$|3\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |d_{3x^2-r^2}\rangle \text{ ou } |d_{3y^2-r^2}\rangle. \quad (4.17)$$

4.2 La stabilité de la phase CE à T=0K

La dispersion montre un gap pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$, le gap est obtenu grâce aux deux orbitales dégénérées, et à la topologie au hopping, voir la figure 4.2. L'énergie totale par site peut être trouvée à partir de la dispersion $\frac{Z_-}{t_o}$. L'énergie est,

$$\frac{U}{t_o} = -0.695328 - \frac{JS^2}{t_o}. \quad (4.18)$$

L'énergie cinétique totale par site a été étudiée aussi dans les références [51], [52] et [53]. A partir des équations (4.12) et (4.18), je démontre que la phase CE avec deux orbitales a une énergie inférieure à celles de la phase C et de la phase CE avec une orbitale. La distribution de charge de cette phase peut être facilement obtenue de la fonction d'onde qui est liée à la dispersion $\frac{Z_-}{t_o}$. La fonction d'onde normée est :

$$\begin{aligned} |\Psi_-\rangle &= \frac{i\sqrt{3} \exp(i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\phi}{2})}{\sqrt{2}(2 - \cos \phi)} |1\rangle + \\ &\quad - \frac{\exp(i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\phi}{2})}{\sqrt{2}(2 - \cos \phi)} |2\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} |3\rangle. \end{aligned} \quad (4.19)$$

La distribution de charge relative à l'orbitale i est obtenue comme,

$$n_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \langle -\Psi | i \rangle \langle i | \Psi_- \rangle. \quad (4.20)$$

$$n_1 = \frac{3}{4} - \frac{\sqrt{3}}{4} = 0.316987, \quad (4.21)$$

$$n_2 = -\frac{1}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4} = 0.183013 \text{ et}, \quad (4.22)$$

$$n_3 = \frac{1}{2}. \quad (4.23)$$

A partir des équations (4.21) et (4.22), je trouve le rapport de la distribution de charge entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ comme,

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{3}. \quad (4.24)$$

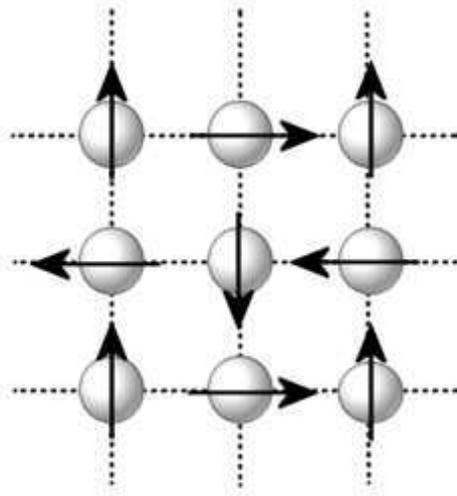


FIG. 4.3 – Phase de flux de spin sur le plan $x - y$. Entre plans, l'ordre des spins est AF.

La contribution de la charge des deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$, donne la charge totale du site. Je trouve la valeur de $\frac{1}{2}$, et la charge est donc bien distribuée de façon uniforme sur tous les sites de la chaîne zigzag ferromagnétique. J. van den Brink *et al.*, [52] et [53], ont suggéré que l'interaction coulombienne intraatomique U , pourrait produire l'ordre de charge conforme à l'expérience [45]. L'interaction coulombienne intraatomique U , a été discutée par Shun-Qing Shen [50]. Shun-Qing Shen a remarqué que l'interaction de Coulomb peut aussi déstabiliser la phase CE [50], [54].

La phase de flux de spin

(a) La structure de spin de cette phase est représentée sur la figure 4.3. L'ordre des spins entre plans est AF.

La phase de flux de spin a été trouvée en utilisant une orbitale e_g et des spins classiques t_{2g} , dans le modèle de Kondo ferromagnétique à deux

4.2 La stabilité de la phase CE à T=0K

dimensions pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$ [55]. Cette phase a été aussi étudiée par M. Yamanaka *et al.* [13]. Je vais commencer avec l'étude de cette phase à une orbitale $d_{x^2-y^2}$. Afin de calculer l'énergie totale de cette phase de flux de spin et de la comparer avec les énergies des autres phases, il est nécessaire d'introduire le hopping de l'équation (3.1). Le hopping a été utilisé pour le système Ludwigite. Je vais aussi considérer que tous les spins de la phase de flux se trouvent dans le même plan, voir la figure 4.3. La dispersion est,

$$\frac{Z(k_x, k_y)}{t} = \pm \sqrt{2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y)}. \quad (4.25)$$

La zone de Brillouin est donnée par [13],

$$(k_x, k_y) \in \{|k_x + k_y| \leq \pi\} \cap \{|k_x - k_y| \leq \pi\}. \quad (4.26)$$

La dispersion de cette phase de flux de spin est constituée par deux bandes, lesquelles sont séparées par un pseudogap [13]. Je calcule l'énergie totale par site comme,

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \int_0^\pi \left(\int_0^{-x+\pi} dk_y \sqrt{\cos^2 k_x + \cos^2 k_y} \right) dk_x - \frac{JS^2}{t}, \quad (4.27) \\ &= -0.677473 - \frac{JS^2}{t}. \end{aligned}$$

Je peux donc conclure que la phase de flux de spin avec une orbitale est instable par rapport à la phase CE avec deux orbitales. L'énergie cinétique de la phase de flux de spin a été calculée dans la référence [55].

(b) Si on considère deux orbitales dans la structure de la phase de flux de spin, la structure de la dispersion change. La dispersion est donnée par quatre bandes :

$$\frac{Z(k_x, k_y)}{t_o} = \pm \sqrt{\cos^2 k_x + \cos^2 k_y \pm \sqrt{\cos^4 k_x + \cos^4 k_y - \frac{1}{4} \cos^2 k_x \cos^2 k_y}}. \quad (4.28)$$

La zone de Brillouin reste définie par l'équation (4.26). Dans ce cas l'énergie de Fermi est $\frac{\epsilon_F}{t_o} = -0.75$, et l'énergie de la phase de flux de spin par site avec deux orbitales :

$$\frac{U}{t_o} = -0.652773 - \frac{JS^2}{t_o}. \quad (4.29)$$

Je peux conclure encore une fois que l'effet des deux orbitales est essentiel pour stabiliser les phases magnétiques. La phase de flux à une orbitale $d_{x^2-y^2}$ est instable par rapport à la contribution des deux orbitales. La phase de flux de spin avec deux orbitales reste instable par rapport à la phase CE avec deux orbitales, voir les équations (4.18) et (4.29).

La phase CP2 et P2

Dans la suite, je vais étudier les phases que j'ai trouvées en étudiant la chaîne linéaire à un dimension pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$. Les phases CP2 et P2 sont des phases polaroniques à deux sites et avec un électron dedans. La phase CP2 a un angle localisé classique θ entre les spins du polaron et la phase P2 correspond à $\theta = 0$. Les polarons sont antiferromagnétiques entre eux à trois dimensions, voir la figure 4.4. Cette phase a été trouvée à 2 dimensions dans la référence [55]. Les polarons étant linéaires, je vais utiliser seulement une orbitale pour les calculs. Je trouve les énergies par site des phases P2 et CP2 comme,

$$\frac{U}{t_o} = \begin{cases} -\frac{1}{2} - 2\frac{JS^2}{t_o} \text{ et } \theta = 0 \text{ pour } \frac{JS^2}{t_o} \leq \frac{1}{4}, \\ -\frac{1}{16\frac{JS^2}{t_o}} - 3\frac{JS^2}{t_o} \text{ et } \theta = \arccos\left(\frac{1}{8\left(\frac{JS^2}{t_o}\right)^2} - 1\right) \text{ pour } \frac{JS^2}{t_o} \geq \frac{1}{4}. \end{cases} \quad (4.30)$$

La phase F

L'énergie de la phase F a été déjà étudiée dans les références [50] et [52]. Ils ont étudié la phase F à deux orbitales. Ils ont trouvé l'énergie de la phase F comme,

$$\frac{U}{t_o} = -1 + 3\frac{JS^2}{t_o}. \quad (4.31)$$

4.2 La stabilité de la phase CE à T=0K

Le diagramme de phase est donc, voir la figure 4.4,

$$\begin{aligned} F & : 0 \leq \frac{JS^2}{t_o} \leq 0.0402805, \\ A & : 0.0402805 \leq \frac{JS^2}{t_o} \leq 0.112056, \\ CE & : 0.112056 \leq \frac{JS^2}{t_o} \leq 0.195328, \\ P2 & : 0.195328 \leq \frac{JS^2}{t_o} \leq 0.25, \\ CP2 & : \frac{JS^2}{t_o} \geq 0.25. \end{aligned} \tag{4.32}$$

Le diagramme de phase montre deux aspects importants du système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$. Le premier aspect est que la région de stabilité de la phase CE est précisément une région raisonnable pour étudier les manganites $\frac{JS^2}{t_o}$ entre ~ 0.1 et ~ 0.2 , [55]. Le deuxième aspect est que la dégénérescence des deux orbitales e_g est nécessaire pour stabiliser les phases magnétiques proposées. L'importance des deux orbitales pour la stabilité de la phase CE a été remarquée par Jeroen van den Brink *et al.*, [56]. La stabilité de la phase CE est liée à la structure de spin de la phase et aussi à l'ordre orbitale. La présence des deux orbitales dégénérées, permet de briser la symétrie de translation du hopping et permet donc d'ouvrir un gap qui rend le système isolant. J'ai démontré (parmi les phases que j'ai proposées) que la phase CE est stable précisément dans une région raisonnable pour étudier les manganites. J'ai démontré aussi que la présence des deux orbitales dégénérées est essentielle pour étudier la stabilité des phases proposées, et finalement, que l'ordre orbitale est une conséquence de la topologie de la phase CE. Le caractère isolant de la phase est directement lié à la présence des deux orbitales. Ces résultats sont en accord avec l'expérience.

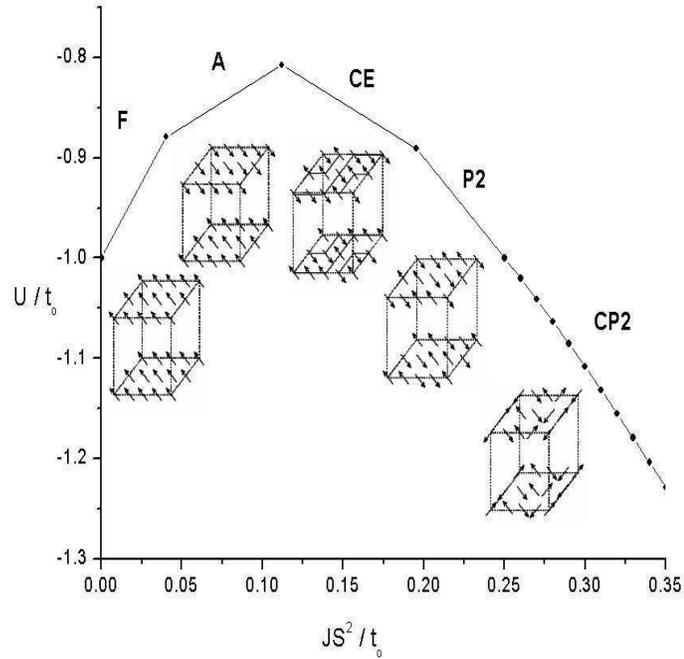


FIG. 4.4 – Diagramme de phase magnétique en fonction de l'interaction de super-échange $\frac{JS^2}{t_0}$ du système manganite $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$. La structure des différentes phases magnétiques à trois dimensions est représentée sur la figure.

4.3 Ordre de charge, polaron de Zener et la phase CE

J'ai démontré que, en utilisant seulement la topologie du hopping des orbitales dégénérées, la phase CE présente la charge uniformément distribuée sur tous les sites du réseau avec la valeur moyenne de $\frac{1}{2}$. Par la suite, je vais étudier la formation d'ordre de charge et la formation des polarons de Zener dans la structure CE. Pour étudier la formation d'ordre de charge, je vais utiliser une interaction électronique interatomique du type Hubbard

4.3 Ordre de charge, polaron de Zener et la phase CE

en utilisant l'approximation de champ moyen. Je considère que l'énergie intraatomique de Hubbard est du même ordre de grandeur que l'interaction de Hund. La formation possible des polarons de Zener sera considérée en introduisant une déformation de type Peierls de la chaîne zigzag, voir la figure 4.2. Le polaron de Zener est constitué par un électron et par la perturbation magnétique ferromagnétique qu'il crée grâce au mécanisme de double-échange. La déformation de la chaîne du type Peierls va produire des polarons à deux sites et avec un électron dedans. Je propose l'équation,

$$H |\Psi\rangle = \left(T + V \sum_j \left(n_j - \frac{1}{2} \right) \left(n_{j+1} - \frac{1}{2} \right) \right) |\Psi\rangle = (Z - B\delta^2) |\Psi\rangle. \quad (4.33)$$

T , est l'opérateur cinétique $-t_{j,j+1}^{L,L'}$, lequel représente le saut électronique entre les sites j de la chaîne zigzag et entre les orbitales L, L' , voir les hoppings de l'équation (4.6). $V > 0$, est l'interaction électronique entre les sites j et $j + 1$. $n_j = c_j^\dagger c_j$, est l'opérateur d'occupation électronique. L'interaction électronique interatomique V , va produire une cristallisation de Wigner à trois dimensions, voir la figure 4.5.

Les électrons ne peuvent pas se déplacer entre les chaînes zigzag F dans la structure CE à cause de la condition sur l'énergie de Hund, cela va produire un arrangement d'ordre de charge à trois dimensions afin de diminuer l'énergie de repulsion électronique interatomique. Je montre l'arrangement de charge sur la figure 4.5. Si la structure à trois dimensions est donnée par la cristallisation de Wigner, je vais étudier la compétition entre l'ordre de charge et les polarons de Zener, en regardant seulement les sites j et $j + 1$, dans les chaînes zigzag, comme je le montre sur la figure 4.5.

$B\delta^2$, est l'énergie élastique si une déformation de la structure δ est considérée. Z est l'énergie totale du système. Je vais écrire Z et non U comme l'énergie totale parce que je veux éviter la confusion avec l'énergie d'interaction intraatomique de Hubbard U . Pour étudier l'interaction électronique en champ

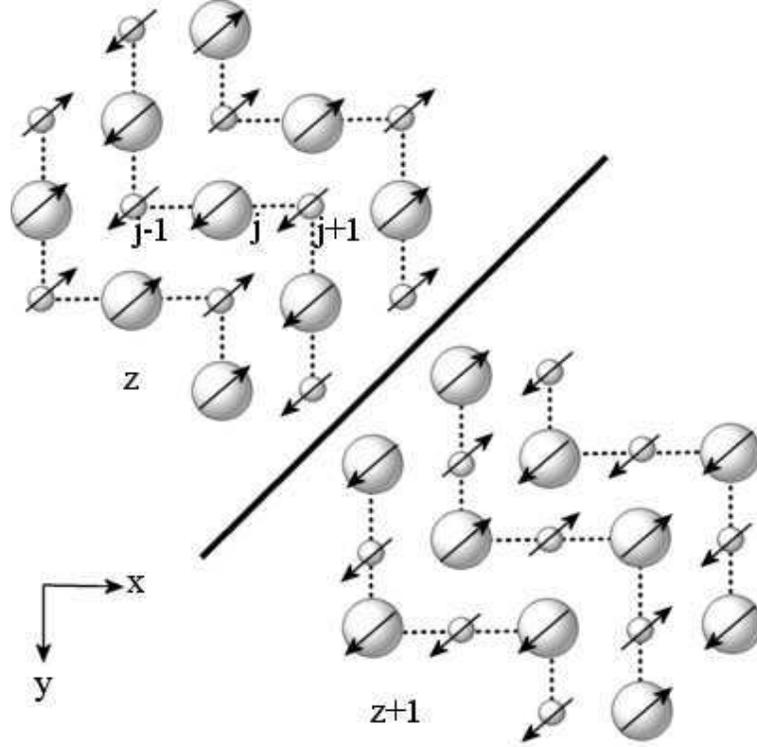


FIG. 4.5 – Chaînes zigzag F dans la structure CE. Les grands cercles représentent les ions Mn avec une densité électronique supérieure à celles des ions représentés par les petites cercles. On y observe que la distribution de la charge change entre les plans z et $z+1$, grâce à l'interaction électronique V .

moyen :

$$n_j = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\Delta(-1)^j + :n_j: \text{ et} \quad (4.34)$$

$$:n_j: = n_j - \langle 0|n_j|0\rangle.$$

$:n_j:$ représente les fluctuations de la charge par rapport à l'état fondamental $|0\rangle$ au site j . Δ est le paramètre d'ordre de charge [17]. La substitution de n_j de l'équation (4.34) dans le Hamiltonien de l'équation (4.33) donne l'équation

4.3 Ordre de charge, polaron de Zener et la phase CE

suivante,

$$H|\Psi\rangle = \left(T - V\Delta \sum_j (-1)^j n_j \right) |\Psi\rangle = (Z - B\delta^2 - \frac{1}{4}\Delta^2 V) |\Psi\rangle = Z_o |\Psi\rangle \quad (4.35)$$

La contribution $V \sum_j : n_j :: n_{j+1} :$ est éliminée dans l'approximation de champ moyen [17]. La représentation diagrammatique de H est représentée sur la figure 4.2. La dispersion peut être trouvée à partir du déterminant suivant,

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\frac{Z_o}{t_o} + \frac{V}{t_o}\Delta & 0 & t_{13} \\ 0 & -\frac{Z_o}{t_o} + \frac{V}{t_o}\Delta & t_{23} \\ t_{13}^* & t_{23}^* & -\frac{Z_o}{t_o} - \frac{V}{t_o}\Delta \end{pmatrix} = 0. \quad (4.36)$$

Les hoppings sont,

$$\begin{aligned} t_{13} &= -i\sqrt{3} \exp(i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\phi}{2}) - \sqrt{3}\delta \exp(i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\phi}{2}) \text{ et} \\ t_{23} &= \exp(i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\phi}{2}) + i\delta \exp(i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\phi}{2}). \end{aligned} \quad (4.37)$$

t_{ij}^* est le complexe conjugué de t_{ij} . Pour construire la matrice précédente, j'ai utilisé la même base des équations (4.15), (4.16) et (4.17). La dispersion est,

$$\begin{aligned} \frac{Z_o}{t_o} &= \frac{V}{t_o}\Delta, \\ \frac{Z_{o,\pm}}{t_o} &= \pm \sqrt{\left(\frac{V}{t_o}\Delta\right)^2 + 2(\delta^2 + 1) + (\delta^2 - 1)\cos(\phi)}, \quad -\pi \leq \phi \leq \pi \end{aligned} \quad (4.38)$$

L'énergie totale par site est,

$$\frac{Z}{t_o} = -\frac{\sqrt{\left(\frac{V}{t_o}\Delta\right)^2 + 3\delta^2 + 1}}{\pi} \text{EllipticE} \left(\frac{2(\delta^2 - 1)}{\left(\frac{V}{t_o}\Delta\right)^2 + 3\delta^2 + 1} \right) + \frac{B}{t_o}\delta^2 + \frac{1}{4}\Delta^2 \frac{V}{t_o}. \quad (4.40)$$

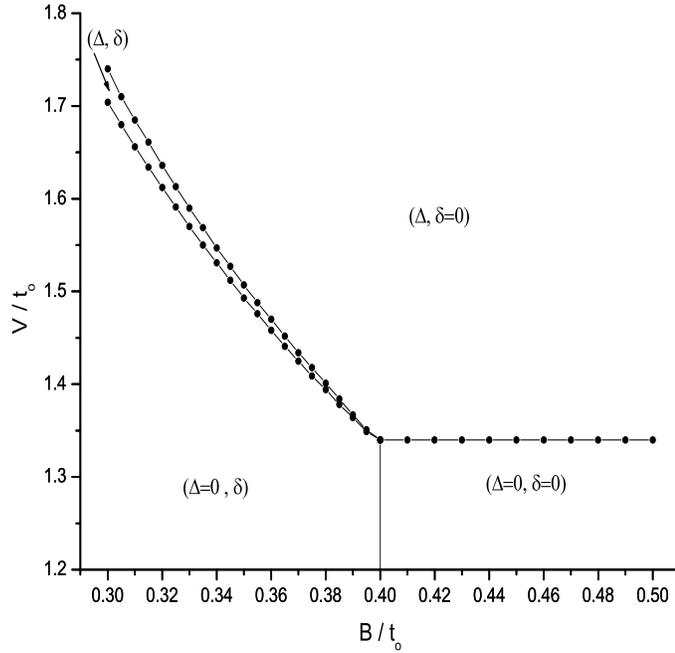


FIG. 4.6 – Compétition entre ordre de charge $\Delta \neq 0$, résultant de l'interaction coulombienne intersite $\frac{V}{t_0}$, et formation des polarons de Zener grâce à une déformation de la chaîne zigzag $\delta \neq 0$.

La minimisation de cette énergie par rapport aux variables δ et Δ , donne le diagramme de phase de la figure 4.6. Les limites de l'équation (4.40), sont faciles à calculer. Par exemple, la limite $B \rightarrow \infty$, donne simplement la solution $\delta \rightarrow 0$. Pour $V \rightarrow \infty$, j'obtiens l'énergie totale simplement comme $\frac{Z}{t_0} \rightarrow -\frac{V}{2t_0}\Delta + \frac{1}{4}\Delta^2\frac{V}{t_0}$ et la minimisation de cette énergie donne $\Delta = 1$. L'énergie a la valeur $\frac{Z}{t_0} \rightarrow -\frac{V}{4t_0}$. La figure 4.6, montre le diagramme de phase pour des valeurs de $\delta < 1$, et de $\Delta < 1$. La même figure, signale la région très petite de coexistence entre le polaron de Zener $\delta \neq 0$ et l'ordre de charge $\Delta \neq 0$. L'énergie qui a été trouvée antérieurement (équation (4.18)), est obtenue

4.3 Ordre de charge, polaron de Zener et la phase CE

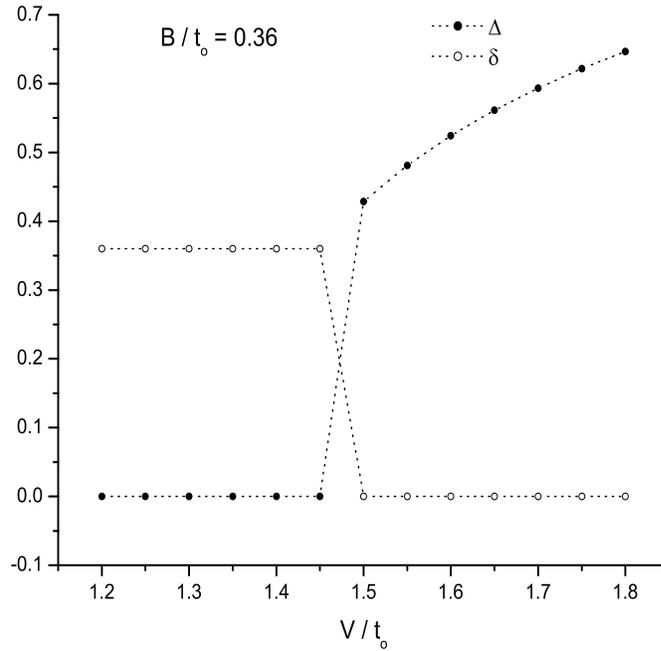


FIG. 4.7 – Paramètre d’ordre de charge Δ , et la distorsion de la chaîne zigzag δ , comme des fonctions de l’interaction de Coulomb $\frac{V}{t_0}$. L’énergie élastique a été choisie avec la valeur de 0.36. Les lignes pointillés sont des guides pour les yeux.

ici à la limite $B \gg 1$ et $V \rightarrow 0$. La figure 4.6, indique la compétition entre les deux mécanismes. La majeure partie du diagramme de phase implique que les deux mécanismes sont exclusifs. Les figures 4.7 et 4.8, montrent le comportement du paramètre d’ordre de charge Δ , et de la distorsion de la chaîne zigzag δ , en fonction de l’énergie coulombienne $\frac{V}{t_0}$ et de l’énergie élastique $\frac{B}{t_0}$, respectivement. On peut observer sur les figures 4.7 et 4.8, la petite région de coexistence des phases.

Une interaction du type de Hubbard intraatomique U , peut aussi favoriser la formation d’ordre de charge dans les orbitales $d_{3x^2-r^2}$ et $d_{3y^2-r^2}$, comme

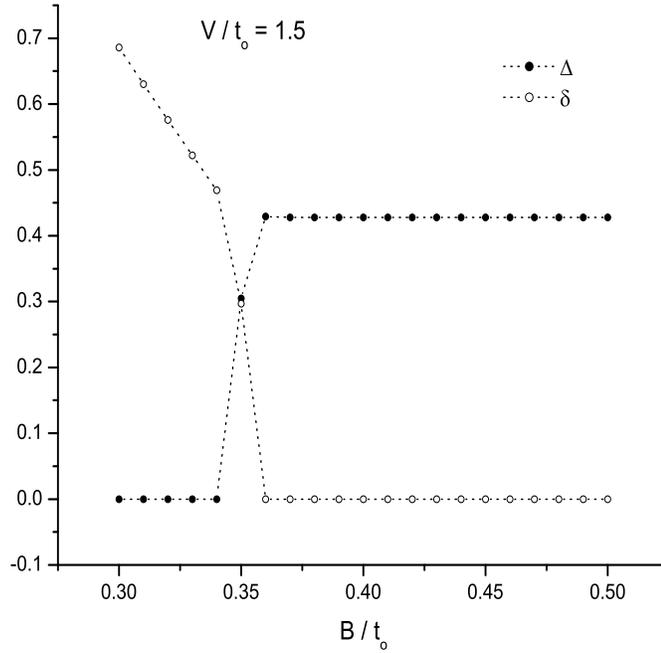


FIG. 4.8 – Paramètre d’ordre de charge Δ , et la distorsion de la chaîne zigzag δ , comme des fonctions de l’énergie élastique $\frac{B}{t_0}$. L’énergie coulombienne a été choisie avec la valeur de 1.5. Les lignes pointillés sont des guides pour les yeux.

cela a été suggéré dans les références [52] et [53], voir aussi les figures 4.2 et 4.5. Le mécanisme global de formation d’ordre de charge, devrait donc tenir en compte les deux énergies de Hubbard, intraatomiques et interatomiques. Il faut noter que la formation d’ordre de charge ou du polaron de Zener peuvent déstabiliser l’ordre ferromagnétique dans les chaînes zigzag comme le propose Shun-Qing Shen [50]. Par exemple, pour étudier la stabilité F et la formation de polarons de Zener dans la structure zigzag de la phase CE, on peut procéder comme pour le problème de la chaîne linéaire pour la concentration électronique de $\frac{1}{2}$. On peut analyser la modulation de

4.3 Ordre de charge, polaron de Zener et la phase CE

deux angles dans les intégrales de saut électronique et la possibilité de formation de polarons de Zener dans les structures magnétiques obtenues. La possibilité de formation des polarons de Zener a aussi été étudiée ([57], [58], [59]). La formation du polaron de Zener est basée sur la formation d'un ordre de charge sur les oxygènes plutôt que sur les manganèses. La contradiction expérimentale entre ordre de charge et polarons de Zener peut indiquer que ce système est proche de la transition obtenue sur la figure 4.6.

Conclusion

J'ai démontré que la dégénérescence des deux orbitales e_g de l'ion de manganèse est un mécanisme important pour stabiliser les phases magnétiques proposées. J'ai trouvé que la région de la stabilité de la phase CE est en bon accord avec la région pour analyser les manganites. J'ai proposé une distorsion de la chaîne permettant d'étudier la formation des polarons de Zener dans la phase CE. Cette distorsion plus une interaction du type de Hubbard ont été utilisées afin de trouver le diagramme de phase d'ordre de charge. L'interaction de Hubbard a été étudiée en utilisant une approximation de champ moyen. J'ai trouvé qu'un ordre de charge dans les ions du manganèse est presque incompatible avec la formation de polarons de Zener. J'ai discuté les contradictions qu'il y a actuellement expérimentalement par rapport à l'ordre de charge.

Conclusions générales

Par le présent travail, je peux conclure que le modèle de Zener est très important pour étudier la physique des oxydes de métaux de transition. La simplicité du mécanisme de Zener est due à la valeur prédominante de l'interaction de Hund sur les autres énergies présentes. En utilisant le modèle de Zener auquel on ajoute une interaction de super-échange, j'ai pu obtenir la solution pour une chaîne linéaire à un dimension. J'ai trouvé que la solution est constituée par des transitions de phase magnétiques via la concentration électronique, lesquelles sont très proches des transitions de phase entre un liquide et un gaz via le volume. J'ai trouvé deux types de transition de phase en fonction de la valeur de l'interaction de super-échange. La première transition est la transition ferromagnétique-antiferromagnétique pour des valeurs petites de l'interaction de super-échange, et la deuxième transition est une transition entre une phase polaronique et la phase antiferromagnétique. J'ai trouvé que la solution du modèle de Zener, en utilisant des spins classiques pour les spins des ions localisés, est en accord avec la solution quantique. Les solutions du modèle semi-classique que j'ai étudiées ici, sont en accord avec d'autres approximations théoriques du modèle de Kondo ferromagnétique. Au sujet du système Ludwigite, j'ai trouvé que le mécanisme magnétique est très important pour étudier les échelles de spin du système. L'interaction magnétique et l'instabilité des systèmes à basse dimension, permettent de produire des ondes de densité de charge lesquelles présentent un ordre

zigzag dans les échelles Ludwigite. L'ordre zigzag favorise et permet d'expliquer de façon naturelle la transition structurale des échelles. L'ordre de charge dans les échelles est aussi bien expliqué pour le piégeage magnétique dans une phase A avec des barreaux ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement le long des montants. Les phases magnétiques trouvées correspondent exactement aux phases obtenues expérimentalement. J'analyse le comportement d'ordre de charge en fonction de la température en utilisant seulement la phase A, et j'obtiens un très bon accord qualitative avec les données de l'expérience. Finalement, je discute les contradictions qu'il y a entre les expériences.

Au sujet des manganites, je trouve que la dégénérescence des deux orbitales e_g du manganèse est très importante pour stabiliser la phase CE. La topologie de la phase CE, permet aussi d'expliquer le comportement isolant et l'ordre orbital de cette phase. Finalement, je propose un modèle d'ordre de charge pour étudier la formation d'ordre de charge et aussi la formation des polarons de Zener. Je trouve que les deux comportements sont exclusifs.

Bibliographie

- [1] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [2] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [3] G. H. Jonker et J. H. Van Santen, Physica **16**, 337 (1950).
- [4] J. H. Van Santen et G. H. Jonker, Physica **16**, 599 (1950).
- [5] P. W. Anderson et H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [6] P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [7] L. de la Peña, Introduccion a la mecanica cuantica, UNAM, fondo de cultura economica, Mexico.
- [8] J. M. D. Coey, *et al.*, Advances in Physics. **48**, 167 (1999).
- [9] E. Vallejo et O. Navarro, Phys. Rev. B **67**, 193105 (2003).
- [10] E. Vallejo et O. Navarro, Journal of Non-Crystalline Solids **329**, 131 (2003).
- [11] E. Vallejo et O. Navarro, Revista Mexicana de Fisica **49**, 207 (2003).
- [12] E. Dagotto, *et al.*, Phys. Rev. B. **58**, 6414 (1998).
- [13] M. Yamanaka, W. Koshibae et S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **81**, 5604 (1998).
- [14] T. Giammarchi, Quantum Physics in one Dimension, Clarendon Press, Oxford (2004).
- [15] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^e édition, Dunod.

-
- [16] G. Grüner, *Density Waves in Solids*, Addison-Wesley Publishing Company (1994).
- [17] R. Shankar, *Reviews of Modern Physics*, **66**, 129 (1994).
- [18] S. Yunoki, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
- [19] D. R. Neuber *et al.*, *Cond-mat/0501251* (2005).
- [20] W. Koshibae, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2119 (1999).
- [21] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Second Edition, Springer-Verlag (1983).
- [22] S. Yunoki et A. Moreo, *Phys. Rev. B.* **58**, 6403 (1998).
- [23] D. J. Garcia, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3720 (2000); D. J. Garcia, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **65**, 134444-1 (2002).
- [24] O. Navarro et M. Avignon, private communication.
- [25] W. Koller, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **67**, 174418 (2003).
- [26] E. Vallejo et M. Avignon, (En préparation.)
- [27] C. D. Batista *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **58**, R14 689 (1998). C. D. Batista *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **62**, 15 047 (2000).
- [28] P. E. Schiffer, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [29] T. G. Perring, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3197 (1997).
- [30] M. Mir *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 147201 (2001).
- [31] J. Larrea *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, L949 (2001).
- [32] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, J. Dumas et M. A. Continentino, *Inorg. Chem.* **41**, 2193 (2002).
- [33] A. Latgé et M. A. Continentino, *Phys. Rev. B.* **66**, 094113 (2002).
- [34] E. Vallejo et M. Avignon, Soumis à *Physical Review Letters*.
- [35] R. B. Guimarães *et al.*, *Phys. Rev. B.* **60**, 6617 (1999-I).

-
- [36] A. P. Douvalis *et al.*, J. Phys. : Condens. Mat. **14**, 3303 (2002).
- [37] J. Larrea *et al.*, Phys. Rev. B. **70**, 174452 (2004).
- [38] J. C. Fernandes *et al.*, Phys. Rev. B. **61**, R850 (2000).
- [39] E. Vallejo et M. Avignon, Accepted, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2006).
- [40] P. Bordet *et al.*, private communication.
- [41] E. O. Wollan et W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [42] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [43] T. A. Kaplan et S. D. Mahanti, Physics of Manganites, Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
- [44] P. G. Radaelli, *et al.*, Phys. Rev. B. **55**, 3015 (1997).
- [45] S. Grenier, *et al.*, cond-mat/0305216, (unpublished) .
- [46] J. Garcia, *et al.*, J. Phys. : Cond-mat. **13**, 3229 (2001).
- [47] A. Daoud-Aladine *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 097205 (2002).
- [48] C J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Company (1962).
- [49] I. V. Solovyev, Phys. Rev. B. **63**, 174406 (2001).
- [50] Shun-Qing Shen, Phys. Rev. Lett. **86**, 5842 (2001).
- [51] I. V. Solovyev et K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **83**, 2825 (1999).
- [52] J. van den Brink, G. Khaliullin et D. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **83**, 5118 (1999).
- [53] J. van den Brink, G. Khaliullin et D. Khomskii, Cond-mat/9910253 (1999).
- [54] J. van den Brink, G. Khaliullin et D. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **86**, 5843 (2001).

-
- [55] H. Aliaga *et al.*, Phys. Rev. B. **64**, 024422 (2001).
- [56] Jeroen van den Brink et D. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **82**, 1016 (1999).
- [57] V. Ferrari, M. D. Towler et P. B. Littlewood, Cond-mat/0304343 (2003).
- [58] G. Zheng et C. H. Patterson, Phys. Rev. B. **67**, 220404 (2003).
- [59] D. V. Efremov, Jeroen van den Brink et D. I. Khomskii, Cond-mat/0306651 (2003).