

**FLUCTUATIONS QUANTIQUES ET  
INSTABILITÉS STRUCTURALES  
DANS LES CONDUCTEURS  
À BASSE DIMENSIONALITÉ**

par

Dikandé Alain Moïse

Thèse présentée au département de Physique en vue de  
l'obtention du grade de Docteur ès sciences (Ph.D.)

**FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, le 28 Juin 2004

III-1603



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*  
*ISBN: 0-612-94930-3*  
*Our file* *Notre référence*  
*ISBN: 0-612-94930-3*

The author has granted a non-exclusive license allowing the Library and Archives Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

# Canada

## SOMMAIRE

Un engouement particulier s'est manifesté ces dernières années pour les systèmes électroniques fortement corrélés, ce en rapport avec l'immense richesse de leurs propriétés physiques. En général, ces propriétés sont induites par la présence d'interactions entre électrons qui, combinées à la structure du réseau moléculaire, donnent parfois lieu à une très grande variété de phases électroniques et structurales ayant des incidences directes sur les phénomènes de transport dans ces matériaux. Les systèmes électroniques couplés à un réseau moléculaire et désignés systèmes électron-phonon font partie de cette classe de matériaux qui ont récemment capté l'attention, en raison notamment de la compétition entre plusieurs échelles d'énergie dans un environnement caractérisé par une forte anisotropie cristalline et une dynamique moléculaire assez importante. En effet, en plus des propriétés électroniques et structurales particulières la dimensionalité de ces systèmes contribue également à leur richesse. Ainsi, une très forte anisotropie structurale peut rehausser de façon considérable l'importance des interactions entre électrons et entre molécules constituant le réseau au point où la physique du système soit régie par de très fortes fluctuations. Ce dernier contexte est devenu un domaine à part de la physique des systèmes fortement corrélés, à savoir celui des *les phénomènes critiques quantiques*.

Parmi les systèmes électron-phonon, on retrouve les composés inorganique KCP et organique TTF – TCNQ découverts durant les années 70, et explorés en profondeur à cause de leur tendance vers une instabilité du type onde de densité de charge à basse température. Ces composés, en général désignés systèmes de Peierls en référence à l'instabilité de leurs structures électroniques régie par le réseau moléculaire, ont récemment connu un regain d'intérêt à la lumière des nouveaux développements dans les techniques de caractérisation des structures électroniques ainsi que sur le plan de concepts tel le Liquide de Luttinger, propres aux systèmes électroniques à une dimension.

Les complexes organiques dominés par de fortes corrélations antiferromagnétiques et une importante dynamique moléculaire ont également attiré l'attention ces récentes années. Dans ces derniers, les corrélations

antiferromagnétiques se couplent aux fluctuations du réseau entraînant une dimérisation de la chaîne de spin lorsque la température est abaissée en dessous d'une valeur critique. La phase basse température de ces complexes est en général caractérisée par des propriétés structurales non magnétiques, et est appelée fondamental de spin-Peierls.

La similitude entre les mécanismes des transitions de Peierls et de spin-Peierls représente un atout important dans la modélisation des deux transitions de phase. Non seulement elle autorise une description unifiée de leur déroulement, mais également elle fournit un cadre commun d'approche de plusieurs phénomènes les accompagnant dont ceux survenant dans les régimes prétransitionnels.

Nous avons attaqué le problème des fluctuations prétransitionnelles des instabilités de Peierls et de spin-Peierls sous un angle théorique tout à fait nouveau qui tient compte à la fois des particularités de leurs structures électroniques et de réseau, et des caractéristiques spécifiques des transitions de phase structurales à très basse dimension. Exploitant une technique assez connue à savoir le découplage entre les modes de fluctuation du paramètre d'ordre, nous avons ainsi développé une nouvelle approche dite "auto-cohérente dynamique" qui s'avère d'une très grande efficacité sur les deux principales classes de systèmes électron-phonon sus cités, tout en s'accordant aux résultats de nombreuses autres approches dont les simulations Monte-Carlo, le groupe de renormalisation, l'approche variationnelle et la théorie champ moyen dynamique.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon superviseur de thèse, Claude Bourbonnais, pour l'ensemble des connaissances qu'il m' a fait partager durant toutes ces années ainsi que pour sa patience. J' adresse en même temps des remerciements à Laurent Caron pour ses nombreuses suggestions qui ont incontestablement contribué à l'enrichissement de la thèse, et à Jean-Paul Pouget pour ses conseils. Je voudrais également souligner les très nombreux conseils d'André-Marie Tremblay sur l'aspect numérique du travail. Enfin, je dis merci à François Tsobnang pour son attention et ses encouragements, à mes deux compagnons de thèse Raphael Duprat et A. Sedeki pour nos complicités, à Guillaume Lambaré pour la fidélité de son amitié et Anca la très attentionnée et le soutien moral le plus solide que j'ai eu durant ces années difficiles, à David Fournier et Stéphane Savard pour la sincérité de leurs amitiés.

Je dédie cette thèse à mon épouse Delphine et mes deux fils Alain-Marcel et Rodrigues, en souhaitant profondément qu'ils trouvent ici la réponse à ces 6 horribles années de séparation.

## TABLE DES MATIÈRES

Sommaire . . . . .	i
Remerciements . . . . .	iii
Table des matières . . . . .	iv
Liste des tableaux . . . . .	viii
Liste des figures . . . . .	ix
Liste des annexes . . . . .	xiv
<b>Chapitre 1: INTRODUCTION . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 2: PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET BASES THÉORIQUES . . . . .</b>	<b>7</b>
2.1 Propriétés physiques des composés de Peierls . . . . .	7
2.1.1 Le sel inorganique linéaire KCP . . . . .	7
2.1.2 Le sel organique à transfert de charge TTF – TCNQ . . . . .	12
2.2 Le complexe organique de spin-Peierls (TMTTF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> . . . . .	25
2.3 Critère d'adiabaticité . . . . .	32
<b>Chapitre 3: APPROCHE FONCTIONNELLE DE LA TRANSITION DE PEIERLS: FORMULATION CLASSIQUE . . . . .</b>	<b>38</b>
3.1 Intégrale fonctionnelle et développement Ginzburg-Landau classique . . . . .	39
3.1.1 Le modèle Su-Schrieffer-Heeger . . . . .	39
3.1.2 Fonction de partition et hamiltonien électron-électron retardé . . . . .	42
3.1.3 Transformation de Hubbard-Stratonovich . . . . .	45
3.1.4 Anomalie de Kohn: température critique et gap de Peierls . . . . .	50
3.1.5 Fonctionnelle d'énergie Ginzburg-Landau classique . . . . .	54
3.2 Thermodynamique classique au voisinage du point critique . . . . .	57
3.2.1 Description analytique du formalisme de la matrice de transfert . . . . .	59
3.2.2 Approches analytiques des fluctuations purement gaussiennes . . . . .	63
3.2.3 Validité de la théorie gaussienne: critère de Ginzburg . . . . .	64

3.2.4 Résultats des simulations numériques . . . . .	66
3.3 Réponses spectrales électroniques . . . . .	68
3.3.1 La théorie du pseudogap . . . . .	68
3.3.2 Les simulations numériques . . . . .	75
<b>Chapitre 4: APPROCHE AUTO-COHÉRENTE DYNAMIQUE AU PROBLÈME DES FLUCTUATIONS QUANTIQUES DE LA TRANSITION DE PEIERLS . . . . .</b>	<b>80</b>
4.1 Mise en contexte . . . . .	80
4.2 Approche auto-cohérente dynamique . . . . .	84
4.2.1 Caractéristiques spectrales des paramètres microscopiques . .	84
4.2.2 Approche auto-cohérente dynamique et fonctionnelle effective	88
4.2.3 Transformations utiles sur le problème auto-cohérent . . . .	94
4.3 Fluctuations quantiques et instabilité structurale . . . . .	95
4.3.1 Corrections quantiques au point critique champ moyen . . .	95
4.3.2 Corrections quantiques à l'anomalie de Kohn . . . . .	102
4.4 Thermodynamique et réponses spectrales électroniques autour de la transition de Peierls . . . . .	108
4.4.1 Corrections quantiques à la thermodynamique . . . . .	108
4.4.2 Corrections quantiques aux propriétés spectrales électroniques	109
4.4.2.1 Poids spectral électronique . . . . .	115
4.4.2.2 Densité d'états électroniques . . . . .	123
<b>Chapitre 5: FLUCTUATIONS QUANTIQUES ET TRANSITION DE SPIN-PEIERLS . . . . .</b>	<b>133</b>
5.1 Introduction . . . . .	133
5.2 Développement Ginzburg-Landau en présence des corrélations fortes	134
5.2.1 Fonction de partition et fonctionnelle Ginzburg-Landau effective	134
5.2.2 Le coefficient de couplage mode-mode . . . . .	138
5.3 Formulation classique de la transition de spin-Peierls . . . . .	141
5.3.1 Fonctionnelle Ginzburg-Landau classique . . . . .	141

5.3.2	Caractéristiques structurales du point critique champ moyen	143
5.4	Précurseurs quantiques de l'instabilité de spin-Peierls . . . . .	144
5.4.1	Diagramme de phase numérique . . . . .	144
5.4.2	Influence des fluctuations quantiques sur la thermodynamique du système . . . . .	146
	CONCLUSION . . . . .	152
	BIBLIOGRAPHIE . . . . .	157





## LISTE DES TABLEAUX

1. Données expérimentales sur les sels organiques  $(TM)_2X$ . . . . . 28

## LISTE DES FIGURES

1. Structure cristalline de KCP. . . . .	9
2. Anomalie de Kohn dans le spectre de dispersion de KCP. . . . .	10
3. Courbe de conductivité de KCP. . . . .	11
4. Structure du TTF-TCNQ . . . . .	14
5. Conductivité dc longitudinale de TTF-TCNQ. . . . .	15
6. Diffusions X des modes $2k_F$ (TCNQ) et $4k_F$ (TTF) du TTF-TCNQ. . . . .	17
7. Anomalie structurale dans le spectre de dispersion de TTF-TCNQ. . . . .	18
8. Susceptibilités magnétiques locales de TTF et TCNQ. . . . .	19
9. Susceptibilité magnétique de TTF-TCNQ. . . . .	20
10. Spectre électronique de TTF-TCNQ des calculs de bandes. . . . .	22
11. Surface de Fermi avec nesting $Q1D$ . . . . .	23
12. Structure des composés de la série $(TM)_2X$ . . . . .	26
13. Diagramme de phase générique des complexes organiques. . . . .	27
14. Susceptibilité magnétique statique de $(TMTTF)_2PF_6$ . . . . .	31
15. Pics de diffusions du mode $2k_F$ dans $(TMTTF)_2PF_6$ . . . . .	33
16. Résistivité électrique du $(TMTTF)_2PF_6$ . . . . .	34
17. Point critique quantique dans $(TMTTF)_2PF_6$ . . . . .	37
18. Spectre électronique $1D$ linéarisé . . . . .	42
19. Diagrammes des couplages $g_1$ et $g_3$ . . . . .	46
20. Représentation diagrammatique du développement Ginzburg-Landau . . . . .	50
21. Fonction de Lindhard statique: cas du système électronique libre. . . . .	51

22. Dispersion des vibrations moléculaires acoustiques pour le modèle électron-phonon en couplage faible. . . . .	53
23. Variation en température du gap de Peierls. . . . .	55
24. Potentiel effectif type " $\phi^4$ ". . . . .	58
25. Inverse de la longueur de corrélation en régime classique. . . . .	69
26. Facteur de structure en régime classique. . . . .	70
27. Diagrammes irréductibles contribuant à la correction du propagateur à un électron. . . . .	73
28. Poids spectral électronique à différentes températures. . . . .	76
29. Densité d'états électroniques à différentes températures. . . . .	77
30. Formation d'un gap à $E_F$ dans un spectre électronique demi rempli. . . . .	79
31. Diagramme de phase numérique via le champ moyen dynamique. . . . .	83
32. Diagrammes provenant du découplage auto-cohérent dynamique du terme mode-mode. . . . .	86
33. Variation en $Q$ du couplage mode-mode $I_1$ pour $E_F/T_P^0 = 100$ . . . . .	89
34. Variation en $Q$ du couplage mode-mode $I_1$ pour $E_F/T_P^0 = 10$ . . . . .	90
35. Variation en $Q$ du couplage mode-mode $I_2$ pour $E_F/T_P^0 = 100$ . . . . .	91
36. Variation en $Q$ du couplage mode-mode $I_2$ pour $E_F/T_P^0 = 10$ . . . . .	92
37. Diagramme montrant les régions de hautes et de basses énergies du découplage auto-cohérent quantique. . . . .	93
38. Couplage mode-mode $I_1$ en fonction de $Q$ et $\omega_m$ pour $E_F/T_P^0 = 100$ , à diverses températures. . . . .	96
39. Couplage mode-mode $I_1$ en fonction de $Q$ et $\omega_m$ pour $E_F/T_P^0 = 10$ , à diverses températures. . . . .	97
40. Couplage mode-mode $I_2$ en fonction de $Q$ et $\omega_m$ pour $E_F/T_P^0 = 100$ , à diverses températures. . . . .	98

41. Couplage mode-mode $I_2$ en fonction de $Q$ et $\omega_m$ pour $E_F/T_P^0 = 10$ , à diverses températures. . . . .	99
42. Diagramme de phase numérique associé à l'instabilité de Peierls. . . . .	101
43. Diagramme de phase numérique associé à l'instabilité de Peierls. . . . .	103
44. Courbes de dispersion des phonons en présence des fluctuations quantiques, cas incommensurable: $E_F/T_P^0 = 100$ . . . . .	104
45. Courbes de dispersion des phonons en présence des fluctuations quantiques, cas incommensurable: $E_F/T_P^0 = 10$ . . . . .	105
46. Courbes de dispersion des phonons en présence des fluctuations quantiques, cas commensurable: $E_F/T_P^0 = 50$ . . . . .	106
47. Courbes de dispersion des phonons en présence des fluctuations quantiques, cas commensurable: $E_F/T_P^0 = 20$ . . . . .	107
48. Inverse de la longueur de corrélation du cas Peierls en présence des fluctuations quantiques dans le cas incommensurable: $E_F/T_P^0 = 100$ . . . . .	110
49. Inverse de la longueur de corrélation du cas Peierls en présence des fluctuations quantiques dans le cas incommensurable: $E_F/T_P^0 = 10$ . . . . .	111
50. Variation du critère de Ginzburg en fonction de l'échelle des fluctuations quantiques. . . . .	112
51. Inverse de la longueur de corrélation du cas Peierls commensurable en présence des fluctuations quantiques: $E_F/T_P^0 = 50$ . . . . .	113
52. Inverse de la longueur de corrélation du cas Peierls commensurable en présence des fluctuations quantiques: $E_F/T_P^0 = 20$ . . . . .	114
53. Poids spectral en régime classique à différentes températures. . . . .	116
54. Poids spectral en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 100$ , $\nu = 0.5$ . . . . .	117
55. Poids spectral en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 100$ , $\nu = 1$ . . . . .	118

56. Poids spectral en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 10, \nu = 0.5.$ . . . . .	119
57. Poids spectral en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 10, \nu = 1.$ . . . . .	120
58. Poids spectral électronique en régime incommensurable à $t = 0.2$ et $E_F/T_P^0 = 100,$ pour diverses valeurs de $\nu.$ . . . . .	121
59. Poids spectral électronique en régime incommensurable à $t = 0.2$ et $E_F/T_P^0 = 10,$ pour diverses valeurs de $\nu.$ . . . . .	122
60. Densité d'états électroniques en régime classique à différentes températures. . . . .	124
61. Densité d'états électroniques en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 100, \nu = 0.5.$ . . . . .	125
62. Densité d'états électroniques en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 100, \nu = 1.$ . . . . .	126
63. Densité d'états électroniques en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 10, \nu = 0.5.$ . . . . .	127
64. Densité d'états électroniques en régime incommensurable à différentes températures: $E_F/T_P^0 = 10, \nu = 1.$ . . . . .	128
65. Densité d'états électroniques en régime incommensurable à $t = 0.2$ et $E_F/T_P^0 = 100,$ pour diverses valeurs de $\nu.$ . . . . .	129
66. Densité d'états électroniques en régime incommensurable à $t = 0.2$ et $E_F/T_P^0 = 10,$ pour diverses valeurs de $\nu.$ . . . . .	130
67. Poids spectral électronique en régime commensurable à $t = 0.2$ et $E_F/T_P^0 = 20,$ pour diverses valeurs de $\nu.$ . . . . .	131
68. Densité d'états électronique en régime commensurable à $t = 0.2$ et $E_F/T_P^0 = 20,$ pour diverses valeurs de $\nu.$ . . . . .	132
69. Représentations diagrammatiques des trois processus de diffusions g-ologie . . . . .	136

70. Diagramme des corrections de vertex . . . . .	139
71. Fonction de Lindhard statique en régime de couplage fort. . . . .	142
72. Variation en température du gap "champ-moyen" de spin-Peierls. . . . .	145
73. Diagramme de phase numérique de la transition de spin-Peierls. . . . .	147
74. Inverse de la longueur de corrélation du système de spin-Peierls pour $\Delta_\rho/T_{SP}^0 = 10$ . . . . .	150
75. Inverse de la longueur de corrélation du système de spin-Peierls pour $\Delta_\rho/T_{SP}^0 = 5$ . . . . .	151

## LISTE DES ANNEXES

**Annexe A: BOSONISATION ET FONCTIONS DE CORRÉLATIONS. 155**



# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

L'attention portée aux systèmes électroniques à dimensionalité réduite pendant les années 60 s'est accrue au cours des décennies subséquentes, et s'est récemment transformée en un véritable engouement international. Ce remarquable intérêt trouve sa source dans l'abondante quantité de matériaux émergeant ainsi que dans la manifestation de propriétés électroniques et structurales de plus en plus riches et variées [1]. L'abondance des systèmes et la variété de leurs propriétés ne vont sans une complexité qui exige une perpétuelle remise en question ainsi qu'une amélioration permanente des approches théoriques qui leur sont destinées.

Cette thèse s'intéresse aux phénomènes précurseurs de l'instabilité résultant de la compétition entre le réseau moléculaire et la structure électronique dans des composés quasi-unidimensionnels ( $Q1D$ ). Sous l'effet d'une modulation spatiale de la densité électronique appelée onde de densité de charge, la chaîne moléculaire subit une distortion à un vecteur d'onde  $q$  donné. L'onde de densité de charge liée à la transition de Peierls fait partie de celles qui ont retenu le plus d'attention dans l'histoire des instabilités électroniques  $1D$ . Elle est associée au mode de vibration  $q = 2k_F$  du réseau moléculaire, où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi [2]. En théorie champ-moyen, sa formation s'accompagne d'un gap dans le spectre électronique qui implique de profonds changements des propriétés de transport et magnétiques. Dans ce cadre, le régime de température au-dessus du gap présente des propriétés métalliques alors que la phase en dessous est isolante. Si la théorie champ-moyen prédit une température de transition finie, le théorème de Mermin-Wegner [3] par contre stipule que dans un système  $1D$  les fluctuations seront très importantes et vont interdire toute phase ordonnée à  $T = 0 K$  même en présence de fortes corrections quantiques. Il ressort ainsi qu'en pratique, les fluctuations prétransitionnelles à l'instabilité de Peierls seront prédominantes à  $1D$  et de plus, fortement marquées par des corrections de nature quantique. L'absence

d'une bonne compréhension de ces précurseurs quantiques demeure un obstacle important à une description complète de l'instabilité structurale de Peierls.

Le défi que représentent les fluctuations quantiques prétransitionnelles  $1D$  ne se limite pas seulement aux systèmes de Peierls. En effet, certains composés magnétiques isolants (au sens de Mott) peuvent présenter également une instabilité structurale faisant intervenir les degrés de liberté de spin et la formation de singulets magnétiques. Cette instabilité structurale, homologue de la transition de Peierls, est désignée transition de spin-Peierls [4,5,6]. Contrairement aux composés de type Peierls qui sont métalliques au dessus de la transition structurale, l'instabilité de spin-Peierls met en présence deux phases isolantes. Toutefois, l'isolant au dessus du gap de spin-Peierls est caractérisé par de fortes corrélations antiferromagnétiques et sous la transition structurale, cette phase perd ses propriétés magnétiques devenant un isolant non-magnétique à basse température.

Quoique les phases impliquées dans les deux instabilités structurales ne soient pas strictement identiques, une certaine similitude émerge à travers leurs mécanismes et se traduit en particulier par des propriétés communes de leurs phases à basses températures. Cette similitude révèle une certaine universalité tout au moins dans ce régime des basses températures, rendant ainsi possible leurs descriptions dans un même cadre théorique indépendamment du modèle propre à chacune d'elles.

La description des phases prétransitionnelles des deux instabilités structurales procède généralement par une classification de leurs fluctuations en régimes d'adiabaticité. Dans le cas des systèmes électron-phonons, l'adiabaticité se rapporte à la dynamique des phonons dont l'énergie caractéristique est représentée par la fréquence de Debye du réseau moléculaire. Lorsque cette fréquence est très faible<sup>(a)</sup> comparée à la fois à l'énergie de Fermi et l'énergie des fluctuations thermiques au point critique champ moyen, les fluctuations de la phase

---

<sup>(a)</sup> nulle au sens mathématique.

prétransitionnelle sont considérées comme étant adiabatiques. Par contre, si la fréquence caractéristique des phonons est plus grande<sup>(b)</sup> que l'énergie thermique au point critique, elles seront non adiabatiques. Notons que dans la littérature, on se sert également des qualificatifs **classique** et **quantique** pour décrire les deux régimes d'adiabaticité en référence aux lois régissant la dynamique des phonons dans chacun d'eux. À ce dernier propos, un réseau moléculaire de masses lourdes aura une fréquence de Debye faible due à une inertie relativement grande, alors qu'en présence de masses légères la fréquence de Debye peut être de l'ordre de ou supérieure à l'énergie des fluctuations thermiques critiques.

En dépit des tentatives récentes, notamment par des approches variationnelles [7] et la théorie dite du champ-moyen dynamique [8,9], aucune théorie n'a jusqu'ici été en mesure de fournir une description systématique et complète des fluctuations classiques et quantiques des phases prétransitionnelles de Peierls et de spin-peierls. Néanmoins, dans la limite classique, quelques approches analytiques sortent du lot avec un certain mérite. C'est le cas notamment de l'approche par intégration fonctionnelle qui s'intéresse à la mécanique statistique du paramètre d'ordre Ginzburg-Landau. En particulier, la technique de la matrice de transfert [10] fournit une meilleure compréhension des fluctuations du paramètre d'ordre à l'échelle gaussienne comparée aux résultats du champ-moyen. Toutefois, sous sa formulation d'origine la technique de la matrice de transfert ne permet pas non plus de traiter les fluctuations non adiabatiques. Néanmoins, combinée à la théorie Hartree-Fock [1,11,12,13,14,15,16], cette technique peut facilement être étendue à ces fluctuations tel que le démontrent d'ailleurs très bien les travaux de Dumoulin [15,16] autant pour les systèmes de Peierls que spin-Peierls.

Quant aux fluctuations quantiques, la théorie du groupe de renormalisation demeure à ce jour l'unique cadre théorique capable d'approcher le problème [17,18]. À ce propos, les résultats obtenus par Caron et Bourbonnais [17] prévoient que lorsque la fréquence de Debye devient de l'ordre de la température

---

<sup>(b)</sup> Finie, également au sens mathématique.

critique champ-moyen  $T_C$ , les effets quantiques vont dominer au point de supprimer le gap à  $T = 0K$ . Toutefois, ces calculs ne s'attaquent pas à la phase intermédiaire, à savoir le régime s'étendant de  $T_C$  à la température nulle. Autrement dit, le changement de régime d'adiabaticité qu'ils suggèrent est en réalité discontinu. Le besoin d'une méthode permettant de parcourir de façon continue les régimes de fluctuations quantiques et classiques, ainsi que tous les régimes intermédiaires, se fait donc toujours ressentir. L'intérêt pour une telle approche est d'autant plus grand qu'il concerne également les systèmes  $Q1D$  se caractérisant par de faibles couplage transverses, et pour lesquels la phase des fluctuations prétransitionnelles couvre une très grande gamme de température.

La démarche entreprise dans cette thèse en vue d'une description efficace des phases prétransitionnelles des instabilités de Peierls et de spin-Peierls, se résumera en une extension de la théorie Hartree-Fock aux fluctuations quantiques. Pour ce faire, nous allons introduire un paramètre fondamental qui servira d'échelle d'adiabaticité des fluctuations, et dont la variation nous permettra d'explorer tout le régime intermédiaire entre les limites classiques et quantiques des fluctuations structurales de ces deux transitions. Trois différents composés ont été retenus à titre d'illustration. Il s'agit d'une part des sels inorganique de Krogmann KCP [19] et organique Tétratyafulvalène-Tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) [20] qui sont des composés de Peierls, et d'autre par l'isolant organique de spin-Peierls  $(TMTTF)_2PF_6$  [1,21] qui est un membre de la série des sels de Fabre  $(TMTTF)_2X$  où  $X$  représente un anion inorganique.

L'examen des spectres de dispersion des systèmes inorganiques et organiques sus-cités, obtenus par diffraction des rayons X, révèle des fréquences de Debye toutes comprises dans l'intervalle 50 – 100K. D'un point de vue plus général, les fréquences caractéristiques des phonons de la presque totalité des composés de Peierls et de spin-Peierls synthétisés à ce jour sont situés dans cette gamme. Une telle résolution est d'une très grande utilité car elle facilite une estimation de l'adiabaticité des composés quant bien même on ne disposerait des données expérimentales précises sur certains de leurs paramètres physiques. Ainsi par exemple, la transition de Peierls survient dans le composé KCP à la

température  $100K$  ce qui suggère, en tenant compte de cet interval, un caractère classique dominant des fluctuations de la phase prétransitionnelle de ce composé. Par contre, la température de l'instabilité  $2k_F$  de TTF-TCNQ est de  $57K$  c'est-à-dire au seuil inférieur de l'intervall précédemment défini. On peut par conséquent prévoir des précurseurs quantiques bien que le couplage transverse aura tendance à maintenir une température de transition finie dans le composé. Enfin, la température de la transition structurale du  $(TMTTF)_2PF_6$  est de  $20K$ , traduisant de très fortes corrections quantiques voire la possibilité d'un point critique quantique.

Au chapitre II, nous présenterons les propriétés physiques essentielles des trois composés retenus. Nous procéderons également à un examen succinct des résultats expérimentaux sur ceux-ci et définirons notre critère de distinction des régimes d'adiabaticité des fluctuations.

Au chapitre III, nous amorcerons l'étude analytique par la présentation du formalisme de l'intégrale fonctionnelle sous sa forme purement classique. Nous nous servirons pour cela du modèle de Su, Schrieffer et Heeger [24] qui décrit un réseau moléculaire présentant des vibrations acoustiques couplées aux électrons. Nous profiterons de ce cadre pour rappeler quelques résultats importants des calculs champ-moyen sur l'instabilité structurale de Peierls, mais également de spin-Peierls dans sa formulation initiale [4,5]. Bien que cette dernière soit prouvée insatisfaisante, cette formulation fournit néanmoins une vision qualitative de l'instabilité de spin-Peierls qui se rapproche de très près à la transition de Peierls dans la limite hypothétique d'un faible couplage spin-phonon. La thermodynamique classique et sa connection avec l'effet de pseudogap sur les propriétés spectrales électroniques, seront réexaminées en présentant respectivement les théorie de la matrice de transfert numérique [10,25] et du gap fluctuant [22].

Le formalisme Hartree-Fock dynamique des fluctuations structurales sera développé au chapitre IV pour le cas Peierls. Nous discuterons des corrections

quantiques dues aux fluctuations gaussiennes sur la thermodynamique et les propriétés spectrales électroniques.

Au chapitre V, nous reprendrons les développements du chapitre précédent mais cette fois pour un système électronique en régime de couplage fort et en présence d'un gap de Mott.

Le travail s'achèvera par une conclusion présentée au chapitre VI ainsi que des annexes donnant quelques détails sur certains calculs.

# CHAPITRE II

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET BASES THÉORIQUES

Ce chapitre nous permettra de nous familiariser avec les propriétés physiques des trois composés que nous avons choisis à titre d'exemples. Pour commencer, nous examinerons leurs structures cristallines, moléculaires et électroniques en faisant ressortir les caractéristiques des deux principales instabilités des points de vue structurale et électronique. Par la suite, nous formulerons un critère qui nous servira plus loin de base de classification de ces instabilités en fonction de l'adiabaticité des fluctuations de leurs phases prétransitionnelles.

### 2.1 Propriétés physiques des composés de Peierls

KCP et TTF – TCNQ sont, de par les caractéristiques de leurs instabilités, deux composés de Peierls. Notre intérêt pour ces deux composés tient du fait que tout en présentant les mêmes types d'instabilités des points de vue électronique et structural, ils se distinguent par les degrés d'adiabaticité de leurs régimes prétransitionnels et fournissent de ce fait, deux bons exemples de systèmes de Peierls qui diffèrent à travers les lois dynamiques qui régissent les fluctuations de leurs modes de phonons.

#### 2.1.1 Le sel inorganique linéaire KCP

KCP, ou sel de Krogmann [26,27], est un composé inorganique constitué de chaînes moléculaires linéaires ainsi qu'un recouvrement des orbitales de liaisons  $d_{z^2}$  du complexe  $\text{Pt}(\text{CN})_4$ . Chaque molécule de  $\text{Pt}(\text{CN})_4$  se présente sous forme d'un plan carré centré sur un atome de platine, et le recouvrement des orbitales de liaisons est très directionnel sur l'axe perpendiculaire au plan. Sur la figure 1, on remarque que les plans de  $\text{Pt}(\text{CN})_4$  se chevauchent presque en ligne droite.

Dans chacune de ces chaînes, les plans sont distants de  $2.89\text{\AA}$  et les chaînes consécutives séparées de  $9.87\text{\AA}$ .

La classe cristallographique de KCP est malheureusement très incertaine à cause de la valence mixte de  $Pt$ , liée au désordre dans le positionnement des molécules  $Br_{0.3}$  et  $x.H_2O$  entre les deux grappes de  $K_2Pt(CN)_4$  formant la maille élémentaire du composé. Son groupe d'espace est néanmoins assez bien connu; il est centrosymétrique de  $P_{a/3m}$  [28]. Les propriétés élastiques de sa chaîne moléculaire sont également très bien connues et se résument par le spectre de dispersion des vibrations acoustiques bidimensionnelles de la figure 2 [27]. L'amollissement du mode  $q = 2k_F$  que nous pouvons facilement identifier et qui, dans le cas présent, se manifeste à la température  $T = 100\text{ K}$ , représente l'anomalie de Kohn [29]. Bien que cette anomalie structurale se développe simultanément sur les courbes de dispersions le long des chaînes ( $[1/2, 1/2, \xi]$ ) et transverses ( $[\xi, \xi, 0]$ ), on note un caractère particulièrement prononcé le long des chaînes ce qui laisse supposer une anisotropie structurale  $1D$  dominante. Cette anisotropie structurale  $1D$  est tout à fait en accord avec les caractéristiques de la maille élémentaire précédemment décrite.

Le caractère  $1D$  des propriétés de transport du KCP transparait non seulement de ce qui précède, mais également de l'observation de la courbe de conductivité du composé présentée à la figure 3 [28]. La courbe montre qu'un régime métallique est stabilisé à haute température alors qu'à basse température, la conductivité est très fortement réduite. Cet abaissement drastique suggère des phénomènes de transport dominés à basse température par des propriétés non métalliques, autrement dit isolantes. Un gap se développe de ce fait dans la structure électronique du composé, gap qui précisément est un reflet de l'anomalie de Kohn observée dans le spectre de dispersion des vibrations du réseau moléculaire.

En général, la croissance du gap fournit de très pertinentes indications quant à une éventuelle phase de fluctuations précurseurs des instabilités structurale et électronique. À ce propos, l'activation thermique des propriétés de



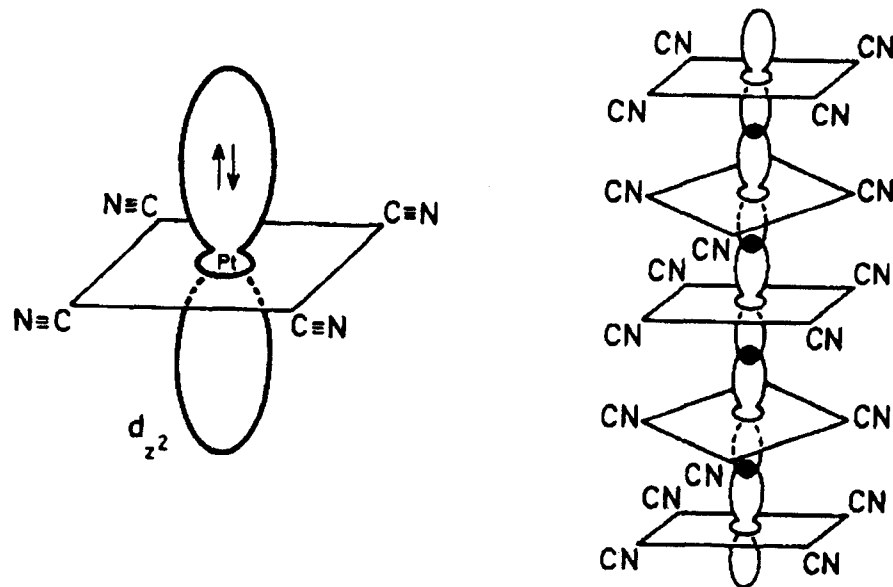


Figure 1: Structure d'un plan complexe moléculaire  $\text{Pt}(\text{CN})_4$  (figure de gauche), et chaîne linéaire de KCP (figure de droite).

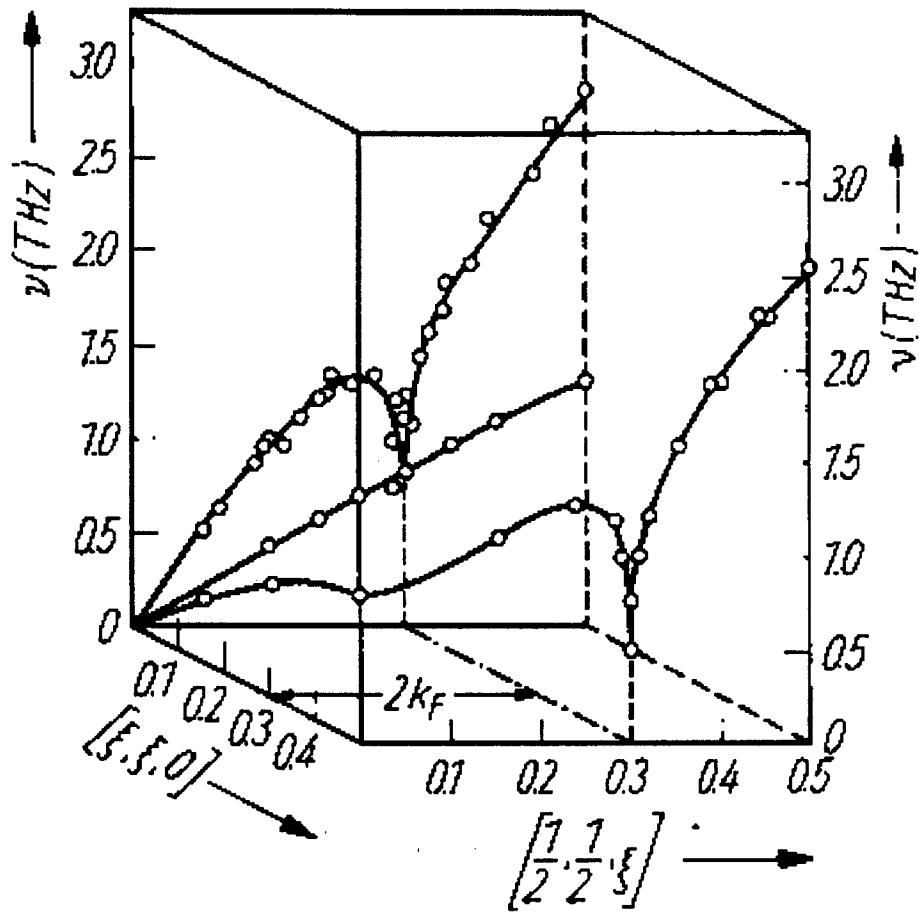


Figure 2: Spectre de dispersion des vibrations acoustiques de la chaîne linéaire de KCP. On observe clairement l'anomalie structurale de Kohn (ici à  $T = 100 K$ ), ainsi que le vecteur d'onde ( $q = 2k_F$ ) du mode mou.

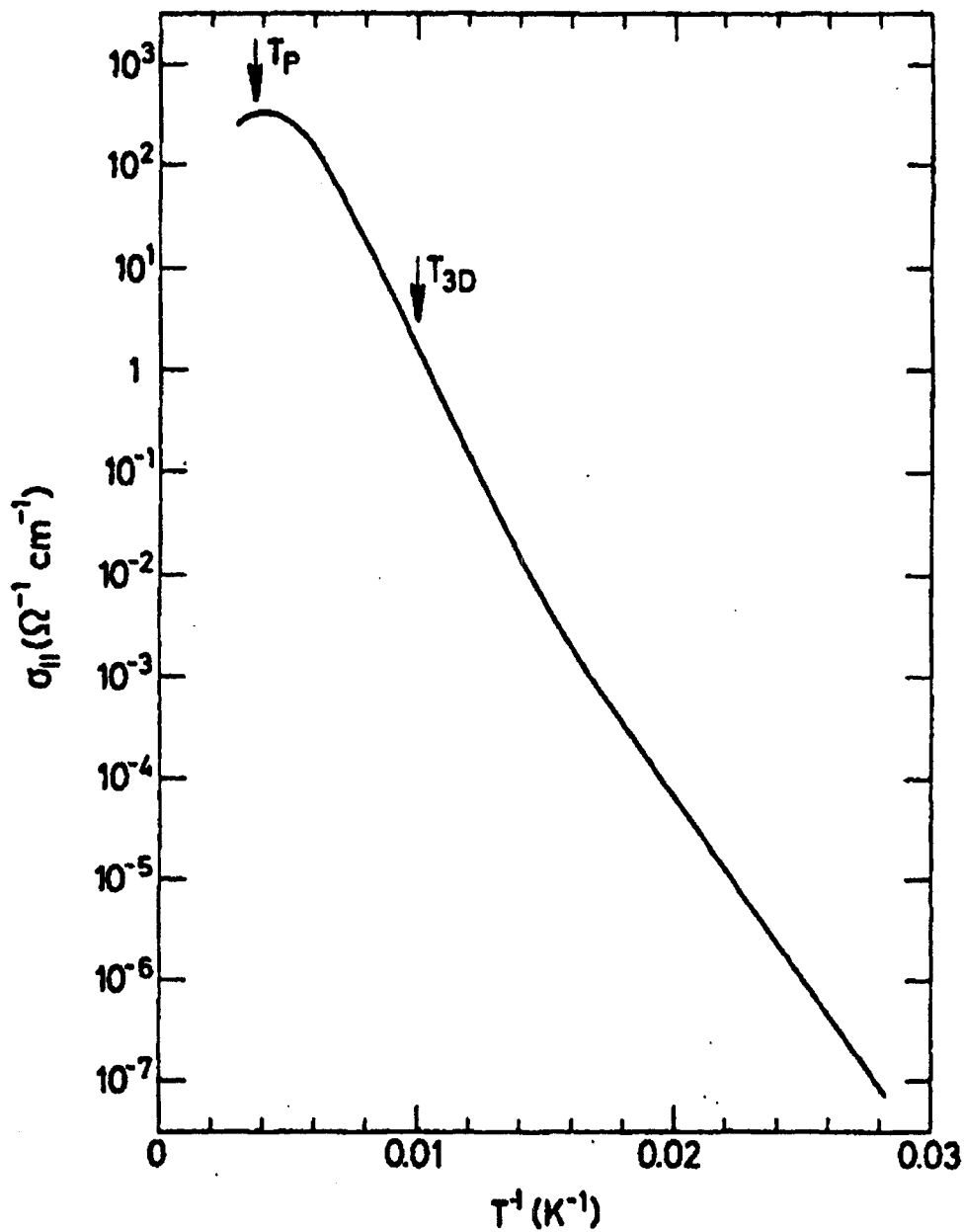


Figure 3: Courbe de conductivité du KCP [28].

transport à l'approche de la transition de Peierls, qui se traduit notamment sur la figure 3 par une chute exponentielle de la conductivité, démontre qu'en réalité le gap est présent dans la structure électronique à des températures largement au dessus de la température de Peierls. Les courbes de diffraction aux rayons X [27,28] mettent également en évidence ce pseudogap dans le spectre de dispersion des phonons du composé, montrant par exemple qu'il est déjà très présent dès  $T_P^o \sim 300 K$  c'est-à-dire largement au dessus de la température de transition réelle qui se situe à  $T_P \sim 100 K$  [27]. Il ne fait donc aucun doute que les fluctuations vont jouer un rôle fondamental dans la stabilisation de la phase isolante en dessous de  $100 K$ .

Comme nous l'avons vu, les propriétés de transport  $1D$  du KCP sont exceptionnellement riches à cause de la forte anisotropie que confère la structure cristalline à sa bande électronique [30]. Ces propriétés de transport  $1D$  impliquent une surface de Fermi plane, autrement dit celle d'un gaz électronique  $1D$  avec un vecteur d'onde de Fermi unique  $k_F$  déterminé en général par la condition de neutralité globale du composé. Si nous interrogeons la repartition de la charge totale du système, il résulte que chaque atome de Platine fournit deux électrons à l'orbitale de liaison  $d_{z^2}$ . De ces deux électrons, 0.30 contribue à l'oxydation au Brome donnant alors lieu à une bande de conduction effectivement remplie à 85% <sup>a</sup>. Il s'agit donc d'une structure électronique essentiellement incommensurable. En rappelant que la condition de neutralité globale se traduit, au plan analytique, par la relation

$$2k_F = \frac{\pi}{b} \rho, \quad (2.1)$$

nous obtenons une valeur du vecteur d'onde de Fermi de l'ordre  $k_F = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 2.1.2 Le sel organique à transfert de charge TTF – TCNQ

Monoclinique, la maille élémentaire du conducteur organique TTF – TCNQ appartient au groupe d'espace  $P2_{1/c}$  et ses paramètres cristallographiques sont:

$$a = 12.298 \text{ \AA}, \quad b = 3.819 \text{ \AA}, \quad c = 18.468 \text{ \AA}, \quad \beta = 104.6^\circ.$$

---

<sup>a</sup> ou 5/6 remplie

La figure 4 montre des molécules de TTF et de TCNQ formant des plans qui s'empilent en deux colonnes parallèles le long de l'axe  $b$ . La faible valeur de ce paramètre de maille comparée aux deux autres ainsi qu'aux distances entre plans consécutifs de TTF et TCNQ ( $3.47\text{\AA}$  et  $3.17\text{\AA}$ ) [1,27], suggère que l'axe d'empilement est également la direction d'anisotropie du composé.

Bien que sa structure de bande (sur laquelle nous reviendrons) ait récemment été reconsidérée sur la base de nouvelles approches notamment des calculs de bandes et des mesures de photoémission [31,32], les propriétés de transport du TTF-TCNQ demeurent celles connues des mesures optiques réalisées au cours des années 70 [1]. Ces mesures indiquent une conductivité très élevée le long de l'empilement, compatible avec l'anisotropie cristalline. La variation en température de sa conductivité d.c. anisotropique (selon  $b$ ) [33] suit la courbe de la figure 5. Deux principales températures critiques émergent sur cette courbe et délimitent trois régions chacune caractérisant une phase du composé. La première phase couvre la région haute température dans laquelle le composé est métallique. Elle s'étend jusqu'à la température  $T_P = 54\text{ K}$ , où un maximum de conductivité s'établit. En dessous de cette température, la conductivité décroît de façon presque abrupte pour atteindre un minimum à  $T_c \sim 38\text{ K}$  où une phase isolante émerge. En fait, ces deux températures caractéristiques sont associées aux deux transitions de phases du composé. Ainsi donc, en tenant compte de ces deux différentes transitions, nous pouvons résumer le mécanisme global des instabilités structurales dans TTF-TCNQ comme suit [33]:

Autour de  $T_P^0 = 150\text{ K}$  des fluctuations d'onde de densité de charge (ODC) se développent sur les plans de TCNQ, ces fluctuations ODC s'ordonnent tridimensionnellement à la température  $T_{P1} = 54\text{ K}$ . Une seconde phase ODC apparaît sur les chaînes de TTF à  $49\text{ K}$  et finalement à la température  $T_{P2} = 38\text{ K}$ , un ordre ODC tridimensionnel s'établit dans l'ensemble du composé.

Ce mécanisme, qui suggère deux cascades d'instabilités survenant chacune sur une des deux chaînes constituant le composé, s'accorde parfaitement avec les mesures de diffusion aux rayons X dont nous présentons le spectre à la

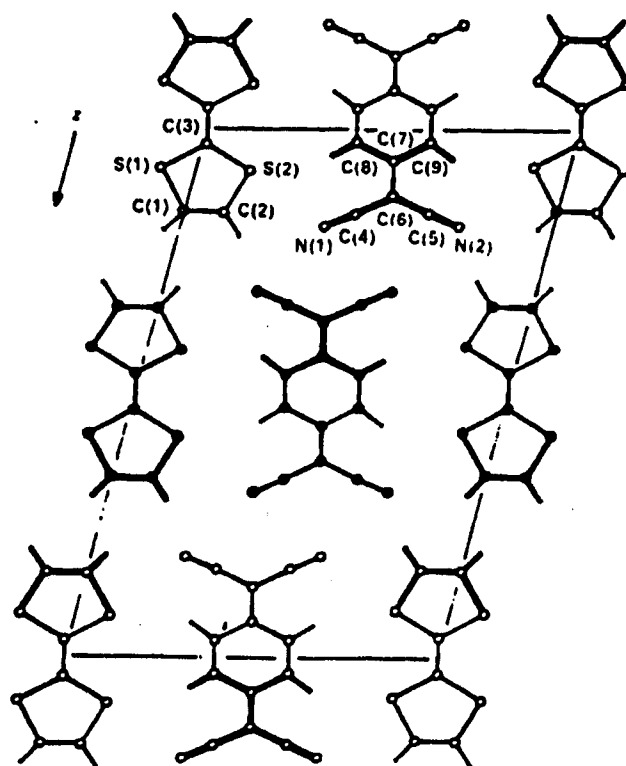
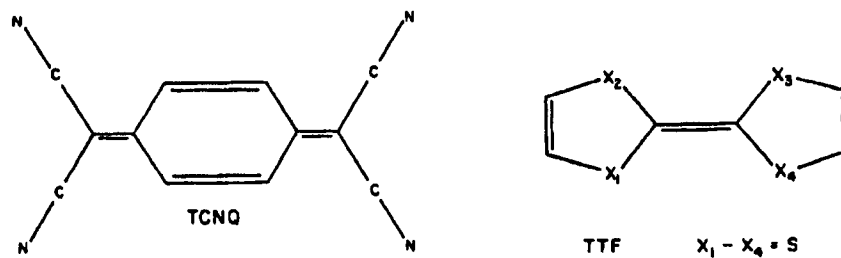


Figure 4: Chaînes de TTF-TCNQ.

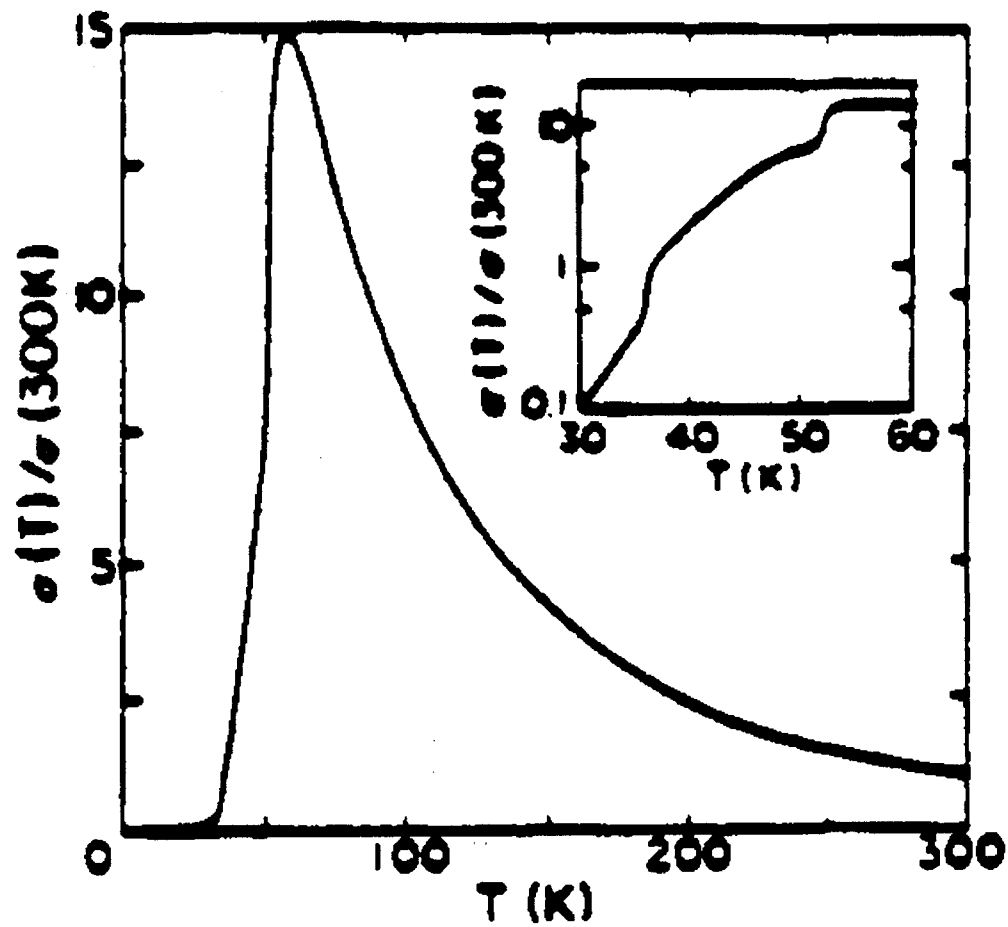


Figure 5: Courbe de conductivité d.c. longitudinale du TTF-TCNQ [33].

figure 6 [34]. La figure indique également les modes du réseau qui sont responsables de chacune de ces deux instabilités, à savoir les modes  $2k_F$  et  $4k_F$ . On distingue clairement leur présence dans la structure cristalline du composé dès  $T_P^o = 150 K$ , ce qui suggère une température champ-moyen du même ordre. Notons que la température champ-moyen marque en même temps le point d'amorce de la croissance du pseudogap. La figure 7 représente la dispersion des vibrations du réseau de TTF – TCNQ à différentes températures [27]. Les trois courbes du graphe principal, obtenues à  $295 K$ , correspondent aux modes acoustiques transverse (TA) et longitudinal (LA). En effet, à cette température on ne note aucune manifestation de l'anomalie structurale. Toutefois, la courbe encadrée qui correspond à la dispersion à  $84 K$  en porte une marque évidente. En rappelant que les deux transitions de phases du composé surviennent largement en deçà de cette dernière température, il ressort qu'une phase prétransitionnelle est également présente dans ce composé. Cependant, cette phase prétransitionnelle se manifeste également sur les propriétés magnétiques tel que le démontrent les courbes de susceptibilité magnétiques locales illustrées par les figures 8 et 9 [35,36]. Outre leurs déviations par rapport aux prédictions Bonner-Fisher [37] d'un minimum de la susceptibilité magnétique pour un système antiferromagnétique uniforme, la réduction de la susceptibilité s'étale en effet sur une très large plage de températures. Par ailleurs, la perte des propriétés magnétiques sur cette plage est manifestement régie par une loi d'activation thermique exponentielle vraisemblablement due aux fluctuations du type pseudogap. On remarquera sur ces mêmes courbes qu'un véritable gap ne se déploie pas totalement avant les deux instabilités, ce qui se traduit par la chute brutale de la susceptibilité s'amorçant une fois les deux points critiques  $T_{P1}$  et  $T_{P2}$  atteints.

La dispersion électronique du TTF – TCNQ, obtenue des récents calculs de bandes [32], est illustrée sur la figure 10 le long de la ligne  $\Gamma Z$  dans l'espace réciproque. Les deux bandes dédoublées selon cette ligne caractérisent les dispersions des deux constituants du composé. Bien qu'elles soient inversées, leurs états ne sont pas strictement symétriques ce qui entraîne deux vecteurs d'onde de Fermi distincts à savoir  $k_F(TTF) \sim 0.33 \text{ \AA}^{-1}$  et  $k_F(TCNQ) \sim 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ . La différence des énergies des deux doublets au point  $\mathbf{k}_F = (0, k_F, 0)$  correspond au



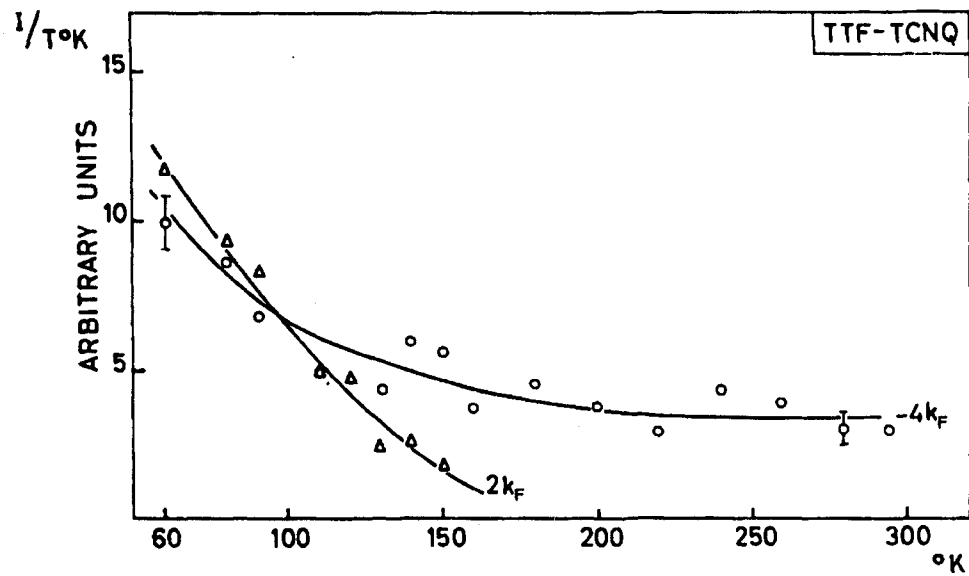


Figure 6: Intensité de diffusion diffuse aux rayons X des modes  $2k_F$  (TCNQ) et  $4k_F$  (TTF) du TTF-TCNQ [34].

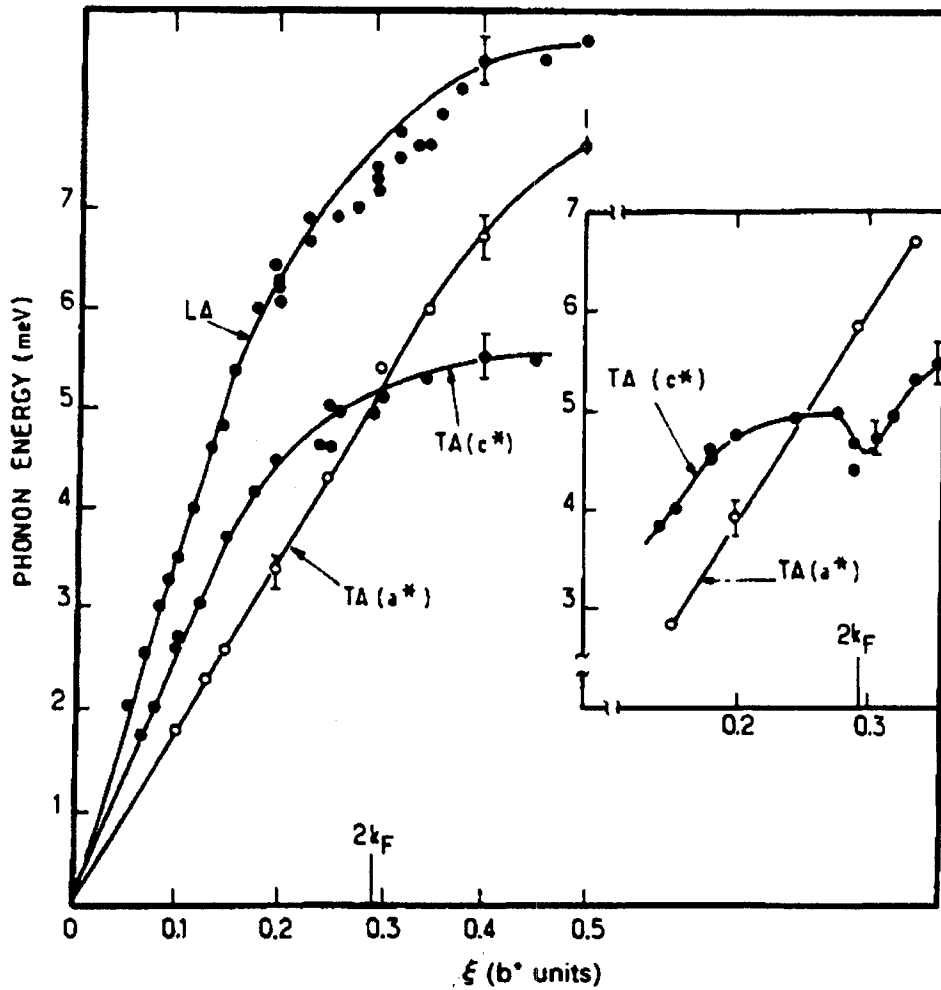
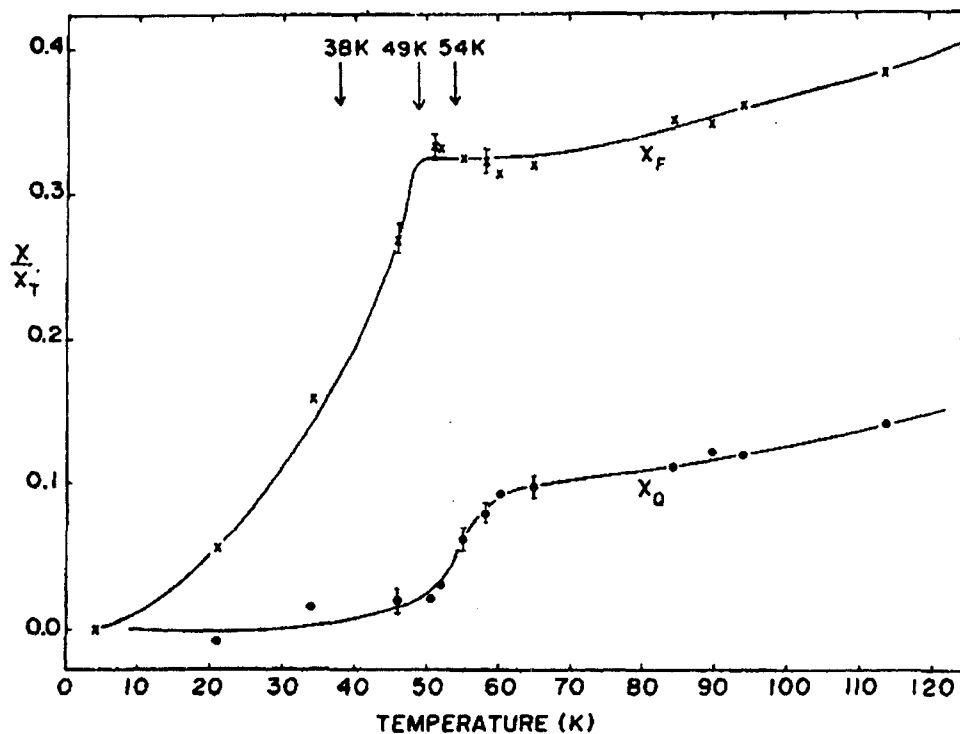


Figure 7: Spectre de dispersion du cristal de TTF-TCNQ. La courbe encadrée met en évidence l'anomalie de Kohn à 84K.



**Figure 8:** Susceptibilités magnétiques locales des chaînes de TTF( $\chi_F$ ) et TCNQ( $\chi_Q$ ) individuelles, mettant en évidence les points critiques du composés. [35].

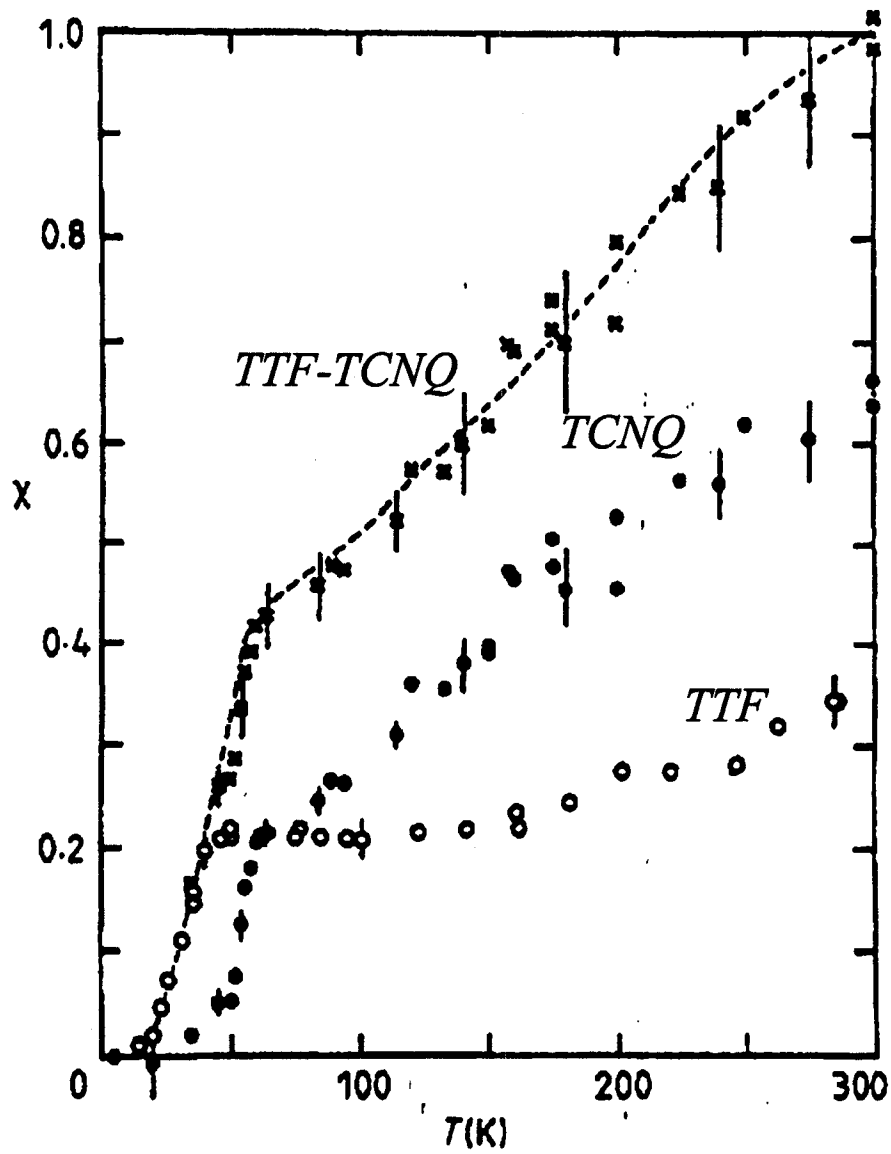


Figure 9: Susceptibilités magnétiques locales des chaînes de TTF, TCNQ et du complexe TTF-TCNQ [36].

gap entourant la surface de Fermi du système. Ce *gap d'hybridation* [1], causé par une non dégénérescence des états des deux doublets en raison de la valeur finie (quoique faible) de l'intégrale de transfert transverse  $t_{\perp}$ , a une amplitude proportionnelle à ce dernier ( $\sim 2t_{\perp}$ ).

L'effet de covalence que provoque la présence du gap d'hybridation au niveau de Fermi est particulièrement manifeste sur les propriétés de transport du composé, sa marque principale étant un rétrécissement de la bande de conduction. Ce rétrécissement s'accompagne d'une réduction de la densité d'états, raison pour laquelle nous prévoyons un changement de régime de transport par variation de l'amplitude du gap d'hybridation. Afin de mieux illustrer l'effet du gap d'hybridation sur la structure électronique, considérons le cas simple d'un spectre orthorhombique dont la relation de dispersion peut être approximée par:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 2t_{\parallel} \cos(k_y b) + \alpha t_{\perp} [\cos(k_x a) + \cos(k_z c)]. \quad (2.2)$$

Les deux plans délimités par des traits interrompus sur la figure 11 représentent deux surfaces de Fermi en regard, correspondant au cas idéal d'un spectre électronique  $1D$ . Si nous adoptons le critère  $\lambda = t_{\perp}/t_{\parallel}$  proposé dans la référence [1], ce cas idéal peut également se traduire par une valeur nulle de ce critère. Par contre, les feuillets déformés de la même figure correspondent à une valeur finie de  $\lambda$ . On note dans le cas strictement  $1D$  ( $\lambda \rightarrow 0$ ), que les plans sont conjugués par une symétrie de translation d'un vecteur d'onde constant  $q = 2\mathbf{k}_F = (0, 2k_F, 0)$ . Cet emboîtement des surfaces de Fermi planes, caractéristique de la propriété d'emboîtement des bandes électroniques  $1D$  découplées, est détruit dès lors que  $t_{\perp}$ , et partant le critère précédemment défini acquiert une valeur finie. Cette déviation de l'emboîtement  $1D$  est d'autant accentuée que  $\lambda$  est grand. Néanmoins, elle n'efface pas totalement la densité d'états à la surface de Fermi car cette surface ne peut se refermer tant que  $\lambda$  demeure dans un intervalle de grandeur raisonnable. D'après Jérôme et Schulz [1], des valeurs de  $\lambda$  inférieures au seuil critique  $\lambda_c = 3(T_P^o/T_F)^{1/2}$  (où  $T_P^o$  est, rappelons le, la température champ-moyen du TTF-TCNQ et  $T_F$  la température de Fermi) devraient garantir une transition métal-isolant.

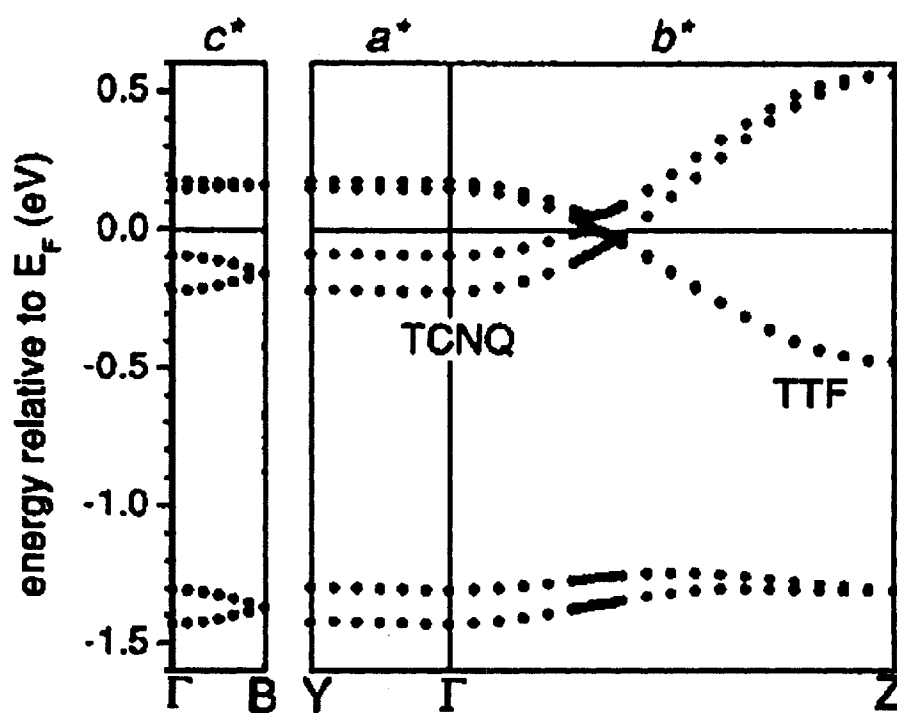


Figure 10: Courbe de dispersion électronique du TTF-TCNQ obtenue des calculs de bandes [32].

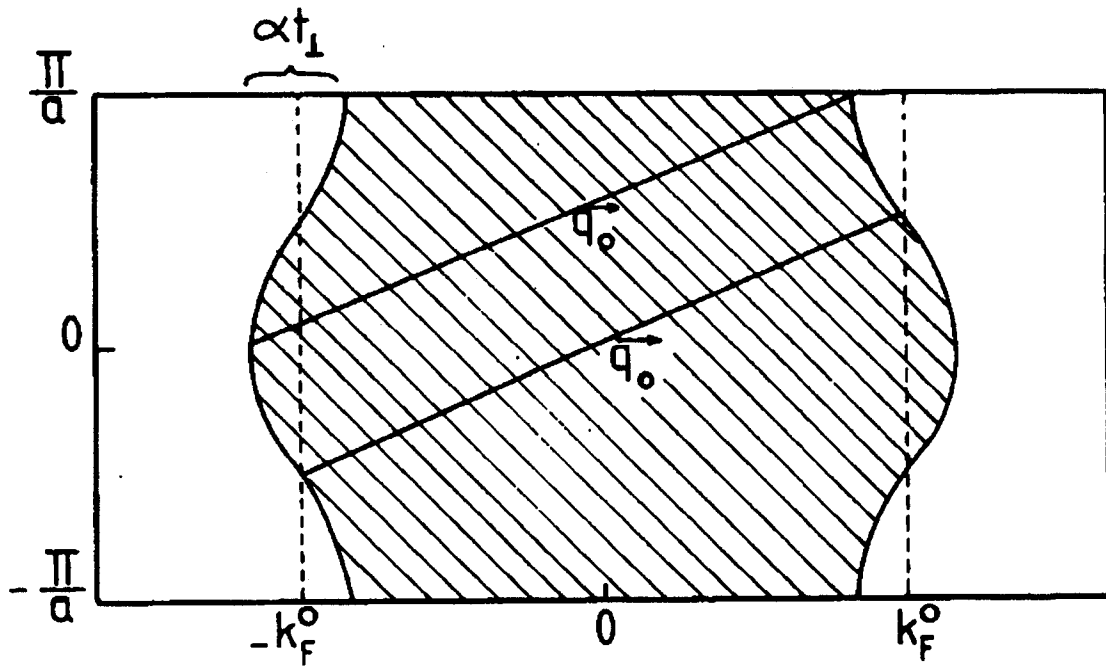


Figure 11: Surface de Fermi d'un gaz électronique Q1D.

Afin d'interroger ce critère pour TTF-TCNQ, nous retiendrons les valeurs de ses paramètres de bandes suggérées par les calculs de bandes [32]. Ces derniers proposent les valeurs suivantes pour les largeurs de bandes ( $W = 4t_{\parallel}$ ):

$$W_{TTF} = 0.65 \text{ eV}, \quad W_{TCNQ} = 0.7 \text{ eV}. \quad (2.3)$$

La valeur de l'intégrale de transfert transverse  $t_{\perp}$  peut être estimée à l'aide des données des mesures optiques et de résonance magnétique nucléaire, respectivement de la conductivité 3D et du temps de relaxation des charges dans les directions transverses à l'anisotropie. Celles-ci conduisent à  $t_{\perp} \sim 5 \text{ meV}$ . Remarquant aussi que les intégrales de transferts longitudinales déduites des données des calculs de bande (2.3) ne sont pas loin de la moyenne effective de  $0.135 \text{ eV}$ , également suggérée par l'expérience, nous obtenons  $\lambda \sim 1/30$  (0.033). Sa limite supérieure  $\lambda_c$  peut quant à elle être estimée en retenant  $T_P^0 \sim 160 \text{ K}$  [33] et  $T_F$  de l'ordre de la largeur de bande moyenne c'est-à-dire  $0.54 \text{ eV}$  ( $\sim 6000 \text{ K}$ ). À l'aide de ces deux paramètres nous trouvons  $\lambda_c \sim 0.49$ . Cette valeur montre que TTF-TCNQ est, malgré sa structure de chaînes couplées, un bon candidat à la transition de Peierls.

Nous avons vu que la formule (2.1) donnait une bonne estimation du remplissage de la bande électronique une fois les paramètres cristallographiques et le vecteur d'onde de Fermi connus. Le vecteur d'onde de Fermi dont nous nous servons dans le cas TTF-TCNQ, est celui directement relié à la période de modulation de l'ODC- $2k_F$  accompagnant l'instabilité structurale à  $T_{P1} = 57 \text{ K}$ . Les mesures de diffusion-X [1] proposent pour cette période une valeur  $q_c = 0.295b^*$  [1] où  $b^* = 2\pi/b$ . En substituant  $b$  par sa valeur numérique ci-haut, on obtient  $q_c \sim 0.4853 \text{ \AA}^{-1}$  et la relation (2.1) nous conduit finalement à un facteur de remplissage  $\rho \sim 0.59 \text{ el.mol}^{-1}$ . Il est intéressant de remarquer que ce remplissage tient compte d'une bande avec un vecteur d'onde unique, laissant penser à une relation de dispersion aussi simple que celle donnée à la formule (2.2).



## 2.2 Le complexe organique de spin-Peierls $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$

Tout comme TTF-TCNQ, le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  est un sel organique mais à la différence que ce dernier présente des propriétés physiques beaucoup plus variées. Isostructural de  $(\text{TM})_2\text{X}$  où TM est le substrat organique et X un anion inorganique,  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  est un membre de la série des sels de Fabre ( $\text{TM} \equiv \text{TMTTF}$ ) [39]. Les sels de Fabre et de Bechgaard ( $\text{TM} \equiv \text{TMTSF}$ ) [40], qui démontrent également une très grande variété dans leurs propriétés structurales et électroniques, forment une famille de composés isostructuraux. La structure typique d'un sel  $(\text{TM})_2\text{X}$  est présentée à la figure 12. Comme on peut voir, la ressemblance avec une colonne de TTF est plutôt frappante. En effet, TMTTF est dérivé de TTF par l'apport des groupements méthyle. La présence du soufre lui vaut la désignation "série soufrée". Les sels de Bechgaard quand à eux résultant d'une substitution du soufre par le sélénium conduisant à la "série sélénée".

Ce qui fait la particularité de ces nouveaux composés organiques est leur grande variété, et aussi la richesse de leurs propriétés [41]: Il est possible de réaliser plusieurs états fondamentaux connus de la matière condensée, ce par simple variation de l'anion X (en général monovalent tels  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ , Br,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ReO}_4$ , etc.) ou en ajustant des paramètres externes comme la pression, la température et le champ magnétique. Le diagramme de phase générique suggéré en [42] et repris à la figure 13, met en évidence l'ensemble des états fondamentaux susceptibles d'être stabilisés selon l'anion ou le régime de pression. Nous remarquons qu'en général, à basse température les sels de Bechgaard sont soit des antiferroaimants itinérants soit des supraconducteurs, tandis qu'à la température ambiante ils présentent les propriétés d'un métal normal. Les sels de Fabre, plus sensibles à la pression hydrostatique, peuvent dans certains cas acquérir tous les états fondamentaux présents dans ce diagramme [43].

Dans  $(\text{TM})_2\text{X}$ , les orbitales moléculaires  $\pi$  du substrat organique TM sont perpendiculaires aux plans moléculaires mais produisent un nuage électronique plus ou moins directionnel en fonction du substrat. Comme conséquence, l'anisotropie Q1D sera fortement dépendante du chevauchement des plans

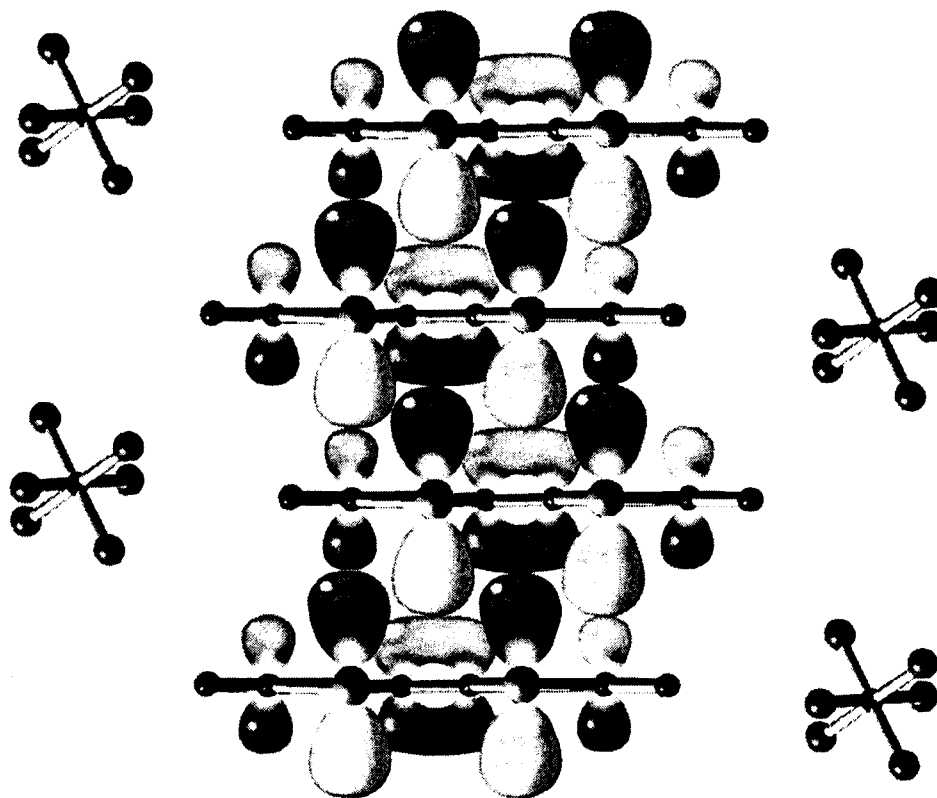
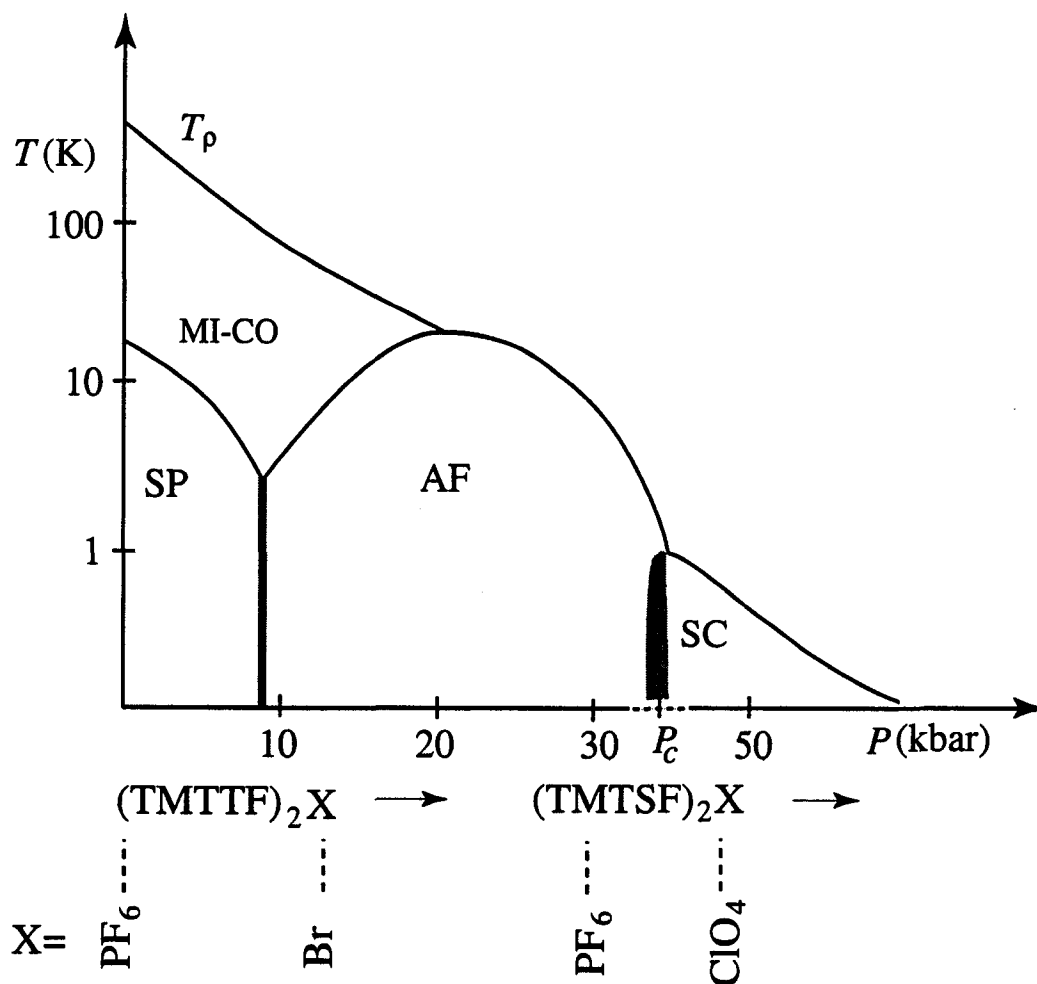


Figure 12: Structure cristalline des sels  $(TM)_2X$



**Figure 13:** Diagramme de phase générique des  $(TM)_2X$ .  $T_\rho$  est la température de Mott. MI désigne l'isolant de Mott, CO l'ordre de charge, SP la phase spin-Peierls, AF la phase antiferromagnétique et SC la phase supraconductrice.

résultant du recouvrement des orbitales  $p_z$  des atomes de carbone centraux. Ainsi, la chaîne organique produite par ce chevauchement est en général une structure "zigzag". À la température ambiante les deux mailles cristallines sont quasiment identiques: elles sont tricliniques avec un seul élément de symétrie qui est une réflexion spatiale; le groupe d'espace étant  $P1$ . Les paramètres de maille dans ces conditions sont:

$$a = 7.297 \text{ \AA}, \quad b = 7.711 \text{ \AA}, \quad c = 13.522 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 83.39^\circ, \quad \beta = 86.27^\circ, \quad \gamma = 71.01^\circ.$$

Nous en profitons pour rappeler les valeurs numériques de quelques autres paramètres physiques de ces composés, que nous regroupons dans le tableau 1 [44,21]. On s'aperçoit de ces données que l'anisotropie de largeurs de bande ( $W_a/W_b$ ) est de loin plus prononcée que l'anisotropie structurale. De ce point de vue, les sels de la série de Fabre apparaissent plus anisotropes que ceux de la série de Bechgaard.

**Tableau 1:** Données expérimentales sur quelques paramètres des sels organiques de Fabre  $[(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6]$  et de Bechgaard  $[(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6]$  [44].

paramètre	$(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$	$(\text{TMSTF})_2\text{PF}_6$
$t_{a1}(\text{meV})$	137	252
$t_{a2}(\text{meV})$	93	209
$t_b(\text{meV})$	12.3	33.5
$\Delta t_a/t_a$	0.38	0.19
$W_a(\text{meV})$	463	884
$W_b(\text{meV})$	22	130

Pour ce qui est de la structure électronique de  $(\text{TM})_2\text{X}$ , deux molécules de TM se partagent une charge d'un trou. Comme l'anion X assure uniquement l'électronégativité, cette distribution de charge correspond à priori à une bande

électronique remplie au trois quart. Cependant, le positionnement de l'anion dans la maille va induire une faible dimérisation entraînant l'ouverture d'un "gap d'anion" dans la bande, qui devient alors effectivement demie remplie. Compte tenu du fait que  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  est "le plus anisotrope" des deux composés, ce gap d'anion est plus prononcé dans ce dernier (tableau 1).

Sur le plan structural, la conséquence du demi-remplissage de la bande est la coïncidence du vecteur  $G = 4k_F$  avec un vecteur du réseau réciproque. Cette coïncidence va provoquer d'importants processus de diffusions anormales (Umklapp) lors des interactions à N-corps. Ils peuvent notamment induire un gap de Mott ( $\Delta_\rho$ ). Pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  en particulier, un tel gap est plus que probable à cause du régime de pression relativement faible dans lequel se stabilisent ses états fondamentaux. Rappelons à ce propos qu'une faible pression hydrostatique implique de très fortes corrélations électroniques. En raison de ces dernières, les charges ont tendances à se localiser sur les molécules de TMTTF et l'amplitude du gap de Mott peut alors atteindre des valeurs largement supérieures à l'intégrale de saut transverse  $t_b$ . Afin de nous en convaincre, procédons à une estimation en nous servant des données du tableau 1. Sur le diagramme de phase générique on distingue, autour de la pression ambiante, les deux phases caractéristiques de Mott. Le gap se développe dans la phase en dessous de la ligne  $T_\rho$ . Au dessus de cette ligne, le composé exhibe des propriétés métalliques 1D.  $T_\rho$  qui de ce fait est la température de transition de Mott, se situe autour de  $\sim 240 K$ . Le gap équivalent  $\Delta_\rho$  est un peu plus du double de la température de Mott  $T_\rho$ , soit de l'ordre  $600 K$  [45,46]. En comparant ce gap au plus grand des deux intégrales de transfert transverses  $t_\perp$  à savoir  $t_b$  ( $= 150 - 200 K \sim t_a/10$ ), nous obtenons un facteur de proportionnalité de quatre. Une telle proportionnalité démontre un caractère 1D des propriétés électroniques, mais surtout de transport du composé même si les forces coulombiennes intervenant dans les corrélations électroniques, et d'éventuelles forces de polarisation moléculaires (phonons) peuvent s'opérer dans un environnement structural 3D.

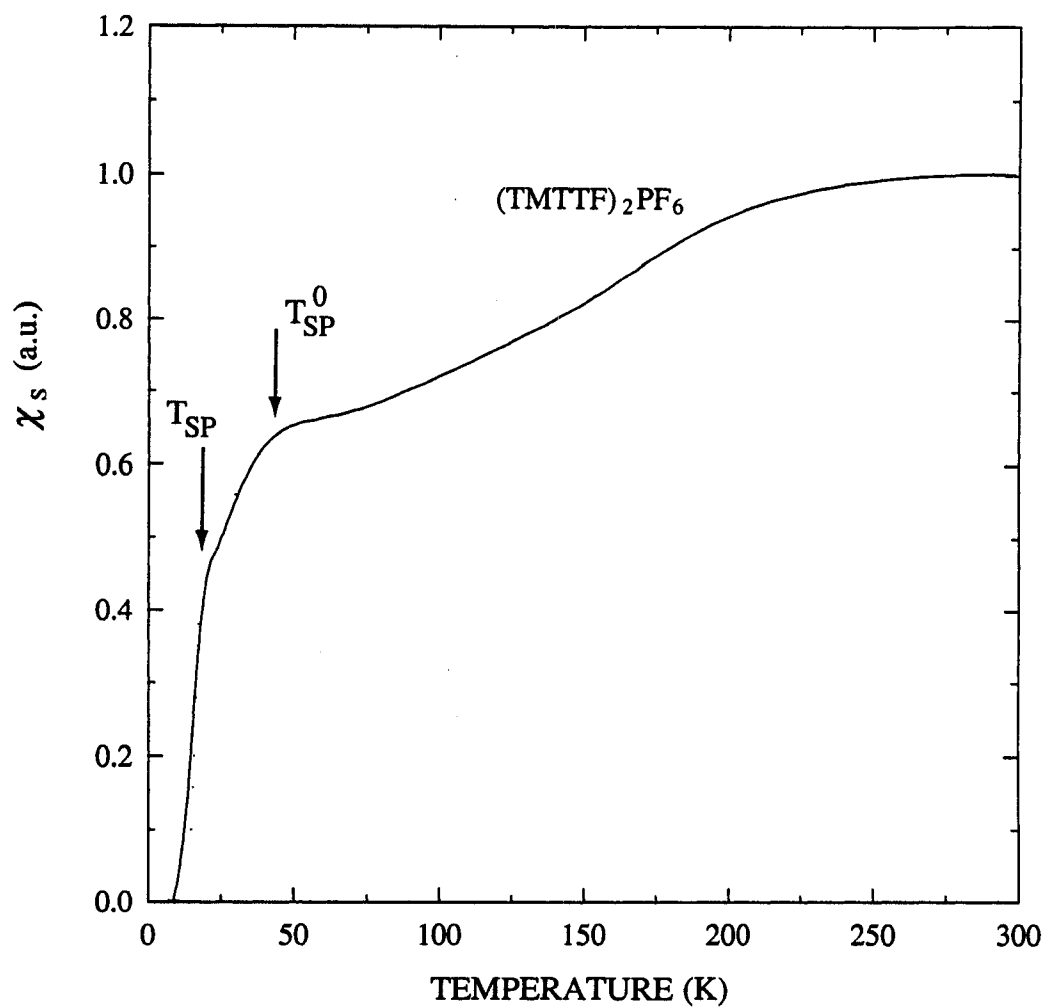
Le diagramme de phase générique sur la figure 13 montre également que l'antiferromagnétisme est une phase siégeant au confin de tous les états

fondamentaux en compétition. En raison de la localisation des charges et de leurs spins sur les molécules organiques TM, l'antiferromagnétisme du composé est semblable à une chaîne d'Heisenberg antiferromagnétique de spin  $1/2$ .

Les mesures de susceptibilités magnétiques permettent de mettre en évidence les déviations par rapport à la chaîne uniforme (courbe de Bonner-Fisher [37]). Des mesures réalisées sur  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  [46] ont conduit à la courbe de la figure 14. Au-dessus de la température champ-moyen  $T_{sp}^o \sim 62\text{K}$  et à pression ambiante, la courbe présente un comportement du type Bonner-Fisher (en dépit d'une très légère dimérisation). En dessous de  $T_s P^o$  la déviation devient notable. La décroissance caractéristique de la présence du pseudogap s'étend jusqu'à  $T_{sP} \sim 19\text{K}$ . En dessous de cette température la susceptibilité chute brutalement vers zéro.

La décroissance de la susceptibilité est associée à une tétramérisation (dimérisation de la chaîne dimérisée) progressive, ce à cause des conditions énergétiques de plus en plus favorables à des états de spin singulets. Cette dimérisation se manifeste expérimentalement par deux valeurs distinctes du couplage d'échanges  $J_1 \sim 440\text{K}$  et  $J_2 \sim 400\text{K}$  [46]. On peut donc conclure qu'un gap de spin (gap singulet-triplet) s'ouvre progressivement dans la chaîne par abaissement de la température. L'effondrement du magnétisme aux alentours de  $T_{sp} \sim 19\text{K}$  montre que la phase en dessous de cette température est non magnétique; il s'agit de la phase structurale dite de spin-Peierls et partant  $T_{sp} \sim 19\text{K}$  est la température où l'ordre structural  $3D$  de spin-Peierls survient effectivement. Par ailleurs, la variation des propriétés magnétiques dans ce même régime de température, voire au-dessus, ne manifeste aucun signe du gap de charge précédemment observé à la température de Mott  $T_p \sim 240\text{K}$ . Cette observation est d'autant importante qu'elle démontre que les propriétés de la chaîne de spins ne sont pas sensibles aux excitations de charge, en accord avec le concept de séparation spin-charge qui postule une prédominance des phénomènes collectifs mais séparés de spins et de charges dans un gaz électronique  $1D$ .

Du point de vue structural, la formation des singulets de spin s'accompagne d'un dédoublement de la maille du réseau. Ce dédoublement est le résultat



**Figure 14:** Variation en température de la susceptibilité magnétique statique du  $(TMTTF)_2PF_6$  [21].

d'une distorsion du réseau; il s'agit donc d'une anomalie structurale semblable à celle observée dans la transition de Peierls. Les caractéristiques de l'anomalie structurale de spin-Peierls ont été étudiées entre autres par Pouget et divers collaborateurs. Nous présentons à la figure 15 la courbe de croissance de l'intensité de diffusion diffuse associé à la distorsion  $2k_F$ , tirée de la référence [44].

Les propriétés de transport de  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  sont relativement moins riches par comparaison au TTF-TCNQ. En effet,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  demeure isolant sur une bonne gamme de température et à pression hydrostatique modérée. Si nous observons par exemple la courbe de résistivité électrique de la figure 16, nous constaterons que tous ses états fondamentaux sont isolants à basse température. Le principal intérêt de la recherche sur ces derniers états fondamentaux concerne essentiellement les caractéristiques de leurs phases prétransitionnelles. Le sujet est d'autant intéressant que la proximité de ces états fondamentaux implique une compétition entre différents régimes de fluctuations et partant, des phases prétransitionnelles très riches mais aussi très complexes.

### **2.3 Critère d'adiabaticité**

Le principal enseignement qui se dégage de l'ensemble de ce qui précède est l'universalité du mécanisme des instabilités structurales associées aux transitions de Peierls et de spin-Peierls. Ce mécanisme peut se résumer en termes d'un processus déclenché par l'instabilité du spectre électronique des composés, et qui s'accompagne d'une distorsion du réseau moléculaire. En théorie, la simultanité de l'instabilité électronique et la distorsion du réseau est régie par un couplage entre les degrés de liberté électroniques et du réseau. Cependant, l'effet de la température est également important et se rapporte aux fluctuations thermiques. Pour ainsi dire, trois principales échelles d'énergies seront en compétition et c'est cette compétition qui finalement va déterminer non seulement l'existence de la transition, mais aussi l'adiabaticité des fluctuations de sa phase prétransitionnelle. Pour mieux fixer les idées, désignons par  $\omega_D$ ,  $T_C$  et  $E_F$  la fréquence de Debye, la température critique champ moyen et l'énergie de Fermi, respectivement. Étant



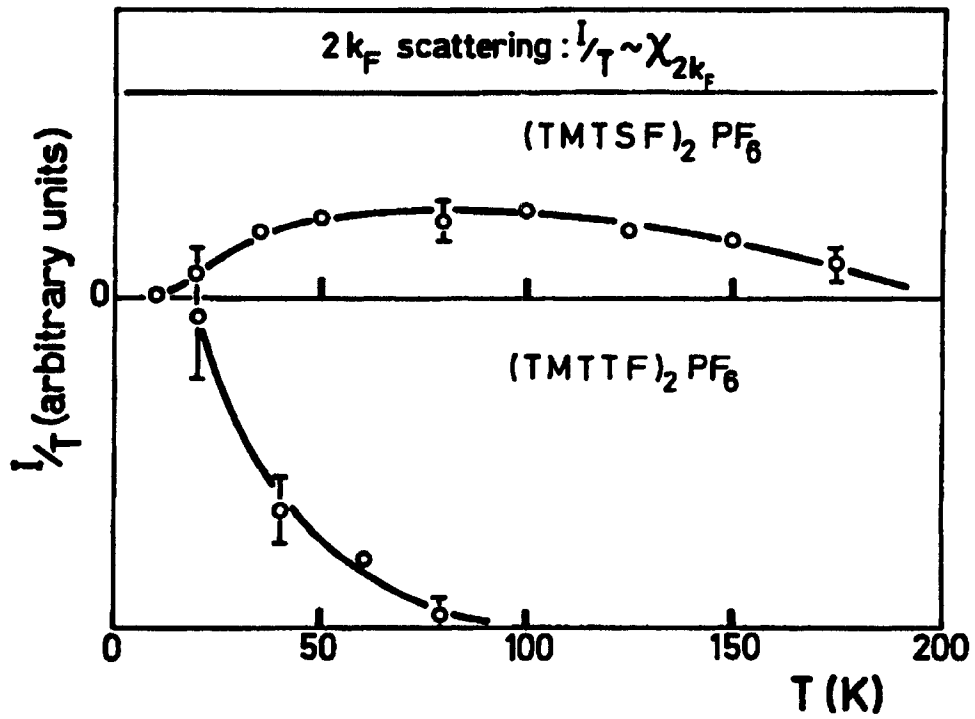


Figure 15: Intensité de diffusion diffuse du mode  $2k_F$  dans le composé  $(TMTTF)_2PF_6$  [44].

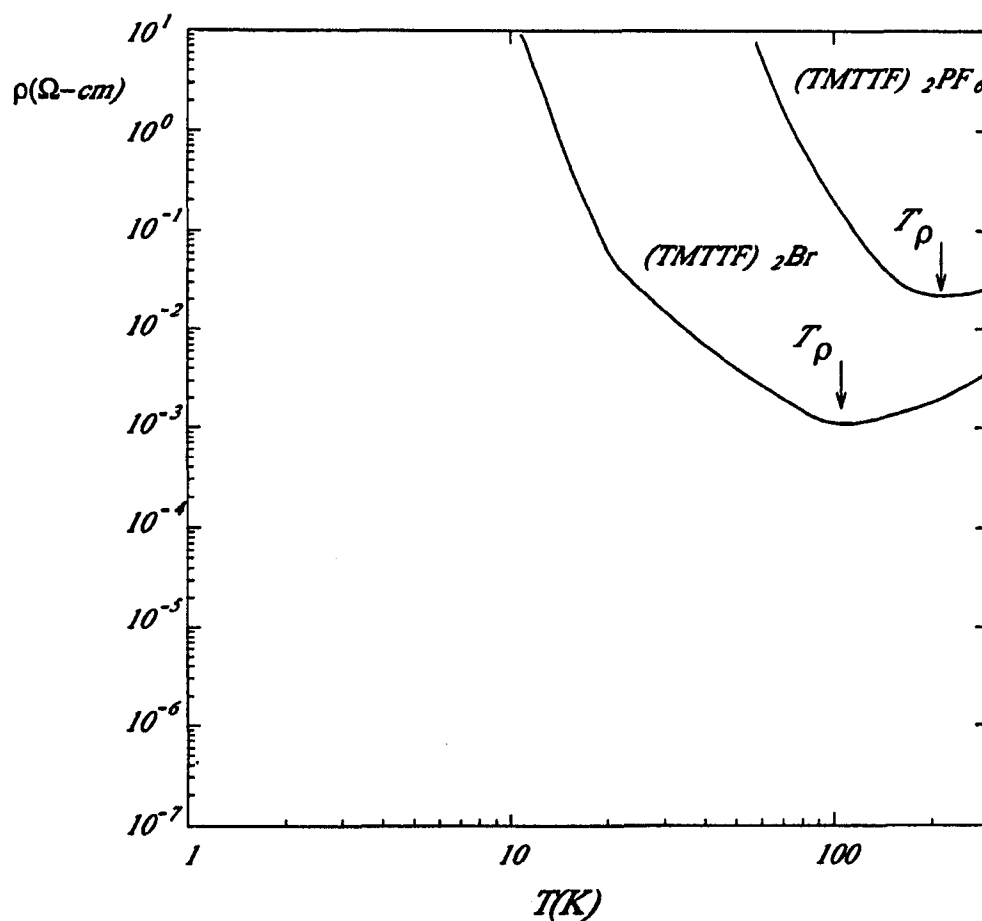


Figure 16: Résistivité électrique du  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  [21].

donné que l'énergie de Fermi est toujours dominante comparée aux deux autres, l'adiabaticité des fluctuations va être déterminée par le rapport des énergies thermique et des phonons. En comparant l'énergie de Debye à la première fréquence de Matsubara des fluctuations à  $T_c^o$ , on introduit le rapport <sup>a</sup>:

$$\nu = \frac{\omega_D}{2\pi T_c} \quad (2.4)$$

À l'aide de ce rapport, nous pouvons estimer l'importance des fluctuations quantiques. Ainsi, pour

- i)  $\nu \gg 1$ , qui correspond à un régime non adiabatique, ou de très haute fréquence pour les phonons, seule une description quantique peut rendre compte de leur dynamique. Les fluctuations structurales sont alors quantiques.
- ii)  $\nu < 1$  : Ici, les masses des molécules sont très grandes et de ce fait, leurs mouvement sera très lent. Autrement dit c'est le régime adiabatique, dans lequel la dynamique des phonons ainsi que ses fluctuations, obéissent à une description classique.

En nous basant sur le critère (2.4), sondons le degré d'adiabaticité des fluctuations prétransitionnelles des trois composés retenus. Le Premier, KCP, apparaît comme étant le plus adiabatique des deux composés de Peierls à cause de la valeur relativement plus élevée de sa température critique. Rappelons que nous nous plaçons dans un contexte où la fréquence caractéristique est confinée dans l'intervalle 50 – 100 K. En effet, la température critique de Peierls de ce premier composé ( $T_c = 300 K$ ) montre que la valeur correspondante du critère  $\nu$  sera de très loin supérieure à celle de la transition à  $T_c^o = 150 K$  dans TTC-TCNQ. Cependant, strictement parlant autant KCP que TTF-TCNQ sont d'après le critère (2.4), deux composés classiques.

---

<sup>a</sup> Ici et dans toute la thèse, nous poserons  $\hbar = k_B = 1$

En examinant l'effet de la pression hydrostatique sur la compétition entre les phases isolantes structurale et antiferromagnétique dans le composé de spin-Peierls  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , Chow et al. [48] ont récemment suggéré un diagramme de phase très intéressant que nous reprenons à la figure 17.

Ce digramme révèle un caractère quantique particulièrement prononcé du point critique de l'instabilité structurale dans ce composé. Sur le diagramme, la température critique est presque en dessous de  $10\text{ K}$  à une pression hydrostatique de  $0.9\text{ GPa}$ . En fait, une température de transition aussi faible laisse entrevoir une valeur de  $\nu$  exceptionnellement grande.

Terminons ce chapitre en notant qu'en réalité, il sera très difficile d'établir une classification exacte de tous les composés candidats aux instabilités structurales types Peierls et spin-Peierls sur la base du critère théorique précédemment établi. Néanmoins, il reste que ce dernier fournit un cadre de classification exact sur le plan mathématique. À ce sujet, remarquons que si nous plaçons dans un système d'unités tel que  $\hbar \equiv k_B \equiv 1$ , la relation (2.4) sera sans dimension: la quantité  $2\pi T_c^0$  représente la première fréquence de Matsubara des phonons;  $\nu$  est donc bien le rapport de deux paramètres ayant les mêmes dimensions.

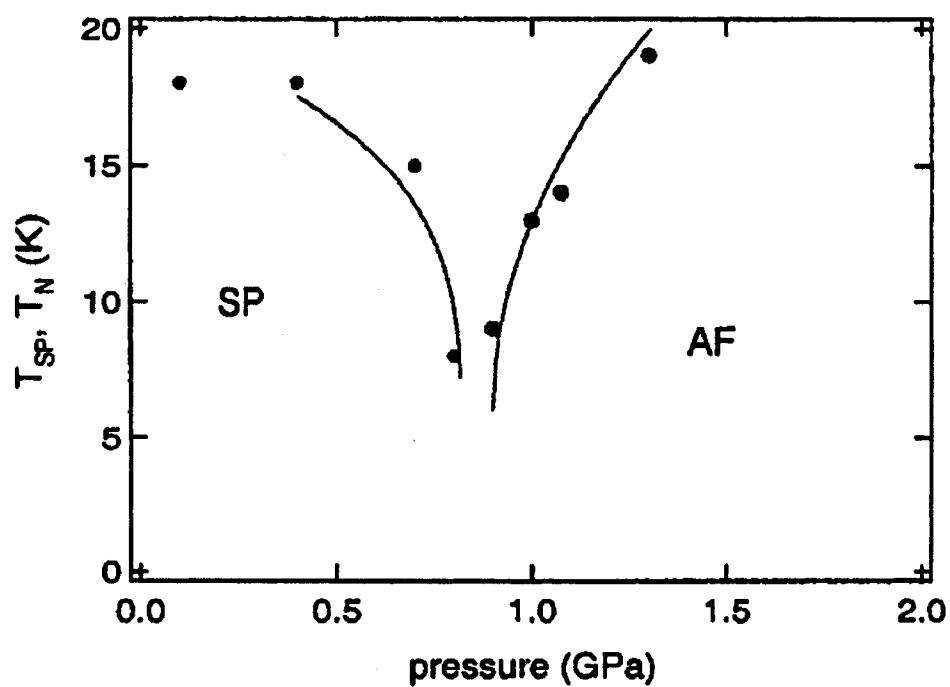


Figure 17: Comportement quantique du point critique de spin-Peierls dans  $(TMTTF)_2PF_6$ .

## CHAPITRE III

### APPROCHE FONCTIONNELLE DE LA TRANSITION DE PEIERLS: FORMULATION CLASSIQUE

Le formalisme de l'intégrale fonctionnelle [49,50] nous servira d'outil principal tout au long de la présente étape que nous dédions à la transition de Peierls, et à un certain degré, à la transition de spin-Peierls, dans leur limite classique. Cette étude est basée sur l'hamiltonien Su-Schrieffer-Heeger (SSH) [24] décrivant le gaz électronique unidimensionnel couplé à un réseau moléculaire acoustique. Pour commencer, nous construirons l'hamiltonien effectif à deux corps retardé associé à ce modèle par intégration des degrés de liberté des phonons. La linéarisation du spectre électronique autour du vecteur d'onde de Fermi va conférer à cet hamiltonien effectif tous les attributs du gaz électronique  $1D$ , justifiant une formulation  $g$ -ologie conforme à la représentation habituelle [51] des liquides de Luttinger en couplages faibles. D'un point de vue physique, le fait de linéariser la dispersion électronique confine les corrélations électroniques les plus pertinentes dans le continuum des états entourant le niveau de Fermi. Ces corrélations, qui mettent en jeu des degrés de liberté électroniques sous formes de champs grassmanniens, peuvent aussi se ramener aux corrélations entre opérateurs composites ou d'ondes de densité (OD) reliés aux processus de diffusion et régies par les couplages  $g$ -ologie. À l'aide de l'hamiltonien effectif exprimé comme une fonction des opérateurs composites, la fonction de partition classique sera construite suivant une formulation intégrale fonctionnelle *via* la transformation de Hubbard-Stratonovich [52,53]. Cette transformation revêt une très grande importance sur le plan pratique car elle fait correspondre à chaque opérateur OD un champ auxiliaire aléatoire, jouant par la suite le rôle de paramètre d'ordre de l'état fondamental associé. Ainsi, dans le cas de la transition de Peierls, l'état fondamental sera en général dominé par des excitations ODC. Cependant, à cause du demi-remplissage de la bande électronique du modèle SSH, le maximum de l'excitation ODC est observé sur les liens et nous sommes

alors en présence d'un état fondamental électronique ODC de lien (ODCL). La fonctionnelle Ginzburg-Landau (GL) classique que nous obtiendrons et qui dépendra du paramètre d'ordre ODCL, nous permettra d'examiner le voisinage du point critique de Peierls tour à tour des points de vue de l'anomalie structurale, de la thermodynamique classique par la matrice de transfert numérique [10,25] et des propriétés spectrales électroniques suivant l'approche du gap fluctuant [22].

### 3.1 Intégrale fonctionnelle et développement Ginzburg-Landau classique

#### 3.1.1 Le modèle Su-Schrieffer-Heeger

Le modèle SSH décrit un système électronique 1D couplé à un réseau moléculaire acoustique. Les molécules sont supposées interagir avec leurs voisins immédiats via un couplage harmonique, et les vibrations moléculaires s'accompagnent d'une modulation de l'énergie électronique. L'hamiltonien total correspondant s'écrit

$$H = H_p + H_e. \quad (3.1)$$

Le premier terme de cette formule,

$$H_p = \sum_j \frac{P_j^2}{M} + \frac{K}{2} \sum_j (u_{j+1} - u_j)^2, \quad (3.2)$$

représente l'hamiltonien du réseau dans lequel  $u_j$  est le déplacement de la molécule de masse  $M$  occupant le site  $j$  du réseau,  $P_j$  est la quantité de mouvement associée tandis que  $K$  est la constante de couplage élastique. Le second terme de (3.1),

$$H_e = - \sum_{j\sigma} t_{j+1,j} (c_{j+1\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{j+1\sigma}) \quad (3.3)$$

est l'hamiltonien du gaz électronique 1D sur réseau. L'opérateur  $c_{j\sigma}^\dagger$  ( $c_{j\sigma}$ ) va créer (détruire) un électron de spin  $1/2$  ( $\sigma = \pm 1/2$ ) au site  $j$ , et  $t_{j+1,j}$  est l'intégrale de saut d'un électron du site  $j$  au site  $j+1$ . La modulation du

gaz d'électrons par les vibrations moléculaires acoustiques est prise en compte en exprimant  $t_{j,j+1}$  comme une fonction du déplacement relatif  $u_{j+1} - u_j$ . Au premier ordre, nous obtenons la relation:

$$t_{j+1,j} = t + \lambda(u_{j+1} - u_j) \quad (3.4)$$

où les termes d'ordres zéro et un du développement sont notés  $t$  et  $\lambda$  respectivement. Dans la suite, nous travaillerons dans l'espace de Fourier autant pour les degrés de liberté des phonons que ceux des électrons. À l'aide des opérateurs de seconde quantification des phonons, la variable discrète  $u_j$  devient ainsi:

$$u_n = \sum_q e^{iqna} \frac{1}{\sqrt{2LM\omega_q}} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (3.5)$$

Où  $L$  est la longueur de la chaîne 1D et  $M$  la masse des molécules. Exprimant également les variables électroniques sur la base des fonctions d'onde de Bloch, l'hamiltonien total (3.1) se réécrit formellement comme  $H = H_o + H_{ep}$  où  $H_o$  regroupe les deux hamiltoniens qui suivent correspondant aux sous-réseaux de phonons et des électrons pur;

$$H_p = \sum_q \omega_q (b_q^\dagger b_q + 1/2), \quad \omega_q = \omega_D \sin(qa/2), \quad \omega_D = 2\sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (3.6)$$

$$H_e^o = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad (3.7)$$

$$\epsilon_k = -2t \cos(ka). \quad (3.8)$$

$H_{ep}$  est la contribution du couplage électron-phonon, donnée par:

$$H_{ep} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{(k,\sigma),q} g(k,q) (b_q^{\dagger+b-q}) c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (3.9)$$

$$g(k,q) = -\frac{4i\lambda}{\sqrt{M\omega_q}} \sin(qa/2) \cos(k + q/2)a.$$

Le paramètre  $\omega_q$  dans (3.5)-(3.9) désigne la fréquence du mode de phonon  $q$ ,  $\epsilon_k$  est l'énergie associée à l'état électronique  $k$  et  $g(k,q)$  couple le mode de phonon  $q$  à l'électron de vecteur d'onde  $k$ . L'expression de  $\omega_q$  est bien celle d'un spectre de vibrations moléculaires acoustiques avec une coupure  $\omega_D$  qui



représente la fréquence de Debye. Le spectre de dispersion électronique quant à lui correspond à celui d'une bande de type liaisons fortes et la relation de dispersion associée, (3.8), présente un extremum en  $k = \frac{\pi}{2a}$ . Sans perdre cette caractéristique propre au demi-remplissage de la bande électronique du modèle SSH, nous pouvons rapporter toutes les énergies d'excitations  $\epsilon_k$  à celle du niveau de Fermi de vecteur d'onde  $k_F = \frac{\pi}{2a}$ . L'avantage de cette considération est de fixer l'intérêt sur le continuum d'états électroniques entourant le niveau de Fermi  $E_F$ , ce qui permet de linéariser la relation de dispersion (3.8) autour de  $k_F$ . Tenant compte des deux branches gauche ( $p = -$ ) et droite ( $p = +$ ) résultant de la linéarisation pour les valeurs positives et négatives de  $k$ , celle-ci devient:

$$\epsilon_p(k) = v_F(pk - k_F), \quad v_F = 2at \sin(k_F a). \quad (3.10)$$

Cette dernière fonction est représentée sur la figure 18. Une propriété importante du spectre électronique linéarisée est résumée dans la relation:

$$\epsilon_{-p}(k - 2k_F) = -\epsilon_p(k). \quad (3.11)$$

et se traduit par la symétrie électron-trou ou d'emboîtement parfait de la surface de Fermi, par ailleurs caractéristique des systèmes électroniques 1D. L'emboîtement parfait favorise des excitations OD électron-trou dont les corrélations donnent lieu au canal de diffusion électron-électron à  $2k_F$  appelé canal de Peierls et régissent l'ensemble de ses divergences. Une de ces divergences, dominée par une singularité infrarouge à basse température, va mener à l'instabilité structurale de Peierls que nous examinerons dans les prochaines sections. Dans ce but, nous allons dans un premier temps formuler l'hamiltonien effectif à deux corps associé au modèle SSH. Par la suite, l'expression de cet hamiltonien comme une fonction des opérateurs ODC fournira le cadre approprié d'étude de l'instabilité sous son aspect classique.

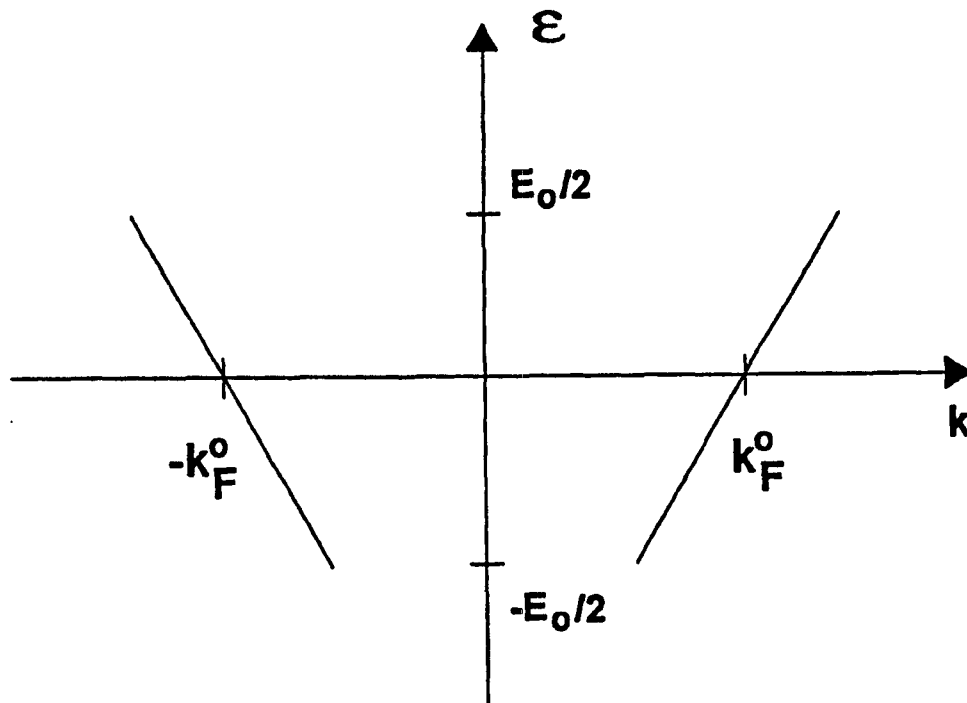


Figure 18: Spectre de dispersion du gaz électronique 1D linéarisé.  $E_0$  est la largeur de bande.

### 3.1.2 Fonction de partition et hamiltonien électron-électron retardé

La mécanique statistique du système électron-phonon requiert des intégrations fonctionnelles sur les degrés de liberté des phonons et des électrons. Compte tenu du fait que chacune de ces variables obéit à une statistique spécifique, il va falloir procéder par étape. Le but de la présente section étant l'obtention du hamiltonien effectif électron-électron, nous allons commencer par l'intégration des degrés de liberté des phonons. Revenons sur l'hamiltonien SSH exprimé dans l'espace de Fourier et prenons en compte la linéarisation du spectre de dispersion des électrons. La fonction de partition totale associée s'écrira alors:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H}.$$

Puisque les hamiltoniens électronique et phononique purs de  $H$  commutent mais ne commutent pas avec le terme de couplage électron-phonon, un traitement perturbatif va s'avérer nécessaire sur la trace partielle des degrés de liberté électroniques et de phonon intervenant dans  $H_{ep}$ . En représentation d'interaction, la trace partielle des degrés de liberté de phonons fait intervenir l'opérateur de mise en ordre chronologique  $T_\tau$  [49,59] et conduit à:

$$\begin{aligned} Z &= Z_p^o \text{Tr}_e e^{-\beta H_e^o} \langle T_\tau e^{-\int_0^\beta d\tau H_{ep}(\tau)} \rangle_p \\ &= Z_p^o \text{Tr}_e e^{-\beta H_e^o} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \langle T_\tau \left( \int_0^\beta d\tau H_{ep}(\tau) \right)^n \rangle_p \right\}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

où la fonction de partition des phonons pur est posée égale à

$$Z_p^o = \text{Tr}_p e^{-\beta H_p^o},$$

alors que la moyenne survenant de la trace partielle des phonons ( $\text{Tr}_p$ ) est définie par:

$$\langle \dots \rangle_p = \text{Tr}_p e^{-\beta H_p^o} (\dots) / Z_p^o. \quad (3.13)$$

Cette moyenne fait intervenir des contractions de Wick successives sur les variables phononiques. Une fois toutes les contractions réalisées, la fonction de partition totale se ramène à l'expression:

$$Z = Z_p^o \text{Tr}_e e^{-\beta H_e^o} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta d\tau d\tau' \langle T_\tau H_{ep}(\tau) H_{ep}(\tau') \rangle_p \right\} \quad (3.14)$$

Dans la suite, nous poserons:

$$H_{int}(\tau, \tau') = \langle T_\tau H_{ep}(\tau) H_{ep}(\tau') \rangle_p.$$

La quantité ainsi définie, qui est l'hamiltonien effectif à deux corps recherché, prend explicitement forme grâce à la formule (3.9) qui entraîne:

$$H_{int}(\tau, \tau') = -\frac{1}{2L} \sum_{k, q\sigma; k', \sigma'} g(k, q, \tau; k', -q, \tau') \times c_{k+q\sigma}^\dagger(\tau) c_{k\sigma}(\tau) c_{k'-q\sigma'}^\dagger(\tau') c_{k'\sigma'}(\tau'), \quad (3.15)$$

où:

$$g_{ef}(k, q, \tau, k', \tau') = g(k, q)g(k', -q)D_p^o(q, \tau - \tau'), \quad (3.16)$$

est le couplage effectif électron-électron. Dans ce couplage, la fonction:

$$D_p^o(q, \tau - \tau') = \langle T_\tau b_q(\tau) b_{-q}^\dagger(\tau') \rangle_{o, ph} + \langle T_\tau b_q(\tau') b_{-q}^\dagger(\tau) \rangle = -[e^{-\omega_q|\tau - \tau'|} + 2n_q \cosh(\omega_q(\tau - \tau'))], \quad n_q = \frac{1}{e^{\beta\omega_q} - 1}. \quad (3.17)$$

représente le propagateur des phonons [60]. Ce propagateur introduit une dépendance de l'interaction électron-électron en temps de Matsubara  $\tau$ . Dans l'espace de Fourier de Matsubara, l'invariance par translation du temps caractérisée par la différence  $\tau' - \tau$ , va se traduire par la dépendance de  $D_p^o(q, \tau - \tau')$  et partant du couplage effectif, en une seule fréquence discrète pour les deux temps  $\tau$  et  $\tau'$ . Si nous introduisons les fréquences de Matsubara des électrons ( $\omega_n = (2n + 1)\pi/\beta$ ) et des phonons ( $\omega_m = 2\pi m/\beta$ ), la relation (3.15) devient:

$$H_{int} = -\frac{1}{2L} \sum_{\tilde{k}, \tilde{q}\sigma; \tilde{k}', \sigma'} g(k, \tilde{q}; k', -\tilde{q}) c_{\tilde{k}+\tilde{q}\sigma}^\dagger c_{\tilde{k}\sigma} c_{\tilde{k}'-\tilde{q}\sigma'}^\dagger c_{\tilde{k}'\sigma'}, \quad (3.18)$$

$$g_{ef}(k, \tilde{q}; \tilde{k}', -\tilde{q}) = g(k, q)g(k', -q)D_p^o(\tilde{q}), \quad D_p^o(\tilde{q}) = -2\omega_D/(\omega_m^2 + \omega_q^2). \quad (3.19)$$

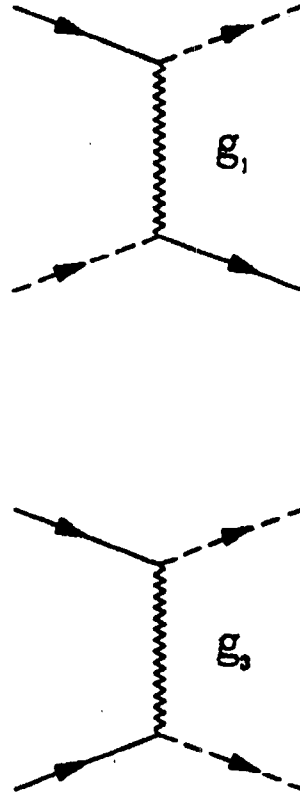
où  $\tilde{k} = (k, \omega_n)$  et  $\tilde{q} = (q, \omega_m)$  sont des variables réduites. Il est plus facile de se rendre compte à partir de cette dernière expression que le signe du couplage effectif  $g$  est négatif. Autrement dit, l'interaction électron-électron décrite par l'hamiltonien effectif (3.18) est attractive en plus d'être retardée.

### 3.1.3 Transformation de Hubbard-Stratonovich

Dans la première section, la relation de dispersion des électrons a été linéarisée sous l'argument d'une prédominance des excitations de basses énergies lors des corrélations électroniques  $1D$ . Une telle approximation suppose des processus continus autour du vecteur d'onde de Fermi  $k_F$ , faisant intervenir des excitations de grandes longueurs d'onde comparées au pas du réseau. Cette vision cadre avec la formulation bien connue, dite de "g-ologie" [51], du gaz électronique  $1D$ . Cette formulation est fondée sur la notion de processus de diffusion, qui permet de distinguer différents types de couplages électron-électron [61,51]. Des trois couplages g-ologie impliquant effectivement des échanges à deux corps [51], deux vont servir dans ce chapitre à savoir:

- la rétrodiffusion ( $g_1$ ), qui permute deux électrons appartenant à deux branches différentes par échange d'une impulsion  $q = 2k_F$  et tel que l'impulsion résultante est nulle;
- La diffusion Umklapp ( $g_3$ ) (anormale), au cours de laquelle deux électrons sont simultanément transférés d'une même branche vers l'autre. Chacun des deux électrons émet ou absorbe une impulsion de  $2k_F$  et l'impulsion résultante est de  $4k_F$ . La condition de conservation de l'impulsion totale du système implique une contribution du réseau réciproque d'une impulsion  $G = 4k_F$ . Pour ainsi dire, le processus umklapp n'est possible que si  $4k_F$  coïncide avec un vecteur d'onde du réseau réciproque. Une bande électronique demie-remplie, dont le vecteur unitaire  $Q$  du réseau de base est égal à  $2k_F = \pi/a$ , présente cette propriété. Précisons néanmoins que la commensurabilité du vecteur d'onde  $2k_F$  avec le vecteur du réseau de base est certes une condition importante pour des processus Umklapp, mais pas absolue car ce processus peut aussi bien exister dans les systèmes incommensurables. Les diagrammes associés aux deux types de diffusion que nous venons de décrire sont donnés à la figure 19.

Si nous examinons de près le couplage effectif à deux particules obtenu en (3.19), nous distinguons clairement les couplages de rétrodiffusion  $g_1$  et



**Figure 19:** Diagrammes des couplages  $g_{n=1,3}$  du modèle "g-ologie": les lignes ondulées représentent les phonons, et les lignes droites pleines et pointillées les électrons.

Umklapp  $g_3$ . Leurs expressions analytiques s'extraient aisément de cette formule et s'écrivent:

$$\begin{aligned} g_1(k_F, \tilde{q}) &= g_{ef}(k_F, \tilde{q}; k_F, -\tilde{q}), \\ g_3(k_F, \tilde{q}) &= -g_1(k_F, \tilde{q}). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Le processus Umklapp qui se révèle à travers le dernier couplage se rapporte au demi remplissage du spectre électronique linéarisé (3.11). Le vecteur d'onde d'échange ici est  $q = 2k_F$ , et provient de l'interaction entre l'excitation OD que nous identifierons bientôt, et le mode phonon  $q = \pi$  du réseau moléculaire. D'après la relation de dispersion dans (3.6), il s'agit du phonon en bordure de la première zone de Brillouin et correspond de ce fait à la fréquence de Debye  $\omega_D$ . Si nous

suivons la paramétrisation habituelle [51] et fixons les couplages g-ologie (3.20) à leurs valeurs au vecteur d'onde  $q = 2k_F$ , l'hamiltonien (3.18) devient:

$$H_{int} = - \sum_{\tilde{q}, \mu} g_p^M(k_F, \omega_m) O^{M\dagger}(\tilde{q}) O^M(\tilde{q}), \quad (3.21)$$

$$g_p^M(k_F, \omega_m) = g_1(k_F, \omega_m)(1 - M).$$

$g_1(k_F, \omega_m)$  désigne le couplage  $g_1(k_F, \tilde{q})$  que nous avons introduit en (3.20) pour  $q = 2k_F$ , et  $O^M(\tilde{q})$  est un opérateur ODC défini comme:

$$O^{M\dagger}(\tilde{q}) = \frac{1}{2} (O^\dagger(\tilde{q}) + M O(\tilde{q})), \quad (3.22)$$

$$O(\tilde{q}) = \sum_{k, \sigma} c_{+, \sigma}^\dagger(\tilde{k} + \tilde{q}) c_{-, \sigma}(\tilde{k}).$$

où les variables  $k$  et  $q$  sont des scalaires et  $M = \pm$  un indice identifiant les ODC de sites ( $M = +$ ) et de liens ( $M = -$ ). L'hamiltonien g-ologie (3.21) est quadratique en champs ODC; la transformation de Hubbard-Stratonovich [52,53] se présente donc comme une approche naturelle dans la recherche d'une fonctionnelle de type Ginzburg-Landau-Wilson associée. Cette transformation repose sur l'identité fonctionnelle:

$$\exp \left( \sum_{M, q} \int \int d\tau_1 d\tau_2 O^{M*}(q, \tau_1) g_p^M(\tau_2 - \tau_1) O^M(q, \tau_2) \right) =$$

$$\int \int [D\Phi^{M*}] [D\Phi^M] \exp - \sum_{M, q} \int \int d\tilde{\tau}_1 d\tilde{\tau}_2 \Phi^M(q, \tau_1) |g_p^M(\tau_2 - \tau_1)|^{-1} \Phi^{M*}(q, \tau_2),$$

$$\exp \left( \sum_{M, q} \int d\tau [O^{M*}(\tau) \Phi^M(\tau) + \Phi^{M*}(\tau) O^M(\tau)] \right), \quad (3.23)$$

et consiste, comme on le constate, en une intégration des degrés de liberté électroniques faisant apparaître une nouvelle variable  $\Phi^M(q, \tau)$  qui est interprété comme un champ auxiliaire. L'intérêt physique de la transformation de Hubbard-Stratonovich réside pour ainsi dire dans le fait qu'elle associe à l'ODC  $O^M(q, \tau)$  un champ aléatoire  $\Phi^M(q, \tau)$ . Le paramètre d'ordre relié à ce champ va donc directement se rapporter aux fluctuations du fondamental ODC. Par ailleurs, si nous revenons sur les définitions des champs ODC en (3.22), nous

remarquerons que la somme sur l'indice  $M$  dans (3.23) se réduit à  $M = -$ , correspondant à l'onde de lien. Le champ aléatoire dans ces conditions se réduit lui aussi à sa composante  $\Phi^-(q, \tau)$ . Sur la base de toutes ces remarques et remarquant qu'à demi-remplissage  $g_p^+ = 0$ , l'identité fonctionnelle ci-dessus permet de récrire la fonction de partition (3.14) comme il suit:

$$Z = \int [D\phi^*][D\phi] e^{-\beta F}, \quad (3.24)$$

$$\beta F[\phi] = \sum_q \int \int d\tau_1 d\tilde{\tau}_2 \phi(q, \tau_1) |g_p^-(\tau_2 - \tau_1)|^{-1} \phi^*(q, \tau_2) + \sum_n \frac{1}{n!} \langle H_p^n \rangle_{d.c.}, \quad (3.25)$$

$$H_P = -2i \sum_q \int d\tilde{\tau} O(q, \tau) \phi(q, \tau) \quad \phi = \text{Im } \Phi^-.$$

La fonction  $\beta F$  s'apparente au développement Ginzburg-Landau-Wilson [25,13], où les termes du développement sont les cumulants  $\frac{1}{n!} \langle H_p^n \rangle_{d.c.}$ . Les moyennes dans ces cumulants, qui font intervenir le théorème des diagrammes connexes [50] pour les fermions, sont évaluées sur l'hamiltonien d'interaction exprimé en fonction des champs ODCL. La dépendance quadratique liant ces deux quantités fera en sorte que seuls les cumulants d'ordre pair survivront. À l'ordre quartique et dans l'espace de Fourier-Matsubara, le développement Ginzburg-Landau-Wilson se réduit à:

$$\beta F[\phi] = \sum_{\tilde{q}} [ |g_p^-(k_F, \omega_m)|^{-1} + \chi_o(\tilde{q}, T) ] | \phi(\tilde{q}) |^2 + \sum_{\{\tilde{q}\}} B(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4, T) \phi(\tilde{q}_1) \phi(\tilde{q}_2) \phi(\tilde{q}_3) \phi(\tilde{q}_4) \delta_{\tilde{q}_4, -(\tilde{q}_1 + \tilde{q}_2 + \tilde{q}_3)}. \quad (3.26)$$

et se traduit en termes diagrammatiques, par la figure 20. Selon ces diagrammes, le coefficient du premier terme de la fonctionnelle est l'inverse du propagateur de phonons "habillé" de la bulle de polarisation électron-trou. Cette bulle représente la susceptibilité dynamique de l'ODCL à  $2k_F$  et dans le cas du gaz électronique 1D libre, elle est définie comme:

$$\chi_o(\tilde{Q} + \tilde{Q}_o, T) = \frac{2T}{L} \sum_{\tilde{k}} G_+^o(\tilde{k}) G_-^o(\tilde{k} - \tilde{Q} - \tilde{Q}_o), \quad (3.27)$$

avec  $Q = q - 2k_F$ ,  $\tilde{Q}_o = (2k_F, 0)$  et

$$G_p^o(\tilde{k}) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_p(k)} \quad (3.28)$$



est le propagateur à un électron libre. La somme sur la variable reduite  $\tilde{k}$  ( $= k, \omega_n$ ) dans (3.27) conduit à:

$$\chi_o(\tilde{Q} + \tilde{Q}_o, T) = -N_F \left\{ \ln \frac{1.13 E_F}{T} + \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{|\omega_m| + i\nu_F Q}{4\pi T}\right) + \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{|\omega_m| - i\nu_F Q}{4\pi T}\right) \right] \right\}. \quad (3.29)$$

où  $N_F = 1/\pi\nu_F$  est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, et  $\Psi$  est la fonction Digamma.

Le coefficient quartique de la fonctionnelle, quant à lui, apparaît sur le diagramme 20 comme étant un propagateur à quatre champs composites ODC. C'est donc un vertex à quatre pattes externes connectées chacune à un champ auxiliaire  $\phi$ . Communément désigné "couplage mode-mode", son expression formelle en fonction du propagateur électronique libre est:

$$B(\tilde{q}_1, \dots, \tilde{q}_4, T) = (T/L)^2 \sum_{\tilde{k}} G^o(\tilde{k}) G^o(\tilde{k} + \tilde{q}_1) G^o(\tilde{k} + \tilde{q}_1 + \tilde{q}_2) G^o(\tilde{k} + \tilde{q}_1 + \tilde{q}_2 + \tilde{q}_3). \quad (3.30)$$

Compte tenu des difficultés mathématiques que présente le calcul exact des sommes sur toutes les variables reduites  $\tilde{k}$  dans cette expression, on procède en général par des approximations. Ainsi, l'approximation statique et uniforme(champ-moyen classique) habituelle consiste à prendre  $q_i = 2k_F$ , conduisant alors à:

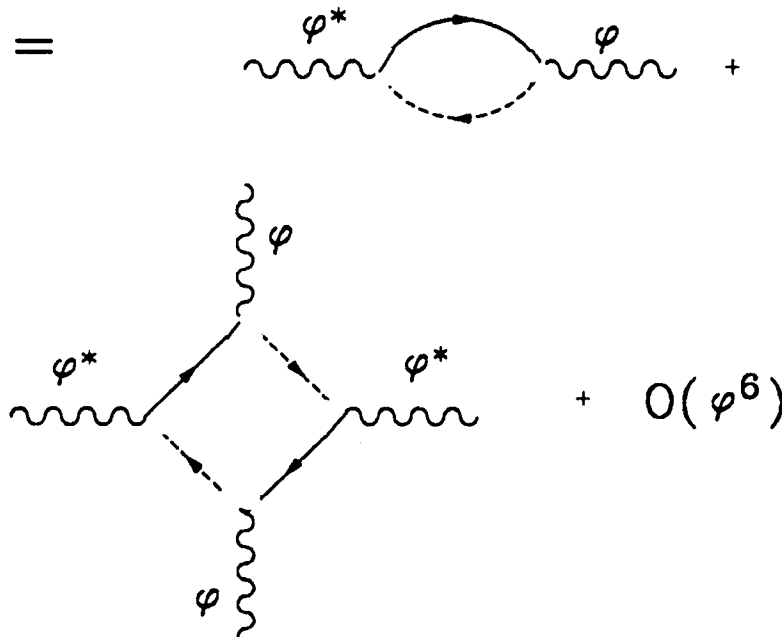
$$B(2k_F, T) = \frac{\Psi''(1/2)}{36\pi LT}, \quad \Psi(1/2) = \zeta(3), \quad (3.31)$$

où  $\zeta$  et  $\psi''$  sont respectivement les fonctions "zeta" de Riemann et tetragamma.

Sur la figure 21, nous traçons la susceptibilité électronique classique  $\chi_o(Q + 2k_F)$ , en fonction du vecteur d'onde  $Q$  et ce à diverses températures. À  $Q = 0$ ,  $\chi_o(Q + 2k_F)$  se reduit à une fonction logarithmique de la température

$$\chi_o(2k_F, T) = -N_F \ln \frac{1.13 E_F}{T}$$

Cette dépendance logarithmique est manifeste sur la figure 21 et se caractérise par la divergence aux très basses températures de la fonction de Lindhard  $\chi_o(Q + 2k_F, T)$ .

$$F[\varphi] =$$


The diagrammatic representation shows the expansion of the functional  $F[\varphi]$ . The first term is a loop diagram consisting of a solid line with an arrow pointing right, labeled  $\varphi^*$ , and a dashed line with an arrow pointing left, forming a closed loop. Two wavy lines, labeled  $\varphi^*$  and  $\varphi$ , are attached to the vertices of the loop. The second term is a four-point vertex diagram. It features two wavy lines labeled  $\varphi^*$  entering from the left and two wavy lines labeled  $\varphi$  exiting to the top and bottom. Two dashed lines connect the vertices, forming a diamond shape. The expansion is followed by  $+ O(\varphi^6)$ .

**Figure 20:** Représentation diagrammatique du développement Ginzburg-Landau associée aux fluctuations classiques des excitations ondes de densité de charge de lien, à l'ordre quartique.

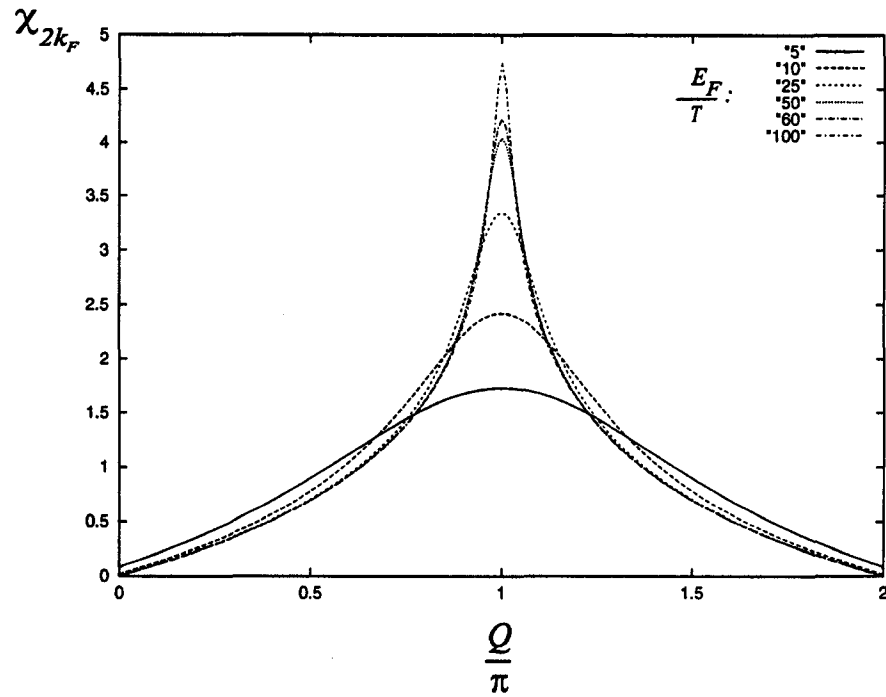


Figure 21: Courbe de la fonction de Lindhard statique en fonction du vecteur d'onde  $Q$ , pour différentes valeurs du rapport  $E_F/T$ .

### 3.1.4 Anomalie de Kohn: température critique et gap de Peierls

La divergence infrarouge de  $\chi_o(2k_F, T)$  va se répercuter sur la thermodynamique classique du fondamental ODCL, en raison de sa présence dans la fonctionnelle Ginzburg-Landau (3.26). Sa manifestation la plus évidente est l'anomalie de Kohn, c'est-à-dire l'amollissement de la fréquence du phonon couplé à l'ODCL. Sur le plan mathématique, cet amollissement est décrit par une relation de dispersion des phonons "renormalisée" (écranée) par la bulle de polarisation de Peierls. Par prolongement analytique  $i\omega_m \rightarrow \Omega$ , la nouvelle loi de dispersion de phonon s'exprime comme:

$$\begin{aligned} \Omega^2 - \omega_q^2 - g_o^2 \chi_o(Q + 2k_F, \Omega, T) &= 0, \\ g_o^2 &= 4\omega_D |g(k_F, 2k_F)|^2. \end{aligned} \quad (3.32)$$

On peut également constater que cette équation exprime la divergence du propagateur de phonons habillé par la bulle de polarisation, correspondant à un traitement du type RPA. Pour cette dernière, la sommation d'une série de diagrammes des bulles de polarisation conduit à une expression du propagateur de phonon ayant pour dénominateur le membre de gauche de l'équation (3.32). Nous montrons sur la figure 22 quelques solutions numériques réelles en  $\Omega$  de l'équation (3.32), obtenues pour différentes valeurs de la température.

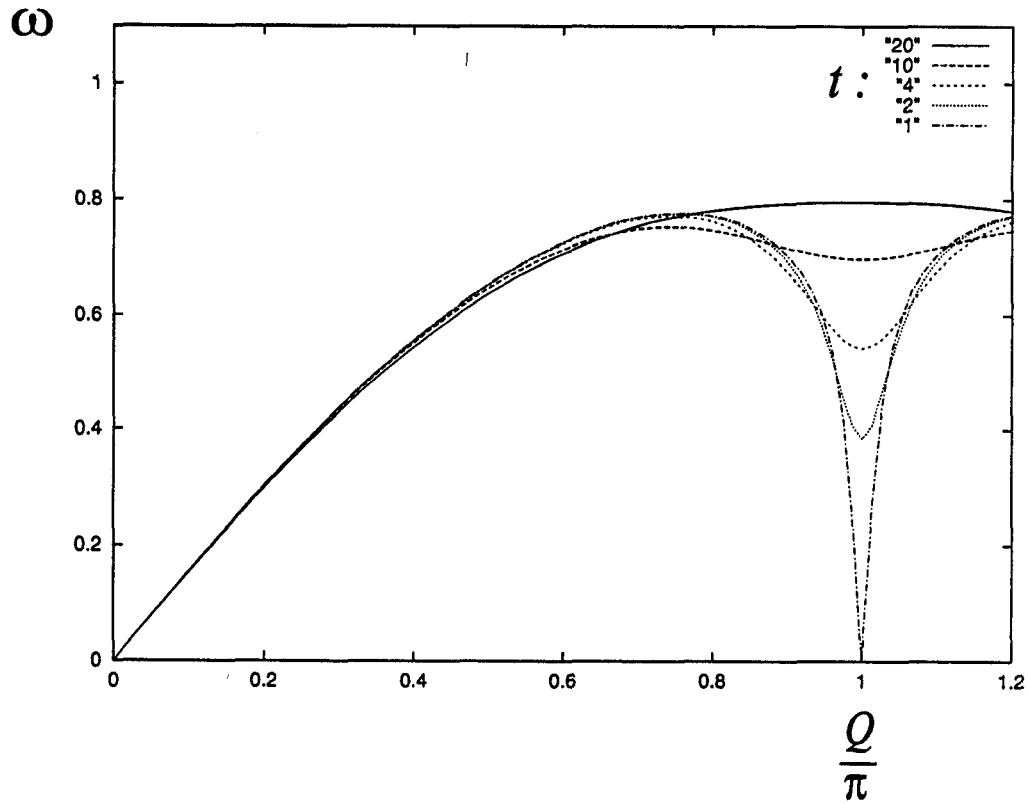
La température champ-moyen du mode mou qui se manifeste sur cette figure par des valeurs de  $\Omega = 0$  à  $q = 2k_F$ , est obtenue analytiquement comme étant:

$$T_P^o = \frac{2\gamma}{\pi} E_F e^{-\omega_D^2/\bar{g}_o^2}, \quad \bar{g}_o^2 = N_F g_o^2, \quad \frac{2\gamma}{\pi} \approx 1.13. \quad (3.33)$$

Elle résulte d'une réduction du polynôme (3.32) pour  $q = 2k_F$ , à la relation suivante qui traduit la présence du mode mou":

$$\omega_D^2 + g_o^2 \chi_o(2k_F, T_P^o) = 0. \quad (3.34)$$

Ce mode mou est la conséquence du développement d'une distortion structurale dans le spectre de dispersion des phonons. La distortion va se refléter sur le spectre électronique sous forme d'un gap au niveau de Fermi. D'après sa nature,



**Figure 22:** Croissance de l'anomalie structurale  $2k_F$  (anomalie de Kohn) dans le spectre de dispersion des phonons. Les valeurs dans le graphe représentent le rapport  $t = T/T_P^0$ .

ce gap est un gain d'énergie de la part des électrons. Il est donc naturel de récrire l'énergie totale des fluctuations classiques du réseau en tenant compte de ce gap d'énergie, à savoir  $v_F Q + \Delta$ . Dès lors, la condition du mode mou se transforme en équation du gap. La figure 23 présente la variation en température de la solution numérique  $\Delta$  de cette nouvelle équation. On voit que le gap est maximal à température nulle et s'annule à la température critique  $T_P^o$ . Le régime de température dans lequel le gap est fini représente une phase ordonnée selon le formalisme classique. À  $T = 0$ , qui correspond au maximum d'amplitude du gap, l'équation ([gapeq]) admet une solution analytique exacte et unique qui est:

$$\Delta_P^o = \pi e^{-\gamma T_P^o}, \quad \gamma = -\Psi(1). \quad (3.35)$$

Si on prend en considération l'approximation  $\gamma \approx 1.764\dots$  de la constante d'Euler, nous retrouvons la relation classique  $2\Delta_P^o/T_P^o \approx 3.5$  proposée par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [67]) dans le contexte de la supraconductivité conventionnelle.

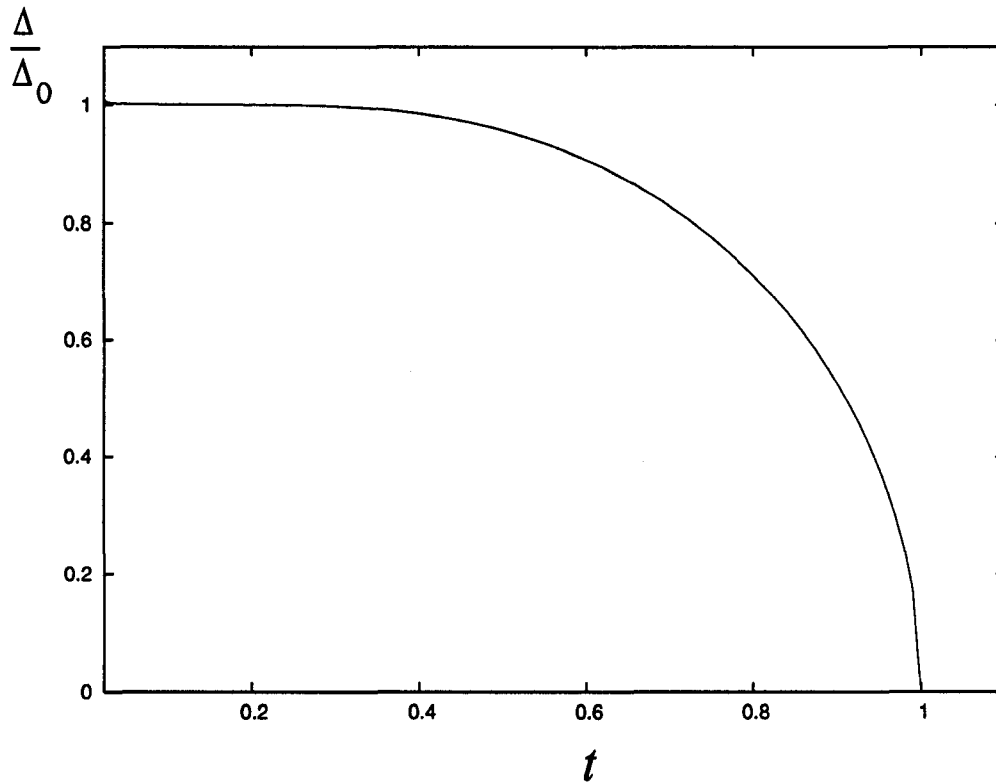
### 3.1.5 Fonctionnelle d'énergie Ginzburg-Landau classique

Nous allons à présent construire la fonctionnelle Ginzburg-Landau [68] qui servira de base d'étude des propriétés thermodynamiques classiques du voisinage de l'instabilité de Peierls. En nous limitant au régime purement champ-moyen, la transformée de Fourier inverse (retour à l'espace réel) du développement Ginzburg-Landau (3.26) entraîne:

$$F_{cl}[\varphi] = \int dx \{a(t) \varphi^2(x) + c_o [\nabla \varphi(x)]^2 + b \varphi^2(x)\}, \quad (3.36)$$

$$a = N_F \ln(T/T_P^o), \quad c_o = v_F^2 b, \quad b = \frac{7\xi(3)N_F}{32(\pi T_P^o)^2}.$$

La nouvelle variable  $\varphi$  intervenant dans (3.36) est un champ scalaire dont la dépendance en température est éliminée par la transformation  $\varphi = \sqrt{T} \phi$ . Dans l'espace Euclidien, cette opération correspond à une élimination de sa dépendance temporelle de sorte qu'elle se réduit à une variable sans dimension. Nous l'assimilerons au paramètre d'ordre des fluctuations du fondamental ODCL.



**Figure 23:** Courbe du gap de Peierls rapporté à son maximum à  $T = 0 K$ , en fonction de la température réduite  $t = T/T_p^2$ .

La fonctionnelle Ginzburg-Landau est très présente dans la théorie des transitions de phases du second ordre, où elle fournit un cadre d'analyse des propriétés thermodynamiques de la transition. Les premiers auteurs à l'étendre en dehors de son contexte purement phénoménologique d'origine ("à la Ginzburg-Landau") furent Scalapino, Sears et Ferrell (SSF) [10] qui proposèrent une formulation par la matrice de transfert numérique. Suite à ce premier travail, de nombreuses tentatives en vue d'un formalisme analytique équivalent furent entreprises et donnèrent lieu à la technique de l'intégrale de transfert. Cette technique fut introduite en premier par Krumhansl et Schrieffer [69] pour le modèle  $\phi^4$  présentant des excitations solitoniques mais en l'absence de l'interaction soliton-phonon. Curie et al. [70] vont ensuite obtenir une self-énergie prenant en compte cette correction, et étendront le formalisme à deux autres modèles conventionnels non linéaires type Klein-Gordon. Nous ne manquerons de souligner qu'une version plus générale de ce formalisme a été proposée par DeLeonardis et Trullinger [71]. Cette dernière a permis notamment d'étendre le formalisme à des modèles Klein-Gordon non linéaires dits "réalistes" [72,73,74,75], aux systèmes discrets [76,77] ainsi qu'aux modèles  $\phi^4$  à plus d'une variable (ou paramètre d'ordre) [78,79].

Toutefois, l'ensemble des travaux analytiques sus-cités mettent un accent sur l'apport des solitons à la mécanique statistique et ne s'intéressent véritablement pas aux fluctuations thermodynamiques des systèmes considérés. Ce sont Schneider et Stoll [80] qui ont construit la théorie de la matrice de transfert pour la fonctionnelle Ginzburg-Landau en tenant explicitement compte des fluctuations du paramètre d'ordre. Appliquée à la fonctionnelle d'énergie Ginzburg-Landau ci-dessus, cette théorie révèle deux différents comportements des corrélations de ces fluctuations de part et d'autre du point critique. Dans la phase désordonnée (haute température), la partie homogène de la fonctionnelle Ginzburg-Landau est un potentiel harmonique (figure 24) et la dépendance en température de la longueur de corrélation est régie par une loi en puissance [80,70], tandis que dans la phase ordonnée (basse température) la partie homogène de la fonctionnelle est un potentiel double puits (figure 24) et la longueur de corrélation varie exponentiellement avec la température. Le

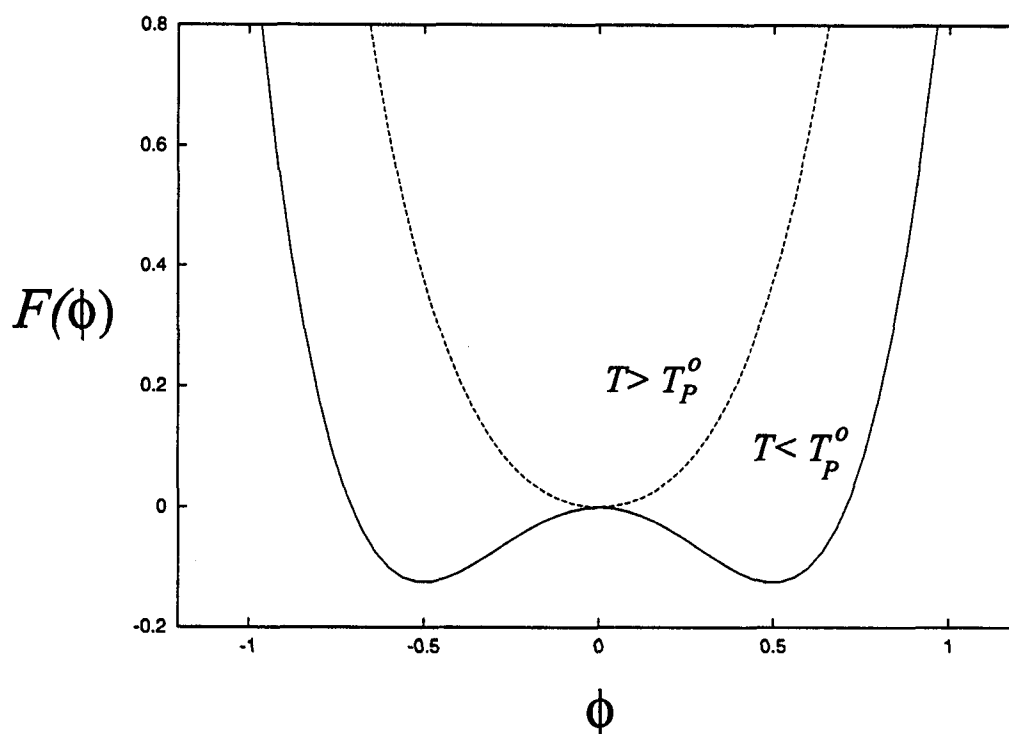


comportement exponentiel de la longueur de corrélation à basse température est attribué aux solitons qui sont des excitations élémentaires de phases [69,70]. Les solitons forment une mosaïque de domaines (ordres locaux) dont la longueur de corrélation croît exponentiellement avec leurs énergies. Les domaines entre solitons vont se corrélérer sous l'effet des fluctuations thermiques, leurs distributions thermodynamiques devenant infinie lorsque  $T \rightarrow 0 K$ . Revenons sur l'approche numérique de SSF pour remarquer que celle-ci procède sans une identification préalable des régimes haute et basse températures. On est par conséquent en droit de s'attendre à des résultats plus exacts. Dans le cas spécifique de la fonctionnelle Ginzburg-Landau associée à l'instabilité de Peierls, de précédentes études [15,16,25,81] ont démontré son efficacité et nous confortent dans notre choix de cette approche. Dans ce qui suit nous nous limiterons à une présentation de la technique de la matrice de transfert numérique dans sa version originale [10]; les fluctuations du paramètre d'ordre seront abordées au prochain chapitre.

### **3.2 Thermodynamique classique au voisinage du point critique**

Dans ce paragraphe, nous aborderons la thermodynamique classique de l'instabilité structurale suivant l'approche de la matrice de transfert numérique. Nous examinerons en particulier les corrélations du paramètre d'ordre en présence des fluctuations thermiques, et de cette analyse émergeront les traits caractéristiques de l'instabilité de Peierls en régime classique où les fluctuations thermiques dominant justement. Pour commencer, nous allons résumer le volet analytique de ce formalisme et formulerons en même temps les deux paramètres thermodynamiques intervenant dans nos simulations numériques, à savoir la susceptibilité du paramètre d'ordre et la longueur de corrélation.

La matrice de transfert numérique se voulant une correction au champ moyen, une analyse des prédictions de cette théorie sur la thermodynamique du système s'avère un préalable essentiel dans la mesure où elle va permettre de mettre en évidence ses limitations. À cette dernière fin, nous avons le choix entre



**Figure 24:** Représentation de la partie homogène ( $\phi^4$ ) de la fonctionnelle Ginzburg-Landau. Dans la phase ordonnée ( $T < T_P^0$ ) elle décrit un potentiel double-puits, et dans la phase désordonnée ( $T > T_P^0$ ) elle se réduit à un potentiel harmonique.

suivre la théorie champ moyen dans sa formulation d'origine, ou bien demeurer dans le cadre du volet analytique de la méthode de l'intégrale de transfert. En effet, en général une approximation du type oscillateur harmonique appliquée à l'équation de la matrice de transfert dans la phase désordonnée reproduit exactement les résultats de la théorie champ moyen tout au moins dans la phase sus mentionnée. Rappelons que c'est dans cette dernière que les fluctuations gaussiennes sont les plus pertinentes car la partie libre de la fonctionnelle se réduit à un potentiel harmonique. Autrement dit, les prédictions de la théorie champ-moyen devrait être exactes dans la phase désordonnée. Toutefois, si nous prenons en compte le terme anaharmonique (quartique) également présent dans la fonctionnelle, une des limitations de la théorie champ moyen émerge se rapportant à la température critique  $T_P^0$  qui, de ce fait, se présente en réalité comme une échelle caractéristique de température liée aux fluctuations thermiques plutôt qu'une température de transition. Bien que cette limitation soit un handicap à l'exactitude de la théorie champ moyen, ses prédictions n'en sont pour autant pas totalement dénuées d'intérêt et seul le poids du terme anaharmonique devrait déterminer son degré de validité. Le critère de Ginzburg, que nous formulerons également, permet justement de déterminer la validité de l'approximation gaussienne.

### **3.2.1 Description analytique du formalisme de la matrice de transfert**

Le formalisme de la matrice de transfert repose sur le principe selon lequel on peut toujours ramener le problème thermodynamique de tout système hamiltonien classique, à celui des valeurs et vecteurs propres d'un opérateur du type Fredholm [70]. La connaissance de ces valeurs et vecteurs propres suffit pour caractériser l'ensemble de la thermodynamique du système; ils fournissent notamment tous les paramètres thermodynamiques pertinents.

Les valeurs et vecteurs propres de l'opérateur de transfert sont déterminées par l'équation aux valeurs propres de Schrödinger, où le potentiel est en général une fonction non linéaire du champ effectif. Dans le cas de la fonctionnelle Ginzburg-Landau, ce potentiel est représenté par la partie homogène aussi appelé

potentiel  $\phi^4$ , le problème aux valeurs propres associé se rapportant alors à un oscillateur anharmonique quartique. L'opérateur de la matrice de transfert est défini comme il suit:

$$T = \sum_n \lambda_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad \lambda_n = e^{-\beta\epsilon_n} \quad (3.37)$$

où  $\lambda_n$  et  $\psi_n$ , qui sont ses valeurs et vecteurs propres, obeissent à l'équation intégrale de Fredholm:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_i \exp[-\beta K(\varphi_i, \varphi_{i+1})] \psi_n(\varphi_i) = \exp[\epsilon_n \psi_n(\varphi_{i+1})],$$

$$K(\varphi_i, \varphi_{i+1}) = (1/2)[c_o(\varphi_{i+1} - \varphi_i)^2 + V(\varphi_i) + V(\varphi_{i+1})],$$

$$V(\varphi_i) = a\varphi_i^2 + b\varphi_i^4. \quad (3.38)$$

On remarquera que le membre de droite de cette équation dépend uniquement de  $\varphi_{i+1}$ , puisque d'après l'expression du membre de gauche la variable  $\varphi_i$  est intégrée. La première relation de (3.38) représente donc l'équation de l'intégrale de transfert. Pour des conditions aux limites périodiques, celle-ci permet de ré-exprimer l'équation aux valeurs propres de la façon suivante:

$$H\psi_n = (\epsilon_n - V_o)\psi_n,$$

$$H = -\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{d\varphi^2} + a\varphi^2 + b\varphi^4, \quad (3.39)$$

$$m^* = 2\beta^2 c_o^2.$$

On reconnaît facilement en (3.39) l'hamiltonien d'un oscillateur anharmonique quartique de masse effective  $m^*$ , où  $V_o$  est une constante n'apportant aucune contribution à la thermodynamique du système.

Suivant le formalisme de la matrice de transfert, une fois l'équation aux valeurs propres (3.39) résolue la moyenne thermodynamique des variables se ramène à celle sur les  $N$  états complets constitués des vecteurs propres  $\psi_n$ :

$$\langle f(\varphi_i) \rangle = \frac{\text{Tr}(T^i f(\varphi_i) T^{N-i})}{\text{Tr}(T^N)},$$

$$\langle f(\varphi_i) f(\varphi_{i+1}) \dots f(\varphi_m) \rangle = \frac{\text{Tr}(T^i f(\varphi_i) T^{i+1} f(\varphi_{i+1}) T^{N-i-1} \dots T^m f(\varphi_m) T^r T^{N-i-\dots-m})}{\text{Tr}(T^N)},$$

$$\text{Tr}(T^N) = \sum_{n=1}^N \lambda_n^N. \quad (3.40)$$

Tenant compte de l'expression de  $\lambda$  en (3.37) et par passage à la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ), nous pouvons par exemple définir la moyenne sur deux fonctions quelconques des variables  $\varphi_i$  par:

$$\langle f(\varphi_i) f(\varphi_j) \rangle = \sum_n |\langle \psi_o | f(\varphi) | \psi_n \rangle|^2 \exp[-\beta x(\epsilon_n - \epsilon_o)]. \quad (3.41)$$

Exprimée sur le continuum des variables ( $i d_o \rightarrow x$ , où  $d_o$  est le pas du réseau et  $x$  la variable d'espace), cette moyenne correspond précisément à la fonction de corrélation de la quantité  $f(\varphi)$ . La longueur de corrélation associée va donc s'exprimer en général:

$$\xi_n^{ff}(T) = \frac{1}{\beta(\epsilon_n - \epsilon_o)}. \quad (3.42)$$

Il vient de (3.41) que la fonction de corrélation associée à la variable  $\varphi$ , qui représente la fluctuation quadratique du paramètre d'ordre, va s'écrire:

$$\langle |\varphi|^2 \rangle = \sum_n |\langle \psi_o | \varphi | \psi_n \rangle|^2 \exp - \frac{x}{\xi_n(T)}. \quad (3.43)$$

Si nous nous limitons aux deux premiers états propres ( $n = 0$  et  $1$ ) de l'opérateur matrice de transfert, cette quantité prend la forme plus explicite:

$$\langle |\varphi(x)|^2 \rangle = |\langle \psi_o | \varphi | \psi_1 \rangle|^2 \exp - \frac{x}{\xi(T)}. \quad (3.44)$$

En opérant une transformation de Fourier de (3.44), nous déduisons la susceptibilité du paramètre d'ordre:

$$\langle |\varphi(Q)|^2 \rangle = \frac{2\xi(T)\langle |\varphi|^2 \rangle}{1 + \xi(T)^2 Q^2}, \quad |\varphi|^2 = |\langle \psi_o | \varphi | \psi_1 \rangle|^2. \quad (3.45)$$

La longueur de corrélation quant à elle se réduit dans ce cas particulier à:

$$\xi(T) = \frac{1}{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_o)} \quad (3.46)$$

L'application du formalisme de la matrice de transfert à la fonctionnelle Ginzburg-Landau (3.36), nécessite néanmoins une prise en compte des échelles de longueur et d'énergie caractéristiques du système qu'elle décrit. À ce propos, la stabilité de l'ODCL sous les fluctuations thermiques suggère une cohérence spatiale de la paire électron-trou. Cette cohérence spatiale ne va donc sans

impliquer une longueur caractéristique imposée par l'excitation ODCL. En présence des fluctuations thermiques, la longueur de cohérence est dictée par la compétition entre l'échelle d'énergie caractéristique de l'ODCL et l'énergie du bain thermique. D'une part, étant donné que les processus de diffusion à l'origine de la paire électron-trou s'opèrent autour du niveau de Fermi, l'énergie associée à ce niveau va également fixer les énergies accessibles à l'excitation ODCL. Par conséquent, sa vitesse caractéristique peut être assimilée à la vitesse de Fermi  $v_F$ . D'autre part, sous l'effet de l'agitation thermique, l'ODCL acquiert une durée de vie finie. Exprimée en termes des fréquences des fluctuations de la paire électron-trou dans le bain thermique, nous pouvons définir cette durée de vie ainsi qu'il suit:

$$\tau_o = \frac{1}{\omega_1}. \quad (3.47)$$

où  $\omega_1 = 2\pi T$  est la première fréquence de Matsubara. Autrement dit, nous associons la perte de cohérence de la paire au premier état thermiquement excité de l'ODCL. Si nous nous plaçons directement à la température critique  $T_P^o$ , la définition (3.47) prend une signification encore plus intéressante car elle nous permet de définir une longueur de cohérence caractéristique de l'ODCL en rapport avec l'instabilité structurale:

$$\xi_o(T_P^o) = \frac{v_F}{2\pi T_P^o}. \quad (3.48)$$

À l'aide de (3.48) et (3.46), la longueur de corrélation associée au système ODCL peut à présent être définie d'une façon plus appropriée en posant:

$$\bar{\xi}(T) = \frac{\xi_o(T_P^o)}{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_o)}. \quad (3.49)$$

La susceptibilité du paramètre d'ordre associée à cette longueur de corrélation sera donc:

$$\langle |\varphi(Q)|^2 \rangle = \frac{2\bar{\xi}(T)\langle |\varphi|^2 \rangle}{1 + \bar{\xi}(T)^2 Q^2}, \quad (3.50)$$

où la moyenne  $\langle |\varphi|^2 \rangle$  conserve la même définition qu'en (3.44).

### 3.2.2 Approches analytiques des fluctuations purement gaussiennes

Les prescriptions de la théorie de champ moyen recommandent de fixer la température  $T$  intervenant dans le coefficient quartique de la fonctionnelle (3.36) à la valeur champ-moyen  $T_P^0$ , mais aussi de linéariser le coefficient quadratique  $a$  autour de  $T_P^0$ . Dans ce dernier contexte, nous sommes conduit à la loi de dépendance linéaire:

$$a = a_o(t - 1), \quad a_o = N_F, \quad (3.51)$$

où  $t = \frac{T}{T_P^0}$  est la température réduite. Rappelons que le but ici est d'examiner les prédictions de la théorie de champ moyen sur la thermodynamique de la transition structurale. À cette fin, nous avons prévu suivre deux approches différentes à savoir la théorie de champ moyen dans sa formulation d'origine, et une approche dérivée de la méthode de la matrice de transfert qui consiste à rechercher les valeurs propres de l'équation aux valeurs propres de Fredholm dans la limite harmonique. Revenons sur la fonctionnelle Ginzburg-Landau (3.36) et négligeons le terme quartique. Dans l'espace réciproque, la fonction de corrélation du paramètre d'ordre se déduit comme il suit [refstoll1]:

$$G(Q) = \frac{T}{a + c_o Q^2}. \quad (3.52)$$

D'après cette dernière formule, les corrélations des fluctuations purement gaussiennes s'étalent sur des longueurs caractéristiques que nous pouvons définir en posant:

$$\xi(t)^2 = \frac{c_o}{a}. \quad (3.53)$$

Les expressions analytiques des deux coefficients  $c_o$  et  $a$ , données respectivement en (3.36) et (3.51), conduisent à la forme explicite:

$$\xi(t) = \frac{\xi_o}{\sqrt{t-1}}, \quad \xi_o = \frac{v_F}{2\pi T_P^0}. \quad (3.54)$$

On constate que  $\xi_o$ , qui est la longueur de cohérence suivant l'esprit de la théorie de champ moyen, coïncide exactement avec l'expression du même paramètre obtenu à la section précédente.

Réécrivons l'équation aux valeurs propres (3.39) pour la particule de masse effective  $m^*$  dans la limite harmonique, autrement dit en termes de l'opérateur suivant:

$$H = -\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{d\varphi^2} + a\varphi^2. \quad (3.55)$$

L'obtention des valeurs et vecteurs propres de cet opérateur est un problème aisé. On trouve ainsi pour les vecteurs (ou fonctions) propres [25]:

$$\psi_n(\varphi) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{\alpha_o}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_o \varphi^2 / 2} \mathbf{H}_n(\sqrt{\alpha_o} \varphi), \quad (3.56)$$

où  $\mathbf{H}_n$  désigne le polynôme de Hermite, tandis que les valeurs propres sont,

$$\epsilon_n = \frac{\alpha_o}{m^*} \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (3.57)$$

Le paramètre  $\alpha_o$  dans ces deux formules est posé égal à:

$$\alpha_o = \sqrt{2 a m^*}, \quad (3.58)$$

et la masse effective  $m^* = 2\beta^2 c_o^2$ . Remplaçant  $\epsilon_o$  et  $\epsilon_1$  par leurs expressions déduites de (3.57) dans la définition de la longueur de corrélation en (3.46), et retenant une fois de plus les coefficients  $c_o$  et  $a$  formulés en (3.36) et (3.51) respectivement, nous retrouvons (3.54).

### 3.2.3 Validité de la théorie gaussienne: critère de Ginzburg

Au paragraphe précédent, nous avons démontré la cohérence des principales théories d'approche des fluctuations purement gaussiennes de la transition de phase structurale, décrite par la fonctionnelle Ginzburg-Landau. Sur le plan physique, l'ensemble de ces théories prédisent une loi de variation en puissance de la longueur de corrélation avec la température à l'approche du point critique champ moyen  $T_p^o$ . Cependant, comme nous l'avons déjà remarqué, la validité de la théorie gaussienne ne peut être envisagée en dehors de la phase désordonnée. À ce propos, en dessous de  $T_p^o$  la dépendance en température de la longueur de corrélation suit une loi exponentielle comme le montre la théorie dite de l'intégrale de transfert [69,70]. Suivant cette théorie analytique, la loi exponentielle



se rapporte à la présence des domaines qui sont des solitons topologiques d'extensions spatiales  $\xi_0$ . En plus de sa largeur  $\xi_0$ , chaque soliton est caractérisé par une énergie topologique représentant l'énergie de création d'un domaine dans la phase basse température. Les domaines n'étant pas "nucléés", on ne saurait s'attendre à ce qu'un ordre à longue portée s'y établisse. En fait, l'énergie de création du soliton sera toujours très faible comparée à l'échelle caractéristique d'énergie des fluctuations thermiques, de sorte qu'elles vont fortement s'opposer à l'émergence d'un ordre à longue portée tant que la température du système sera finie.

Examinons à présent le critère de validité de la théorie de champ moyen en présence du terme quartique. Partant du fait que cette théorie fixe l'intérêt sur les fluctuations gaussiennes, le principe va consister à extraire le terme gaussien du coefficient anharmonique de la fonctionnelle Ginzburg-Landau par un découplage Hartree-Fock [1,13], et ensuite réécrire la fonction gaussienne qui dès lors revêt un caractère renormalisée par la fluctuation gaussienne mais classique. Dans le cas général d'un paramètre d'ordre complexe, le coefficient quadratique renormalisé s'écrira ainsi:

$$a_{ren}(t) = a(t) + \Sigma, \quad \Sigma = 4b \sum_q \langle |\varphi|^2 \rangle. \quad (3.59)$$

Puisque la moyen quadratique dans cette formule n'est rien d'autre que la fonction de corrélation  $G(Q)$  définie en (3.52), par passage à la limite continue nous avons donc:

$$\Sigma = \frac{4T \chi_\varphi(T)}{\pi} \int \frac{dQ}{1 + \xi^2 Q^2}, \quad (3.60)$$

$$\chi_\varphi^{-1}(T) = a.$$

D'après l'expression (3.59) représentant le coefficient quadratique de la fonctionnelle gaussienne renormalisée, si la correction Hartree-Fock  $\Sigma(T)$  est du même ordre de grandeur que le coefficient quadratique nu  $a(t)$ , l'apport du terme quartique à la thermodynamique ne peut être négligé même en présence de la correction. On peut aussi interpréter ce fait en rapport avec la pertinence ou non

d'un point critique dit gaussien<sup>(a)</sup>, en définissant notamment une température caractéristique au-delà de laquelle la théorie gaussienne perd toute validité. Cette température caractéristique, qui est fixée par la correction self-énergie Hartree-Fock via la renormalisation du coefficient quadratique  $a(t)$ , permet de définir l'écart relatif à la température critique champ moyen nu  $T_P^0$  comme il suit:

$$\Delta t = 2 \left( \frac{2b T_P^0}{a_o^2 \xi_o} \right)^{2/3} . \quad (3.61)$$

En général, la théorie gaussienne sera valide à des température n'excédant pas  $T_P^0(\Delta t + 1)$ . Il s'en suit que plus le critère de Landau est élevé, plus l'intervalle de validité de la théorie gaussienne autour de la température critique est grande. Si nous nous servons des expressions analytiques des paramètres dans la formule (3.61), la valeur de ce critère correspondant à la fonctionnelle d'énergie de la transition de Peierls sera  $\Delta t = 2^{2/3}$ . Cette valeur numérique, relativement élevée ( $\sim 1.6$ ), est assez représentative de la plupart des complexes organiques  $Q1D$  [1,13,25]. Remarquons cependant que la valeur de 1.6 correspond plus exactement aux systèmes incommensurables comme le suggère le découplage Hartree-Fock adopté plus haut. Dans le cas commensurable, le paramètre d'ordre est réel et le découplage "champ-moyen" exact fait intervenir un facteur 6 plutôt que 4. On s'attend alors à ce que le critère de Landau soit un peu plus élevé, de l'ordre  $\Delta t \sim 2$ .

### 3.2.4 Résultats des simulations numériques

Afin de générer les valeurs et vecteurs propres de l'opérateur matrice de transfert, nous avons diagonalisé la matrice carré issue du problème aux valeurs propres (3.39). Le calcul des éléments de matrices associés à ce problème s'avère un point essentiel car ceux-ci déterminent la dépendance en température des quantités thermodynamiques dérivées et partant, toute la physique statistique du système. Nous allons donc brièvement présenter l'approche suivant laquelle ces éléments de matrices ont été calculés.

---

<sup>(a)</sup> autrement dit, un point critique régi essentiellement par des fluctuations du type gaussien.

À cause de la forme anharmonique du potentiel, on serait tenté de procéder par un traitement perturbatif en regardant le terme anharmonique comme une perturbation et les valeurs ainsi que les vecteurs propres de l'oscillateur harmonique comme des solutions exactes du problème non perturbé. Cependant, de telles considérations reviennent à négliger la contribution du terme quartique de la fonctionnelle, privilégiant la partie gaussienne dans les propriétés thermodynamiques du système. Dans ces conditions, l'analyse numérique perd tout intérêt car la limite gaussienne de la fonctionnelle étant analytiquement soluble le problème thermodynamique devient trivial, les corrections dues au terme quartique n'apportant aucun changement qualitatif sur les lois thermodynamiques. Par contre, notre souhait est de pouvoir traiter la fonctionnelle de façon globale afin de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés thermodynamiques sur une gamme de température suffisamment importante, et impliquant au besoin différents régimes de comportements. Nous avons donc choisi une approche variationnelle que nous estimons plus exacte et qui est détaillée dans l'article de Somorjai et al. [82]. Si nous l'appliquons au problème (3.39), nous trouvons que les seuls éléments de matrices non nuls sont:

$$\begin{aligned}
 H_{n,n} &= (2n+1)(1+a) + \frac{3}{2}(2n^2+2n+1)b, \\
 H_{n,n-2} &= (a-1)\sqrt{n(n-1)} + (2n-1)\sqrt{n(n-1)}b, \\
 H_{n,n-4} &= \frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}b.
 \end{aligned}
 \tag{3.62}$$

où  $n$  est un entier positif non nul. Les matrices intervenant dans nos simulations sont de tailles supérieures à  $200 \times 200$ . En réalité, ces données sont uniquement indicatives car les tailles de matrices vont en général varier selon l'algorithme.

Sur la figure 25, nous représentons l'inverse de la longueur de corrélation en fonction de la température. Le premier enseignement pertinent que nous fournit cette figure est l'absence de la singularité à  $T_p^0$  prédite par la théorie champ moyen. Néanmoins, en suivant la courbe d'interpolation en pointillée, on peut déceler un comportement gaussien marquant la partie haute température de la longueur de corrélation. Ainsi, dans ce régime de température,  $\xi(T)$  tend à reproduire le résultat analytique quoiqu'à une température critique différente

de  $T_P^0$ . Bien que la loi gaussienne ne se déploie pas totalement, il est facile d'estimer la température critique hypothétique associée en prolongeant la courbe d'interpolation sur l'axe  $t$ . La température critique gaussienne renormalisée est ainsi repérée approximativement à  $T_c \sim 0.4 T_P^0$ .

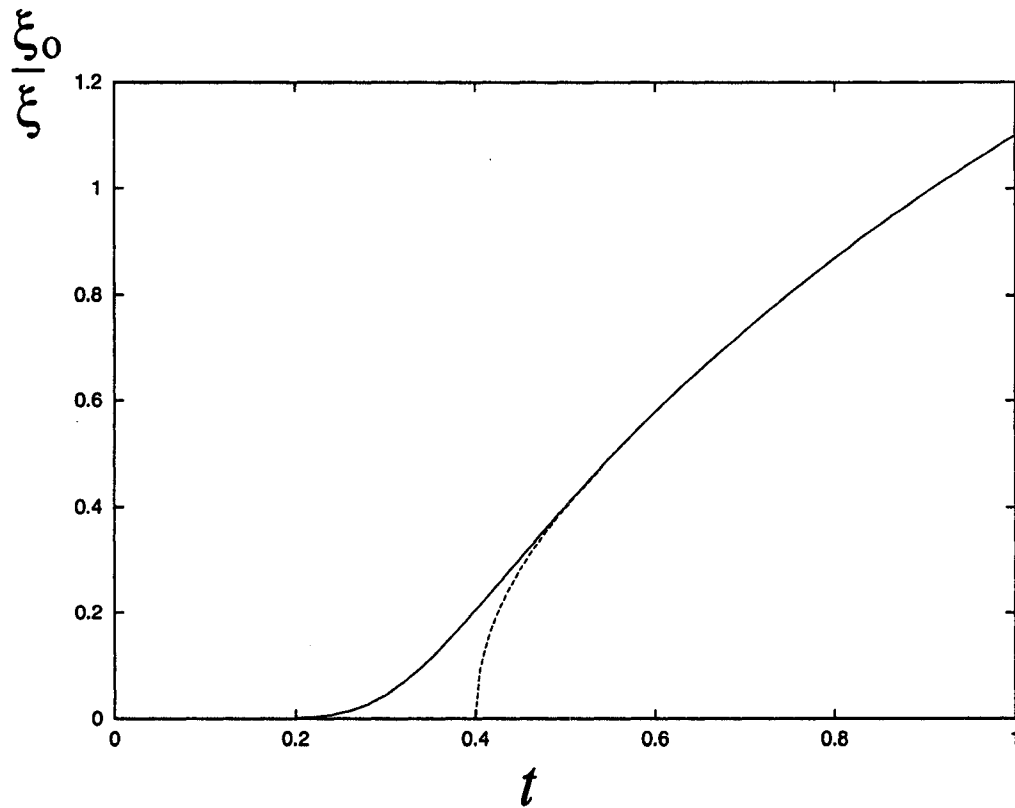
Pour clore cette section, soulignons que dans la région de température s'étendant du point où la courbe d'interpolation gaussienne se sépare de  $\xi^{-1}(T)$ , jusqu'à  $t = 0$  (région basse température), la longueur de corrélation varie exponentiellement avec la température. Cette loi exponentielle est en très bon accord avec les calculs analytiques par la théorie de champ moyen [80], tout comme la loi en puissance à haute température comme il ressort des discussions du précédent paragraphe. Ces remarques démontrent bien le caractère exact de l'approche par la matrice de transfert numérique dans l'étude de la thermodynamique de la fonctionnelle Ginzburg-Landau.

La susceptibilité statique du paramètre d'ordre ODCL, illustrée à la figure 26, demeure finie dans les deux régimes de température et confirme l'absence d'une quelconque singularité à  $T_P^0$ . Il faut cependant noter la ressemblance particulièrement frappante entre sa décroissance avec la température et la variation en température du pic d'intensité de diffusion du mode  $2k_F$  du réseau, présentée à la figure 6. Puisque la susceptibilité statique correspond au facteur de structure statique du système en présence de l'ODCL, le rapprochement entre les deux courbes devient évident et fournit en même temps une interprétation physique à ce paramètre numérique.

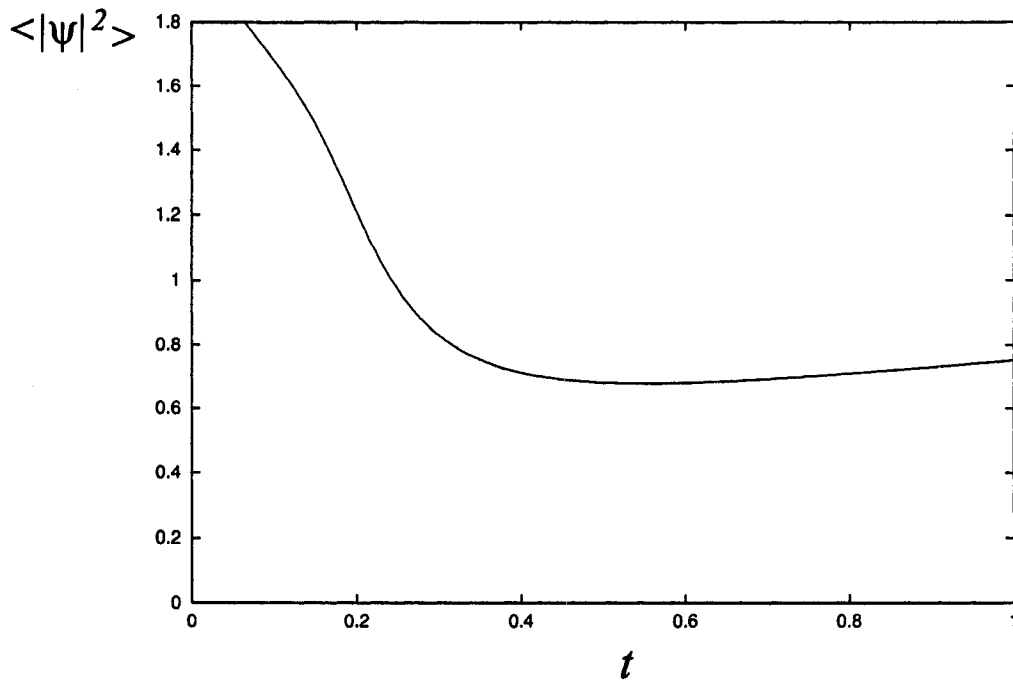
### **3.3 Réponses spectrales électroniques**

#### **3.3.1 La théorie du pseudogap**

La section précédente nous a permis d'explorer les propriétés thermodynamiques de l'ODCL au voisinage de l'instabilité structurale. Nous avons ainsi pu montrer que même du point de vue numérique, la thermodynamique restait dominée par deux principaux régimes caractérisés par des lois de



**Figure 25:** Inverse de la longueur de corrélation par la matrice de transfert en régime classique, en fonction de la température réduite  $t = T/T_P^0$ . En pointillé, nous avons représenté la courbe correspondant au régime gaussien associé à la courbe numérique en trait plein.



**Figure 26:** Courbe numérique des fluctuations statiques du paramètre d'ordre classique par la matrice de transfert, en fonction de la température réduite  $t = T/T_P^0$ .  $\langle |\Psi|^2 \rangle = \langle |\phi|^2 \rangle / T_P^0$

comportements différents notamment de la longueur de corrélation. Si les simulations révèlent un effet relativement moindre des fluctuations thermiques sur la thermodynamique de l'ODCL autour de la transition de Peierls, il demeure que ces fluctuations existent et sont liées à la nature 1D du modèle considéré. Nous allons à présent voir comment ces propriétés thermodynamiques influencent la partie électronique du système.

La théorie du gap fluctuant proposée par Lee, Rice et Anderson [22] établit un lien entre les propriétés thermodynamiques structurales et électroniques d'un système electron-phonon. L'idée consiste à suivre le déploiement des fluctuations du paramètre d'ordre dans le spectre électronique, ce particulièrement au niveau de Fermi où le gap est attendu. Un tel lien est en effet possible dans la mesure où selon Kohn [29], le gap est le reflet du paramètre d'ordre structural de l'ODCL  $2k_F$  sur le spectre électronique du système. Le gap électronique qui l'accompagne n'est par conséquent pas le gap réel; il s'agit d'un pseudogap. Sa croissance dans le spectre électronique est particulièrement manifeste sur les paramètres à un électron que sont la densité d'états et le poids spectral, à cause entre autres de leurs liens directs avec la distribution des états électroniques participant à la formation de l'ODCL. Le propagateur mono-électronique sera donc le paramètre fondamental sur lequel l'étude de l'effet du pseudogap va être basée. Cette quantité va notamment produire les deux paramètres spectraux que nous venons de mentionner, et qui seront l'objet de notre principal intérêt.

Le spectre électronique ayant été linéarisé, le niveau de Fermi est représenté par la valeur  $k = 0$ . Dans ces conditions, le pseudogap va se manifester à travers des pôles de fréquences dans la densité d'états et le poids spectral électroniques à ce vecteur d'onde. Le principe ici est donc tout à fait identique à celui de la croissance de l'anomalie structurale (de Kohn) dans le spectre des phonons. Cette similitude de principe démontre non seulement la cohérence de la théorie du gap fluctuant, mais révèle également l'équivalence des deux phénomènes dans le système electron-phonon. En adoptant les mêmes considérations que pour l'anomalie structurale, nous allons effectuer un prolongement analytique sur les fréquences de Matsubara mais cette fois des électrons. Ce faisant, le propagateur

à un électron se transforme en une fonction de Green retardée ce qui va faciliter une représentation spectrale grâce aux relations de Kramer-Kronig. Par exemple, la partie imaginaire de la fonction de Green retardée est directement reliée au poids spectral

$$A_p(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_p^{ret}(k, \omega), \quad (3.63)$$

et la densité d'états électronique est alors définie en posant:

$$\rho_p(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dk A_p(k, \omega), \quad (3.64)$$

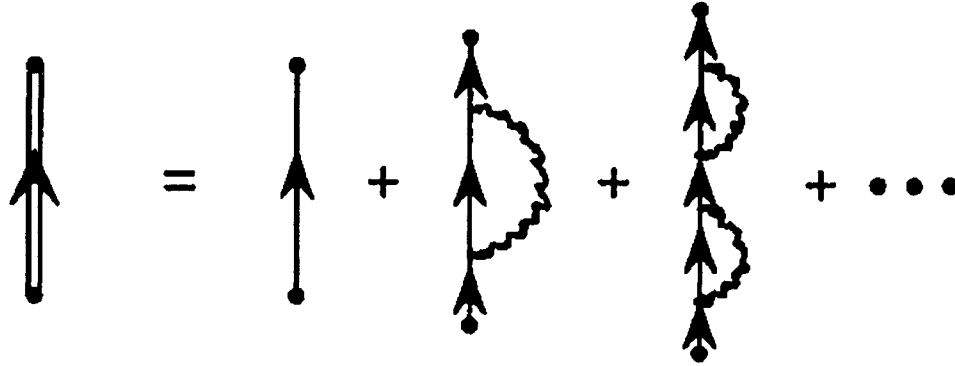
où l'intégration est prise sur les états électroniques. Rappelons que les états électroniques des deux branches du spectre linéarisé sont indépendants. Autrement dit, nous ne pouvons intégrer simultanément sur les deux branches d'où l'indice de branche affecté aux paramètres spectraux.

En présence d'un faible couplage électron-phonon, le propagateur à un électron est obtenu par un traitement perturbatif du type RPA de l'hamiltonien SSH. Ceci va donner lieu à une série de Dyson correspondant à la sommation d'une infinité de diagrammes telle que l'illustre la figure 27. La double ligne orientée dans cette figure est le propagateur "habillé" de la perturbation. Dans le membre de droite, on note un ensemble très varié de diagrammes contribuant à la série infinie: le propagateur à un électron nu est représenté par la première ligne orientée dans le même sens que le propagateur habillé. Les deux diagrammes qui suivent forment une sous-série dans laquelle des lignes de propagateurs à un électrons s'alternent avec des boucles qui ne se chevauchent pas. On peut donc "couper" les lignes respectives sans dénaturer ni les propagateurs ni les boucles individuelles; ces diagrammes sont dits réductibles.

Si nous nous limitons aux processus à un électron (approximation du second-ordre au sens de Born), seuls ces diagrammes réductibles vont être retenus. L'ensemble des diagrammes appartenant à cette classe permettent de simplifier la série de Dyson qui prend alors la forme analytique simple:

$$G_p(\tilde{k}) = G_p^o(\tilde{k}) + G_p^o(\tilde{k})\Sigma_p(\tilde{k})G_p(\tilde{k}). \quad (3.65)$$





**Figure 27:** Série des diagrammes participant à la correction de self-énergie. Les boucles représentent les insertions de self-énergie et les lignes des propagateurs mono fermioniques.

La quantité  $\Sigma(\tilde{k})$ , que nous désignons self-énergie, est définie comme:

$$\Sigma_P(\tilde{k}) = \frac{1}{L} \sum_Q \langle |\varphi(Q + 2k_F)|^2 \rangle G_{-p}^o(\tilde{k} + Q + 2k_F) \quad (3.66)$$

Dans la limite continue,  $\sum_Q \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dQ$  et en adoptant l'expression de  $\langle |\varphi(Q + 2k_F)|^2 \rangle$  établie en (3.50), nous déduisons:

$$\Sigma_p(\tilde{k}) = \frac{2\langle |\varphi|^2 \rangle}{i\omega_n + \epsilon_p(k) + i\nu_F \xi^{-1}(T)}. \quad (3.67)$$

Revenons à présent sur (3.65) et isolons le propagateur à un électron corrigé. À l'aide de l'expression analytique de la self-énergie que nous venons d'établir et par prolongement analytique sur les fréquences, nous obtenons une fonction de Green à un électron retardée:

$$[G_p^{ret}(\tilde{k})]^{-1} = \omega - \epsilon_p(k) - \frac{2\langle |\varphi|^2 \rangle}{\omega + \epsilon_p(k) + i\nu_F \xi^{-1}(T)}. \quad (3.68)$$

Comme nous l'avons souligné, le poids spectral sera proportionel à la partie imaginaire de cette dernière fonction. Toutefois, pour les besoins de la simulation il va s'avérer utile d'adimensionner ce paramètre. En rapportant les fréquences

à la température critique  $T_P^o$ , un facteur d'adimensionnement émerge tout naturellement et se présente sous la forme:

$$A_o = \frac{1}{\pi T_P^o}.$$

On peut vérifier que ce facteur est déjà présent dans l'expression de la fonction de Green retardée (3.68). En effet, si nous ramenons les deux termes de (3.68) au même dénominateur cette relation devient:

$$G_p^{ret}(k, \omega) = \frac{1}{T_P^o} \frac{\Omega + \epsilon_p(k)/T_P^o + i\pi v_F \xi^{-1}(T)}{\Omega^2 - (\epsilon_p(k)/T_P^o)^2 - 2\langle |\psi|^2 \rangle + i\pi(\Omega - \epsilon_p(k)/T_P^o)v_F \xi^{-1}}, \quad (3.69)$$

$$\langle |\psi|^2 \rangle = \frac{\langle |\varphi|^2 \rangle}{T_P^o}, \quad \Omega = \frac{\omega}{T_P^o}.$$

Tenant compte du coefficient  $\pi$  dans la définition (3.63), le facteur  $A_o$  émerge clairement. Comme le montreront nos simulations,  $A_o$  est bien le facteur indiqué par la règle de somme.

La simplicité de la représentation de la fonction de Green à un électron sous la forme (3.69) nous amène à retenir cette dernière pour les simulations du poids spectral. Puisque nous nous intéresserons également à la densité d'états, nous pouvons soit procéder à une intégration numérique directe selon (3.64), sinon nous servir de l'expression analytique suivante

$$\rho(\Omega) = \frac{1}{2\pi v_F} \frac{\alpha [2(y+x)]^{1/2}}{y[2(x+y) - \alpha^2]}, \quad (3.70)$$

$$x = 1 + \alpha^2/4 - T_P^{o2} \tilde{\Omega}^2, \quad y = \sqrt{x^2 + T_P^{o2} \tilde{\Omega}^2 \alpha^2},$$

$$\alpha = \frac{v_F}{\xi(T) \sqrt{\langle |\psi|^2 \rangle}}, \quad \tilde{\Omega} = \frac{\Omega}{\sqrt{\langle |\psi|^2 \rangle}}.$$

qui provient d'une intégration du poids spectral dans la branche  $p = +$  du spectre électronique linéarisé.

Il nous paraît utile, avant d'aborder les simulations numériques proprement dites, d'examiner les comportements asymptotiques que suggèrent les expressions

analytiques des deux paramètres spectraux. Il est facile de remarquer que la partie imaginaire de  $G_p^{ret}(\omega = 0)$  va varier comme  $2/\xi(T)\langle|\psi|^2\rangle$  tandis que

$$\rho(\omega)_{\omega \rightarrow 0} \propto \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4v^2 + \xi^2\langle|\psi|^2\rangle}}.$$

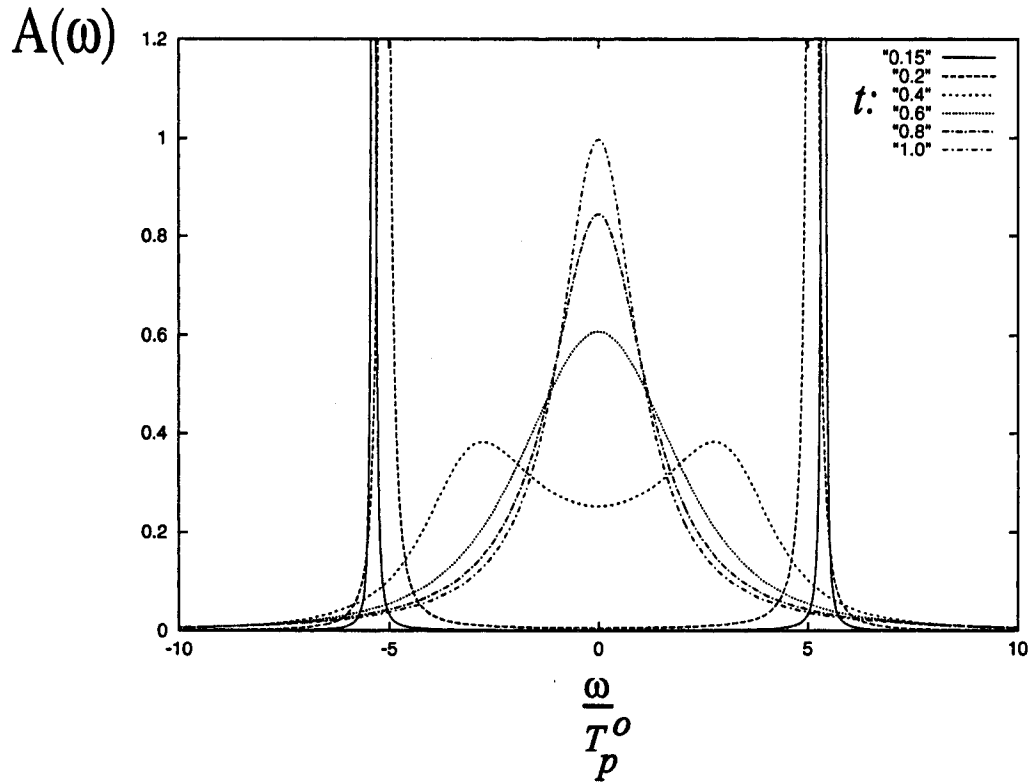
La courbe de la longueur de corrélation (figure 25) montre que celle-ci est de plus en plus grande à l'approche de la transition. Nous nous attendons donc à ce que l'effet de pseudogap soit particulièrement prononcé au niveau de Fermi, se traduisant d'après le comportement de  $\xi(T)$  par une réduction du poids spectral ainsi que de la densité d'états à l'approche de ce niveau lorsque la température baisse.

### 3.3.2 Les simulations numériques

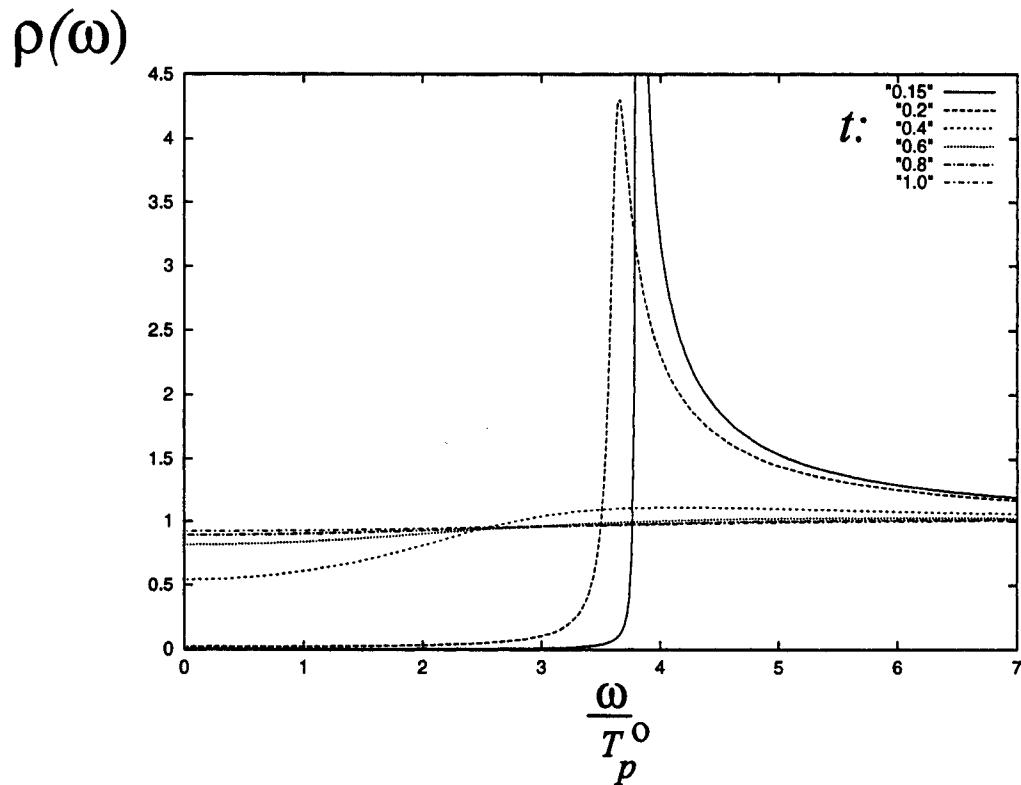
La figure 28 présente quelques courbes du poids spectral en fonction de  $\Omega/T_p^0$  pour différentes valeurs de la température réduite  $t = T/T_p^0$ . Partant du point critique champ-moyen  $t = 1$ , on constate que le poids spectral diminue progressivement au niveau de Fermi ( $\omega = 0$ ) lorsque la température est abaissée. Les deux pôles de plus en plus nets indiquent la croissance du pseudogap dans le spectre électronique du système.

Les pôles symétriques observés sur les courbes du poids spectral à basse température, correspondent à une quasi-particule qui se forme dans le spectre électronique. Cette quasi-particule se substitue aux états électroniques  $k_F$  qui sont ainsi expulsés du niveau Fermi, conduisant à un déplacement du poids de leur distribution aux pôles de la quasi-particule. C'est ce déplacement que traduit l'absence du poids spectral à  $\omega = 0$ . En rapport avec celui-ci, la densité d'états sera considérablement réduite au niveau de Fermi à basse température. Ceci se confirme d'ailleurs par l'observation de la figure 29.

Les caractéristiques se dégageant des courbes numériques des paramètres spectraux sont celles d'un composé métallique 1D à haute température, mais qui acquiert des propriétés isolantes à mesure que la température baisse. Dans ce



**Figure 28:** Variation du poids spectral électronique avec la fréquence réduite  $\omega/T_p^0$ , à différentes températures.



**Figure 29:** Variation de la densité d'états électronique avec la fréquence réduite  $\omega/T_p^0$ , à différentes températures.

dernier régime, le spectre électronique est caractérisé par la présence d'un gap comme l'illustre la figure 30.

La figure 28 montre qu'en réalité, la croissance du gap s'amorce largement en dessous de la température champ-moyen  $T_p^0$ . La raison de ce fait est évidente si nous rappelons que la longueur de corrélation numérique reste continue à cette température. Suivant la figure 25, on peut situer l'amorce de la croissance du pseudogap à la température pour laquelle la courbe d'interpolation gaussienne se sépare de celle de la longueur de corrélation. Cette considération nous amène à une température de transition numérique localisée autour de  $0.5 T_p^0$ . En dessous de cette température critique numérique, le gap est en effet très présent dans toutes les propriétés électroniques et thermodynamiques du système.

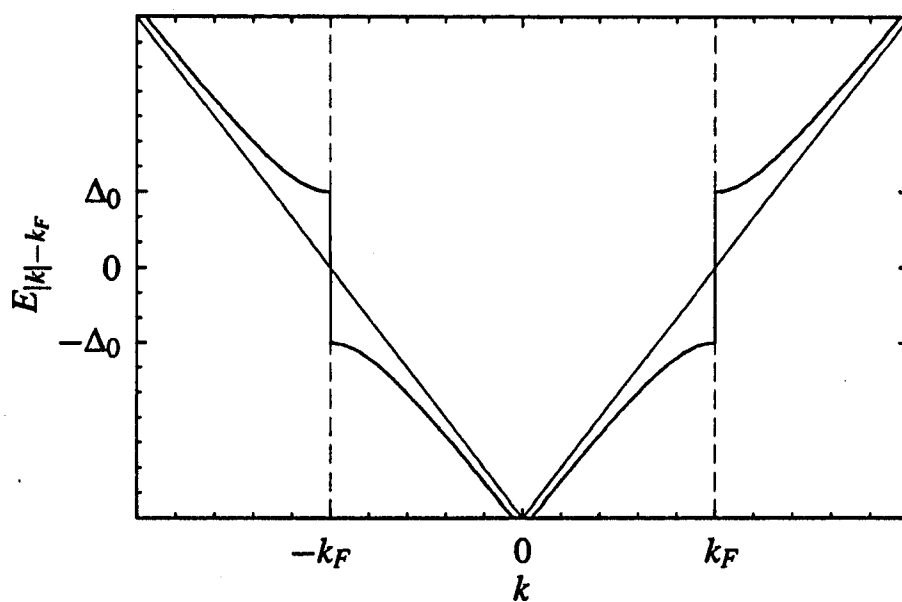


Figure 30: Illustration d'une bande électronique abritant un gap d'énergie au niveau de Fermi.

## CHAPITRE IV

# APPROCHE AUTO-COHÉRENTE DYNAMIQUE AU PROBLÈME DES FLUCTUATIONS QUANTIQUES DE LA TRANSITION DE PEIERLS

### 4.1 Mise en contexte

Dans ce chapitre nous examinerons l'apport des fluctuations quantiques de réseau aux résultats du champ-moyen classique sur l'instabilité structurale de Peierls, à la thermodynamique ainsi qu'aux propriétés spectrales électroniques. À cette fin, nous commencerons par construire une approche permettant d'intégrer ces fluctuations quantiques en vue d'une théorie effective classique, construite sur la base du modèle électron-phonon en absence de corrélations électroniques.

Les simulations Monte Carlo réalisées par Hirsch et Fradkin dans les années 80 [54] ont soulevé l'espoir d'un possible accès au diagramme de phase exact à température nulle des systèmes électron-phonon  $1D$ . Depuis lors, l'intérêt pour ces derniers n'a cessé de croître et se résume par un nombre considérable de théories du diagramme de phases proposées à ce jour [17,83,84,7,85,8,9]. La motivation principale de toute cette activité est la perspective d'une théorie qui rendrait compte du diagramme de phase numérique. Ainsi, à la suite des travaux de Hirsch et Fradkin, Bourbonnais et Caron [17] ont suggéré une approche théorique basée sur un traitement des fluctuations quantiques du réseau par la technique du groupe de renormalisation quantique. Leur approche repose plus précisément sur une procédure de type Kadanoff-Wilson [93], dans laquelle les degrés de liberté électroniques et de phonons dépendant des variables quantiques sont éliminés de la fonction de partition du système par la méthode d'intégration fonctionnelle. De ce fait, les divergences en température des fonctions



de corrélations essentielles à l'instabilité structurale mettent en évidence une réduction à la fois de la température critique et du paramètre d'ordre structural.

L'approche par le groupe de renormalisation quantique présente cependant l'inconvénient de se confiner aux deux régimes limites des fluctuations du réseau, à savoir le régime adiabatique dans lequel les masses ioniques sont supposées infinies et la dynamique du réseau régie par des lois classiques d'une part, et le régime non adiabatique dans lequel les ions sont extrêmement légers et leur dynamique très fortement quantique, d'autre part. Aussi, bien qu'elle soit qualitativement en bon accord avec les simulations Monte Carlo ainsi que du groupe de renormalisation par la matrice densité (DMRG) [86,87] dans ces deux régimes limites, son incapacité à rendre compte des caractéristiques du régime intermédiaire constitue une limitation majeure à son application aux systèmes de Peierls réels. Au vue de cette limitation, Blawid et Millis [8] se sont réinvestis dans la recherche d'une interprétation théorique appropriée du diagramme de phase à température nulle prédit par les simulations numériques de Hirsch et Fradkin. Les travaux de Blawid et Millis sont motivés par les très nombreux succès récemment obtenus par le champ-moyen dynamique [88] dans le traitement des fluctuations quantiques des systèmes à très fortes corrélations électroniques. Ils exploitent en plus le développement perturbatif dit isotopique, proposé par Migdal [89] et Eliashberg [90] dans le contexte de la supraconductivité conventionnelle sur le paramètre adiabatique représenté par le rapport:

$$\frac{\omega_D}{E_F}.$$

En effet, pour des masses ioniques suffisamment grandes de sorte que la fréquence de Debye soit négligeable devant l'énergie caractéristique des électrons, l'ordre zéro de ce développement rend très bien compte des résultats classiques prédits par la théorie BCS. Par contre, en présence de masses finies, il s'avère nécessaire d'étendre le développement au-delà de l'ordre zéro. L'idée de la théorie champ-moyen dynamique selon Blawid et Millis est d'exploiter ce développement perturbatif adiabatique en présence des variables dynamiques de phonons. Par cette approche, les auteurs ont obtenu le diagramme de phase de la figure 31

qui, comme on peut voir, montre clairement que la température critique champ moyen peut varier de façon continue en fonction du paramètre adiabatique  $\nu$ .

La technique d'auto-cohérence [11,47] autorise un traitement des fluctuations à l'échelle gaussienne où, d'après les résultats du chapitre précédent, la théorie champ-moyen classique non renormalisée prédit un ordre à longue portée. Sa référence directe aux fluctuations gaussiennes du paramètre d'ordre structural qui, soulignons le, constitue un très important avantage sur le plan physique mais également du point de vue de l'approche effective de l'instabilité structurale, explique certainement le très grand intérêt manifesté pour cette technique dans le passé [12,1,13,14]. Ces précédents travaux se limitent toutefois au régime des fluctuations adiabatiques de réseau. Une reformulation de la technique d'auto-cohérence s'avère donc utile afin d'étendre sa validité aux systèmes de Peierls quantiques. Le présent chapitre se veut un cadre théorique qui nous permettra de proposer une approche dite auto-cohérente dynamique.

Les travaux de Dumoulin [15,16] font partie des améliorations récentes du traitement auto-cohérent des fluctuations adiabatiques du paramètre d'ordre structural. Ceux-ci se résument en un découplage du terme mode-mode de la fonctionnelle Ginzburg-Landau générée via la transformation Hubbard-Stratonovich, en négligeant la dynamique des phonons du réseau mais en gardant les fluctuations statiques de vecteurs d'onde  $Q$  autour de  $2k_F$ . Par la suite, l'intégration de cette déviation dans l'auto-cohérence sur tout le spectre des vibrations du réseau, conduit à une self-énergie d'auto-cohérence beaucoup plus améliorée. Cette amélioration du problème auto-cohérent par la prise en compte des fluctuations adiabatiques va par exemple se refléter sur les paramètres thermodynamiques et électroniques, se traduisant notamment par une réduction substantielle de la température critique ainsi qu'une diminution des effets du pseudogap sur les paramètres spectraux électroniques au niveau de Fermi.

En ce qui nous concerne, un traitement encore plus élaboré sera envisagé en incluant la dynamique des phonons, d'où la théorie auto-cohérente dynamique. En termes plus explicites, nous procéderons par une description

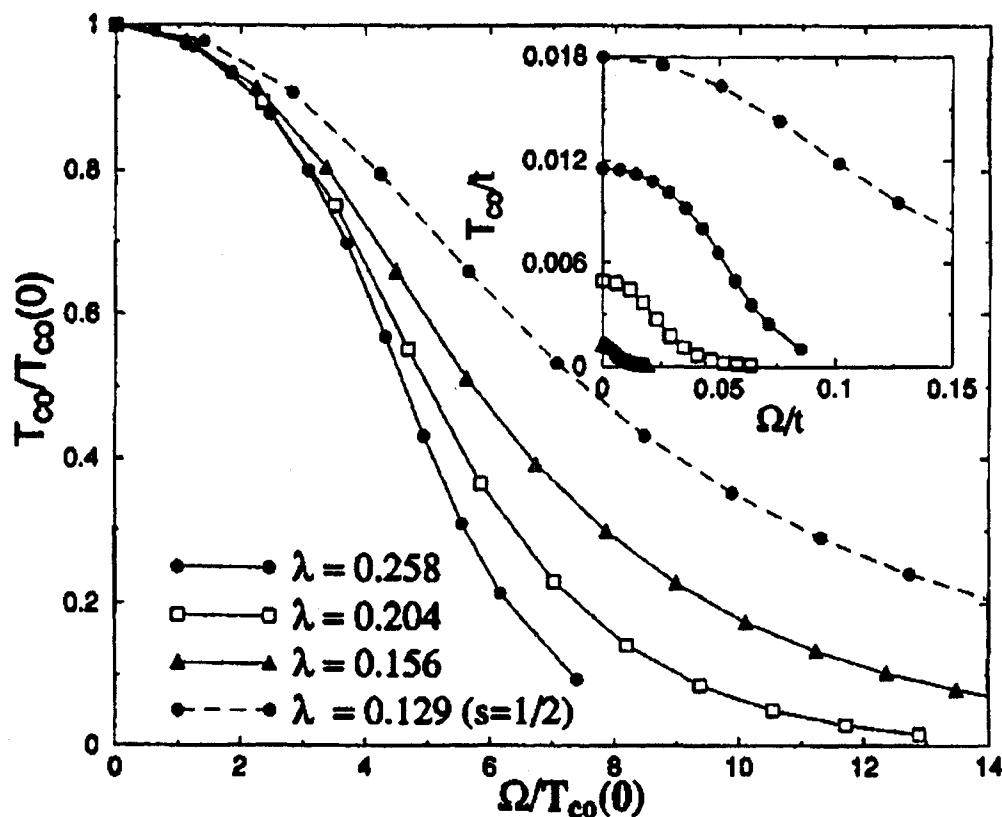


Figure 31: Diagramme de phase suggéré par Blawid et Millis [8] via la théorie du champ-moyen dynamique, pour l'instabilité ODC en présence des fluctuations quantiques.  $\lambda$  et  $\Omega$  désignent le couplage effectif électron-électron et la fréquence de Debye, respectivement.

théorique en combinant trois principaux éléments que sont: 1) un formalisme intégrale-fonctionnelle étendu aux fluctuations quantiques du paramètre d'ordre, 2) l'intégration des fluctuations de vecteurs d'onde  $Q$  autour du mode  $2k_F$  des phonons adiabatiques et 3) simultanément, la sommation des fluctuations quantiques pour des fréquences de Matsubara non nulles.

Le problème auto-cohérent résultant de la combinaison de ces trois éléments sera ensuite résolu numériquement ce qui nous permettra d'extraire une théorie effective classique avec notamment une température critique champ moyen renormalisée par les fluctuations quantiques. Un point intéressant avec cette température champ moyen renormalisée est sa dépendance sur le rapport

$$\nu = \frac{\omega_D}{2\pi T_P^0}$$

qui, d'après le chapitre un, caractérise l'importance des fluctuations quantiques. En d'autres termes, cette dépendance suggère un diagramme de phase  $\nu - T_P$  similaire à celui de la figure 31, lequel diagramme de phase sera construit pour différentes valeurs des paramètres caractéristiques structuraux et électroniques à savoir la fréquence de Debye, la température critique champ-moyen et l'énergie de Fermi. Nous étendrons l'examen de l'influence des corrections quantiques sur la mécanique statistique des fluctuations résiduelles ainsi qu'aux réponses spectrales électroniques au voisinage de la transition.

## 4.2 Approche auto-cohérente dynamique

### 4.2.1 Caractéristiques spectrales des paramètres microscopiques

Revenons sur la fonctionnelle Ginzburg-Landau (1.26) construite grâce à la transformation de Hubbard-Stratanovich (1.23). Si nous substituons  $\phi$  par  $\varphi = \sqrt{T}\phi$  et transformons l'argument du terme quadratique de manière à isoler le paramètre quadratique Ginzburg-Landau, cette fonctionnelle devient:

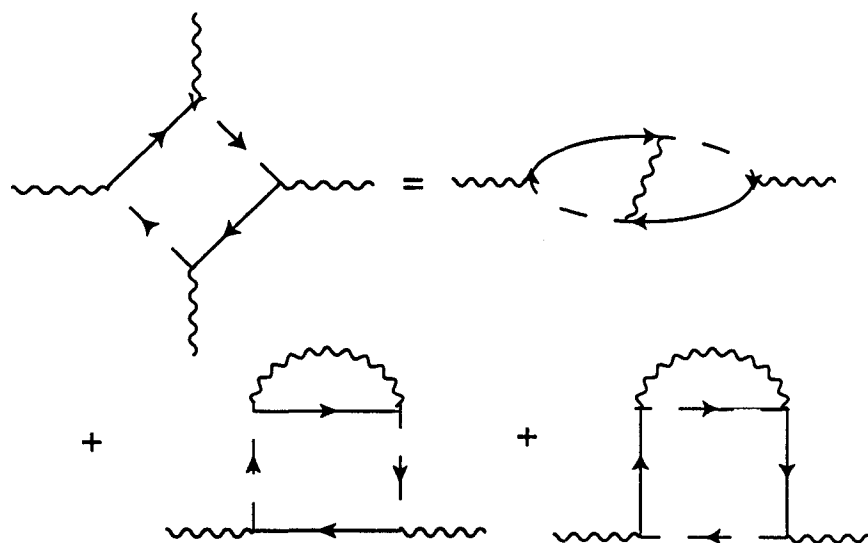
$$F = N_F \sum_{\tilde{q}} [\tilde{g}_0^{-2} (\omega_m/\omega_D)^2 + \tilde{a}(T) + f(\tilde{Q}, T)] |\phi(\tilde{q})|^2 + \sum_{\{\tilde{q}\}} B1(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4, T) \phi(\tilde{q}_1) \phi(\tilde{q}_2) \phi(\tilde{q}_3) \phi(\tilde{q}_4) \delta_{\tilde{q}_4, -(\tilde{q}_1 + \tilde{q}_2 + \tilde{q}_3)}. \quad (4.1)$$

où  $\tilde{a}(T) = \ln(t)$ ,  $\tilde{g}_o^2 = N_F g_o^2$ ,  $B1 = B/T$  et:

$$f(\tilde{Q}, T) = -N_F^{-1} [\chi_o(\tilde{Q} + \tilde{Q}_o, T) - (\chi_o(2k_F, T))]. \quad (4.2)$$

avec  $\tilde{Q}_o = (2k_F, 0)$ . La limite statique de la susceptibilité électronique pour l'ODCL, notée  $\chi_o(Q + 2k_F, T)$ , a été examinée au chapitre précédent et il est apparu qu'au vecteur d'onde  $q = 2k_F$ , la susceptibilité électronique présentait une divergence infrarouge à température nulle. Cette divergence a été associée à l'instabilité électronique de type onde de densité de charge. Un des aspects essentiels de notre approche est la prise en compte des effets dynamiques de l'interaction mode-mode  $B1$  car, pour une instabilité de type Peierls, il s'avère que les effets de retard de cette interaction sont pertinents et ne sauraient être négligés. Il sera donc question de garder la dépendance en fréquence de Matsubara des phonons et de la susceptibilité électronique, et du coefficient mode-mode. Compte tenu des difficultés que présente la sommation sur les variables électroniques dans ce dernier coefficient, l'approximation souvent adoptée consiste à retenir sa limite statique et uniforme que nous avons également présentée au chapitre deux. Dans le cadre de l'approche auto-cohérente dynamique, l'interaction mode-mode va être découplée selon les diagrammes de la figure 32. En pratique, cette approximation présente l'avantage de permettre une sommation exacte sur les variables électroniques tout en assurant une dépendance du coefficient quartique en variables dynamiques  $\tilde{Q}$ . Notons qu'en général, le découplage auto-cohérent du diagramme mode-mode fait intervenir deux variables dynamiques externes  $\tilde{Q}_1$  et  $\tilde{Q}_2$ . Toutefois, dans ce cas, le problème devient très complexe car il va mettre en jeu une auto-cohérence matricielle dont la solution numérique n'est pas aisée. Aussi, en première approximation, nous allons nous restreindre à la limite homogène en supposant toutes les variables externes identiques.

Un examen plus détaillé des diagrammes de la figure 32 révèle qu'ils peuvent être regroupés en deux classes distinctes. En effet, en tenant compte de la condition de conservation de l'impulsion totale lors du couplage des variables externes  $\tilde{q}_i$  en paires, il résulte que le premier diagramme va faire intervenir le vecteur d'onde  $G = 4k_F$  du réseau réciproque. Ce premier diagramme, que nous



**Figure 32:** Classes de diagrammes contribuant aux découplages gaussiens du coefficient mode-mode  $B(\tilde{Q})$ .

associations au cas d'un système *commensurable*, va constituer la première classe de digrammes auto-cohérents. Sa contribution à la self-énergie totale sera différente de celle des deux autres qui, de fait, constituent la seconde classe de diagrammes auto-cohérents.

Formulons alors le découplage auto-cohérent dynamique sur la base de ces considérations. Pour ce faire, nous partons de la relation générale:

$$\sum_{\{\tilde{q}\}} B(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4) \phi(\tilde{q}_1) \dots \phi(\tilde{q}_4) = \sum_{\tilde{q}} \Sigma_{HF}(T, a^*, \nu) \langle |\phi(\tilde{q})|^2 \rangle. \quad (4.3)$$

La quantité  $a^*(t)$  sera définie plus loin. La self-énergie auto-cohérent  $\Sigma_{HF}(T, a^*, \nu)$  est la somme de deux termes:

$$\Sigma_{HF}(T, a^*, \nu) = \Sigma_{HF}^{(1)}(T, a^*, \nu) + \Sigma_{HF}^{(2)}(T, a^*, \nu), \quad (4.4)$$

où:

$$\Sigma_{HF}^{(n)}(T, a^*, \nu) = \lambda_n \sum_{\{q, \omega_m \neq 0\}} I_n(\tilde{q}, T) G(\tilde{q}, T), \quad (4.5)$$

$$G^{-1}(\tilde{q}, a^*, T) = \left( \frac{m t}{\nu \tilde{q}_o} \right)^2 + a^*(T) + f(\tilde{q}, T), \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} I_1(\tilde{q}, T) &= B(\tilde{q}_o, -\tilde{q}, \tilde{q}_o, \tilde{q}) \\ &= (T/L)^2 \sum_{\tilde{k}} G_+^o(\tilde{k}) G_-^o(\tilde{k} - \tilde{q}) G_+^o(\tilde{k} + \tilde{q} - \tilde{q}_o) G_-^o(\tilde{k} - \tilde{q}_o), \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} I_2(\tilde{q}, T) &= B(-\tilde{q}_o, \tilde{q}_o, (\tilde{q}, -\tilde{q})) \\ &= (T/L)^2 \sum_{\tilde{k}} [G_-^o(\tilde{k})]^2 G_+^o(\tilde{k} + \tilde{q}_o) G_+^o(\tilde{k} + \tilde{q}), \end{aligned} \quad (4.8)$$

avec  $\tilde{q}_o \equiv (2k_F, 0)$ , tandis que le facteur  $\lambda_n$  vaut 2 pour  $n = 1$  et 4 pour  $n = 2$ . L'indice  $n = 1$  se rapporte au diagramme de la première classe, et l'indice  $n = 2$  à ceux de la deuxième classe. À l'aide du propagateur à un électron libre, le calcul des  $I_n$  conduit à l'expression analytique:

$$\begin{aligned} I_1(\tilde{q}, T) &= \frac{N_F T}{2L(\omega_m^2 + v^2 q^2)} \left\{ \Psi \left[ \frac{1}{2} + \frac{\omega_m + i v_F q}{4\pi T} \right] \right. \\ &\quad \left. + \text{Re} \Psi \left[ \frac{1}{2} - \frac{\omega_m - i v_F q}{4\pi T} \right] - 2\Psi(1/2) \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$I_2(\tilde{q}, T) = -\frac{N_F v_F q}{8\pi L(\omega_m^2 + v^2 q^2)} \text{Im} \Psi' \left[ \frac{1}{2} + \frac{\omega_m + i v_F q}{4\pi T} \right] \quad (4.10)$$

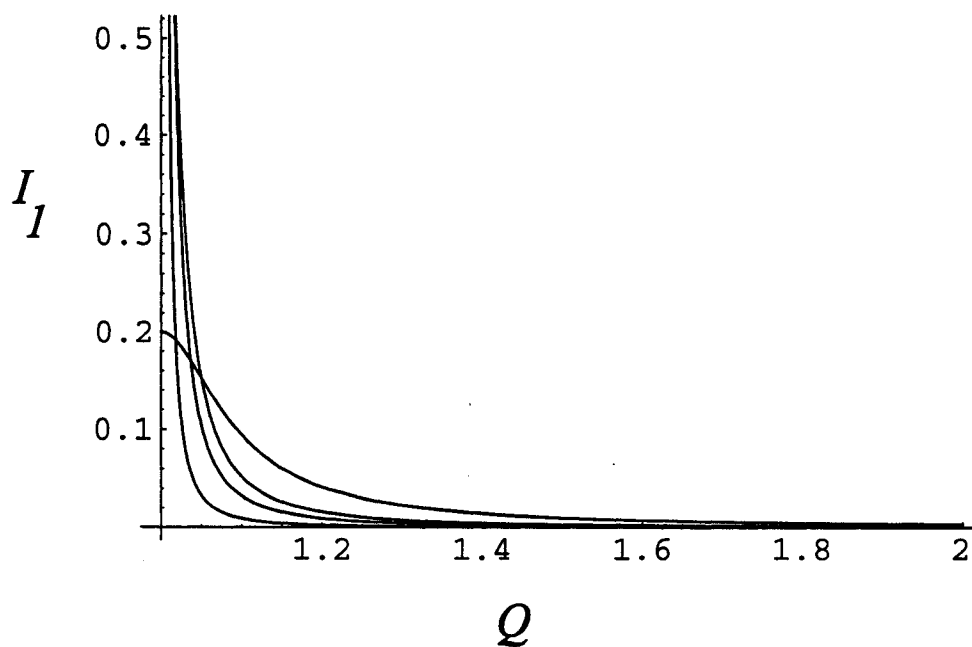
où  $\Psi$  est la fonction digamma et  $\Psi'$  la fonction trigamma. Si nous faisons tendre  $\tilde{Q}$  vers 0, l'expression de  $B$  ci-dessus se ramène bien au résultat statique (3.31). Par ailleurs, cette expression est réelle indépendamment des variables dynamiques.

Bien que notre but soit de traiter les fluctuations quantiques, il nous paraît utile d'examiner les implications de la dépendance en  $Q$  du coefficient mode-mode sur le traitement adiabatique proposé par Dumoulin [15,16]. À ce propos, les fonctions  $I_{n=1,2}(Q)$  définies en (4.7) et (4.8) montrent que non seulement  $B(Q)$  demeure fini à température finie lorsque  $\omega_m = 0$ , mais également que sa variation en  $Q$  est régie par le paramètre  $E_F/T_P^0$  à une température  $T$  donnée. Les courbes des figures 33, 34, 35 et 36 représentent  $I_1(Q)$  et  $I_2(Q)$  en fonction de  $Q$  pour quelques valeurs de  $E_F/T_P^0$  et  $T$ . Il est manifeste à travers ces figures que plusieurs régimes de corrections, différents par l'apport quantitatif de  $B(Q)$ , peuvent être envisagés en sélectionnant diverses valeurs du rapport  $E_F/T_P^0$ . Cette possibilité d'un contrôle quantitatif sur la contribution de  $B(Q)$  aux corrections du type auto-cohérent, s'avère d'une très grande importance compte tenu de la variété des systèmes physiques concernés par cette approche (dont notamment les trois composés présentés au chapitre un). Bien plus, nous nous attendons à ce qu'elle améliore de façon substantielle le traitement adiabatique proposé par Dumoulin.

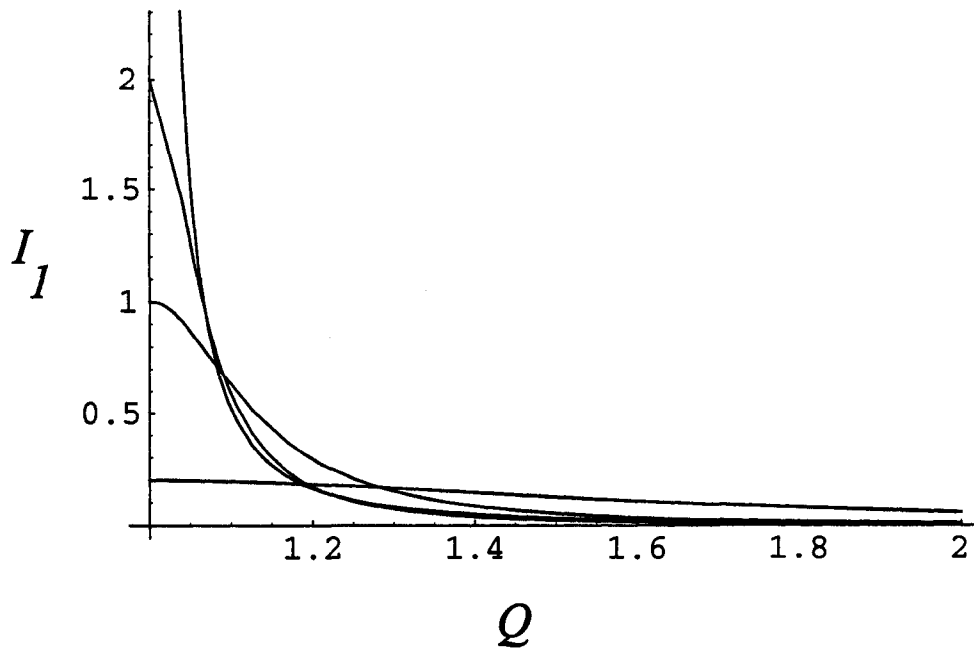
#### 4.2.2 Approche auto-cohérente dynamique et fonctionnelle effective

À l'aide de la self-énergie totale (4.4), formulons à présent la théorie auto-cohérente dynamique des fluctuations quantiques du développement Ginzburg-Landau (4.1). Pour ce faire, nous allons simultanément construire la fonctionnelle Ginzburg-Landau classique effective ou renormalisée, et l'équation d'auto-cohérence générant les corrections quantiques à l'ordre gaussien. Dans le découplage auto-cohérent adapté à notre contexte, l'intégration des fluctuations quantiques s'effectue dans la région supérieure du spectre représenté par le graphe de la figure 37.

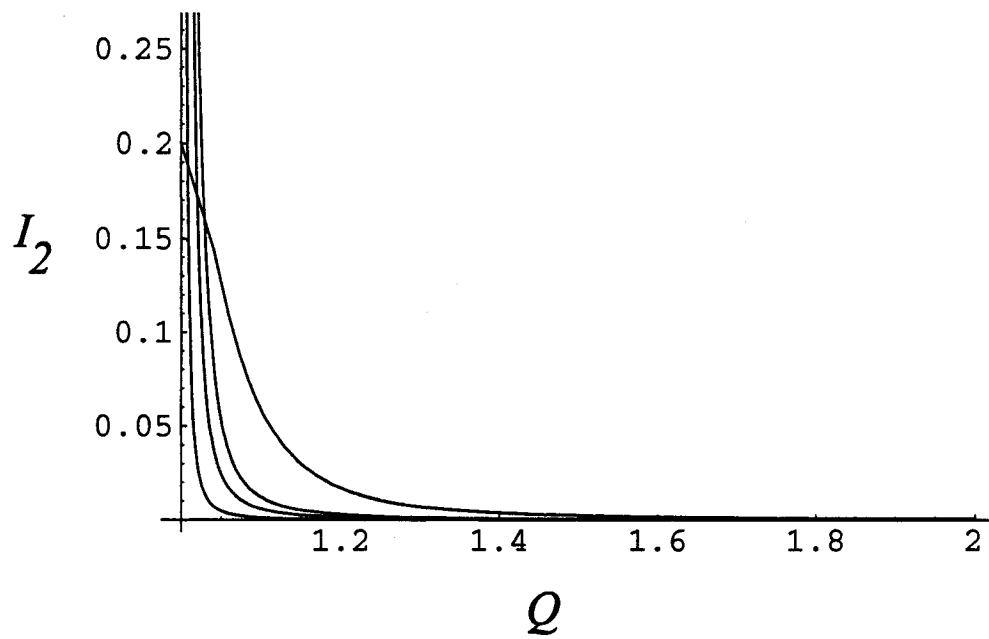




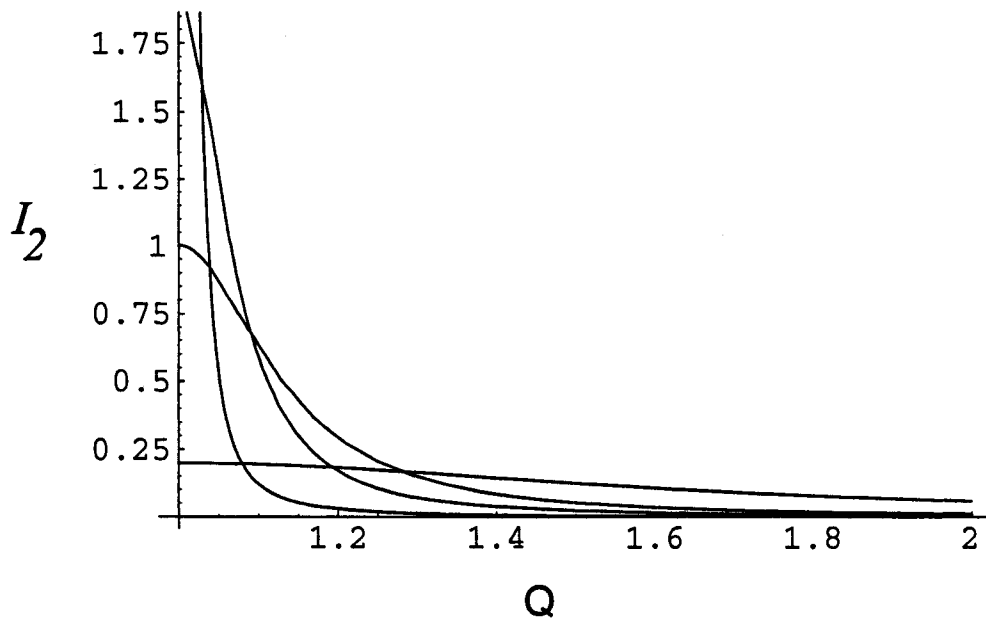
**Figure 33:** Le coefficient mode-mode  $I_1$  en fonction de  $Q$  ( $Q = (q + 2k_F)/\pi$ ) pour  $\omega_m = 0$ ,  $E_F/T_P^0 = 100$  et  $T/T_P^0 = 0.1, 0.5, 1, 5$  suivant l'ordre des rencontres des courbes avec l'axe des ordonnées, partant du plus haut point.



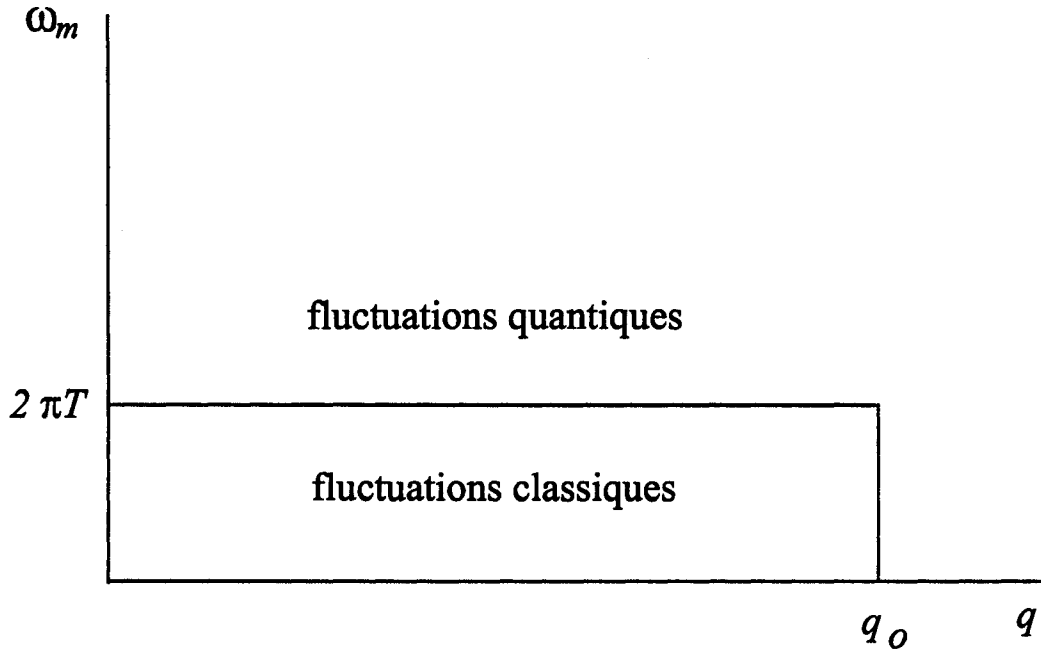
**Figure 34:** Le coefficient mode-mode  $I_1$  en fonction de  $Q$  ( $Q = (q + 2k_F)/\pi$ ) pour  $\omega_m = 0$ ,  $E_F/T_P^0 = 10$  et  $T/T_P^0 = 0.1, 0.5, 1, 5$ . suivant l'ordre précédemment décrit.



**Figure 35:** Le coefficient mode-mode  $I_2$  en fonction de  $Q$  ( $Q = (q + 2k_F)/\pi$ ) pour  $\omega_m = 0$ ,  $E_F/T_P^0 = 100$  et  $T/T_P^0 = 0.1, 0.5, 1, 5$  suivant l'ordre des rencontres des courbes avec l'axe des ordonnées, partant du plus haut point.



**Figure 36:** Le coefficient mode-mode  $I_2$  en fonction de  $Q$  ( $Q = (q + 2k_F)/\pi$ ) pour  $\omega_m = 0$ ,  $E_F/T_P^0 = 10$  et  $T/T_P^0 = 0.1, 0.5, 1, 5$ . suivant l'ordre précédemment décrit.



**Figure 37:** Spectre d'énergie considéré dans l'intégration des fluctuations quantiques. La ligne  $m = 1$  délimite les régimes classiques et haute énergie suivant les explications du texte.

On remarque que ce diagramme s'apparente de près à celui suggéré par Hertz [47] pour le traitement des fluctuations critiques quantiques, où nous identifions la partie inférieure comme étant le régime des fluctuations de basse énergie du paramètre d'ordre et la partie supérieure celui des fluctuations de haute énergie du paramètre d'ordre. Puisque nous nous intéressons aux propriétés thermodynamiques de basse énergie, nous pouvons nous confiner à la partie inférieure du graphe et intégrer les corrections provenant des fluctuations de haute énergie du paramètre d'ordre. Procédant ainsi, le développement Ginzburg-Landau (4.1) se ramène à la fonctionnelle effective:

$$\begin{aligned}
 F = & \sum_{\tilde{Q}} [\tilde{g}_o^{-2} (\omega_m/\omega_D)^2 + \tilde{a}(T) + f(\tilde{Q}, T) + \Sigma(T, \nu)] |\phi(\tilde{Q} + \tilde{Q}_o)|^2 \\
 & + \sum_{\{\tilde{Q}\}} B1(\tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \tilde{Q}_3, \tilde{Q}_4, T) \phi(\tilde{Q}_1) \dots \phi(\tilde{Q}_4) \delta_{\tilde{Q}_4, -\tilde{Q}_1 - \tilde{Q}_2 - \tilde{Q}_3}.
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Sa limite classique conduit finalement à la fonctionnelle d'énergie Ginzburg-Landau classique effective suivante:

$$F_{cl} = \int dx \{ \tilde{a}^*(T) \varphi(x)^2 + c_o (\nabla \varphi(x))^2 + b \varphi(x)^4 \}, \quad (4.12)$$

$$\tilde{a}^*(T) = N_F a^*(T), \quad c_o^* = v_F^2 b^*, \quad b^* = \frac{7\zeta(3) N_F}{16\pi^2 T_P^{*2}}.$$

Le coefficient quadratique  $\tilde{a}^*(T)$  obeit alors à l'équation auto-cohérente:

$$\tilde{a}^*(t) = \tilde{a}(t) + \Sigma_{HF}(t, \tilde{a}^*, \nu), \quad t = T/T_P^o. \quad (4.13)$$

On remarque facilement que la fonctionnelle Ginzburg-Landau effective (4.12) est tout à fait similaire à celle établie au chapitre précédent, à la seule différence qu'ici  $a^*(t)$  prend en compte les corrections quantiques.

### 4.2.3 Transformations utiles sur le problème auto-cohérent

Pour les simulations numériques, nous transformerons la relation d'auto-cohérence de façon à mettre en évidence le paramètre caractéristique  $\nu$  ainsi que le rapport  $E_F/T_P^o$ . Dans ce but, nous passons d'abord à la limite continue en posant:

$$\sum_Q \rightarrow \frac{L}{\pi} \int_0^{q_o} dQ, \quad (4.14)$$

où  $q_o$  désigne une coupure appropriée, puis introduisons la variable réduite suivante:

$$Y = \frac{v_F Q}{2T_P}. \quad (4.15)$$

La relation auto-cohérente (4.13) avec la self-énergie d'auto-cohérence construite dans la précédente section, devient ainsi un problème continu dans l'espace des impulsions. Étant donné que la somme sur les fréquences de Matsubara influence le temps de calcul, la première étape des simulations va consister à rechercher des valeurs seuils de  $m$  au delà desquelles les effets des fréquences de Matsubara satureront totalement. Désignant cette valeurs seuil par  $M_f$  et en tenant compte des deux situations physiques à savoir les cas incommensurable et commensurable, nous avons noté que le premier cas mettait en jeu des valeurs  $M_f$  relativement

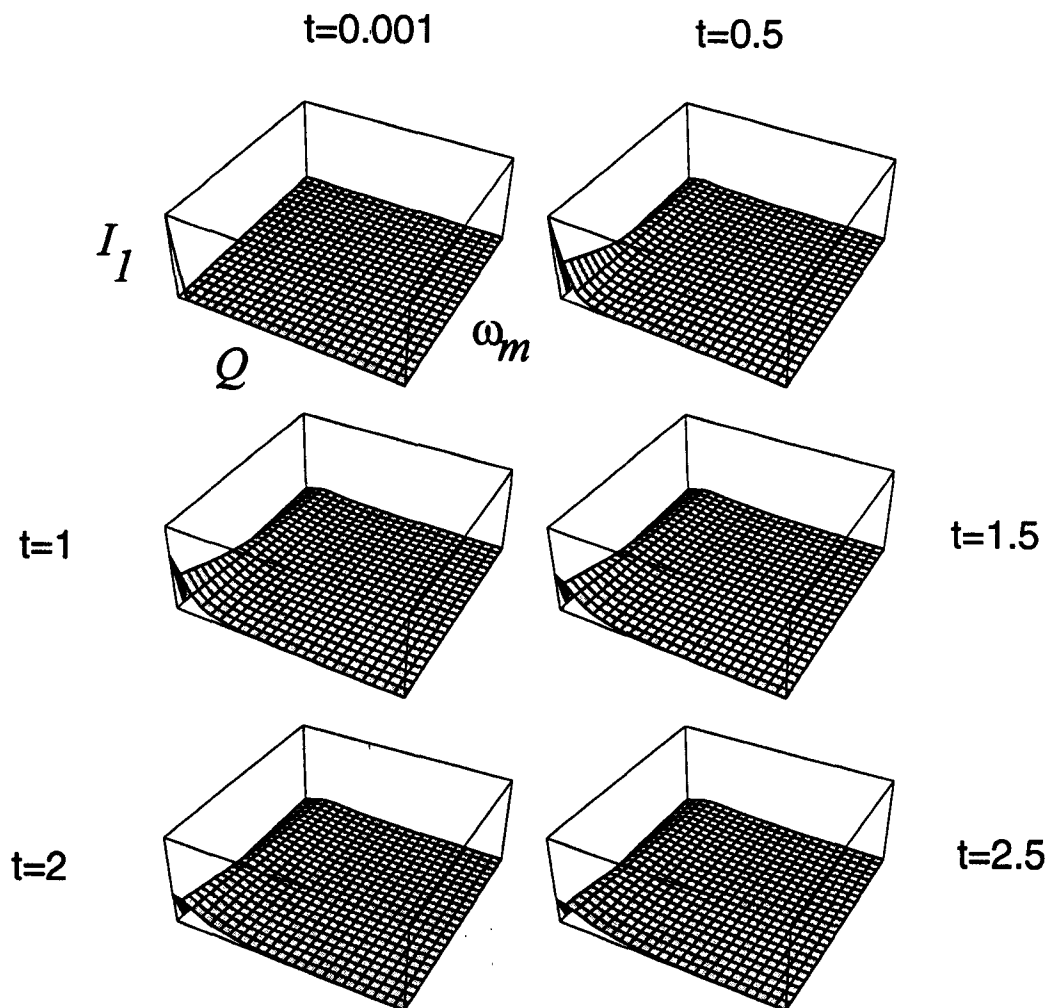
plus grandes. Typiquement, les saturations des corrections liées aux fréquences de Matsubara ont été observées dans le cas incommensurable à des valeurs de  $M_f \sim 200$  tandis que dans le cas commensurable,  $M_f \sim 20$ , et ce sur toute la gamme des valeurs des paramètres du système à savoir  $E_F/T_P^0$  et  $\nu$ .

Si la dépendance en  $\nu$  du problème auto-cohérent est explicite comme le montrent les développements de la section précédente, sa variation avec  $E_F/T_P^0$  intervient à travers l'expression du couplage  $g_o$  issue de la relation BCS (3.33). En fait, la prise en compte de la relation BCS introduit une contrainte entre  $E_F$ ,  $T_P^0$  et  $g_o$ , contrainte qui s'accorde bien avec l'approximation du couplage faible.  $g_o$  ne saurait donc prendre des valeurs arbitraires comme c'est le cas dans certains travaux [8]. Pour ainsi dire, la contrainte BCS sur le couplage électron-phonon confère au régime des corrélations électroniques une très grande importance dans l'approche des fluctuations quantiques que nous développons. Afin de nous en convaincre, revenons sur les propriétés spectrales du coefficient quartique et examinons sa variation avec  $Q$  et  $\omega$  simultanément. Sur les figures 38, 39, 40 et 41, nous traçons  $I_1(Q, \omega_m)$  et  $I_2(Q, \omega_m)$  à différentes températures réduites  $t = T/T_P^0$  prises entre 0 et 2.5 par intervalle de 0.5, pour  $E_F/T_P^0 = 100$  (figures 38 et 40) et 10 (figures 39 et 41). On note qu'une décroissance du rapport  $E_F/T_P^0$  renforce la dépendance de ce coefficient en fréquences de Matsubara des phonons. Par ailleurs, la relation BCS prévoit une diminution du couplage électron-phonon lorsque le rapport  $E_F/T_P^0$  croît. Par conséquent, en présence de la relation BCS, les corrections quantiques seront d'autant importantes que le couplage entre les degrés de liberté électroniques et des phonons sera fort.

### **4.3 Fluctuations quantiques et instabilité structurale**

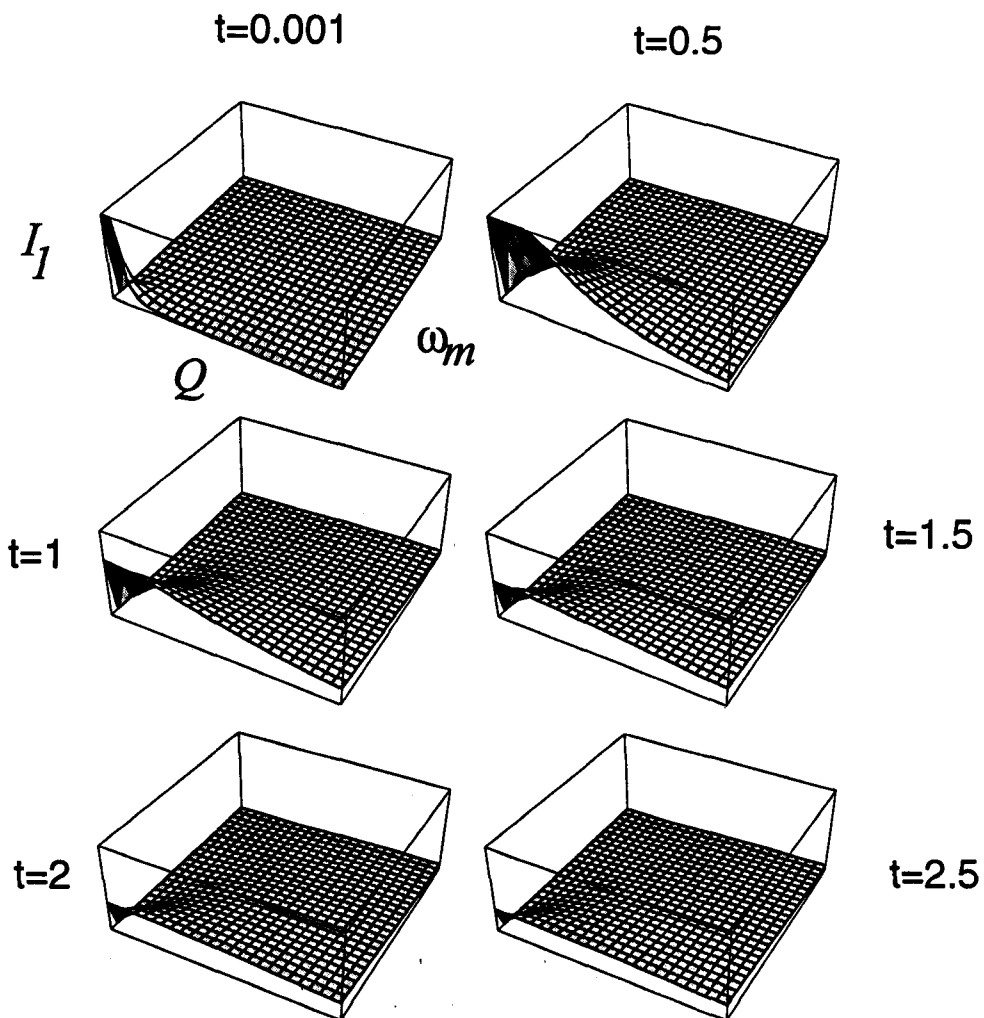
#### **4.3.1 Corrections quantiques au point critique champ moyen**

L'équation d'auto-cohérence (4.13) a été résolue numériquement en prenant en compte les deux régimes de commensurabilité prévus par les diagrammes du découplage auto-cohérent ci-dessus. Cependant, avant de présenter les résultats,

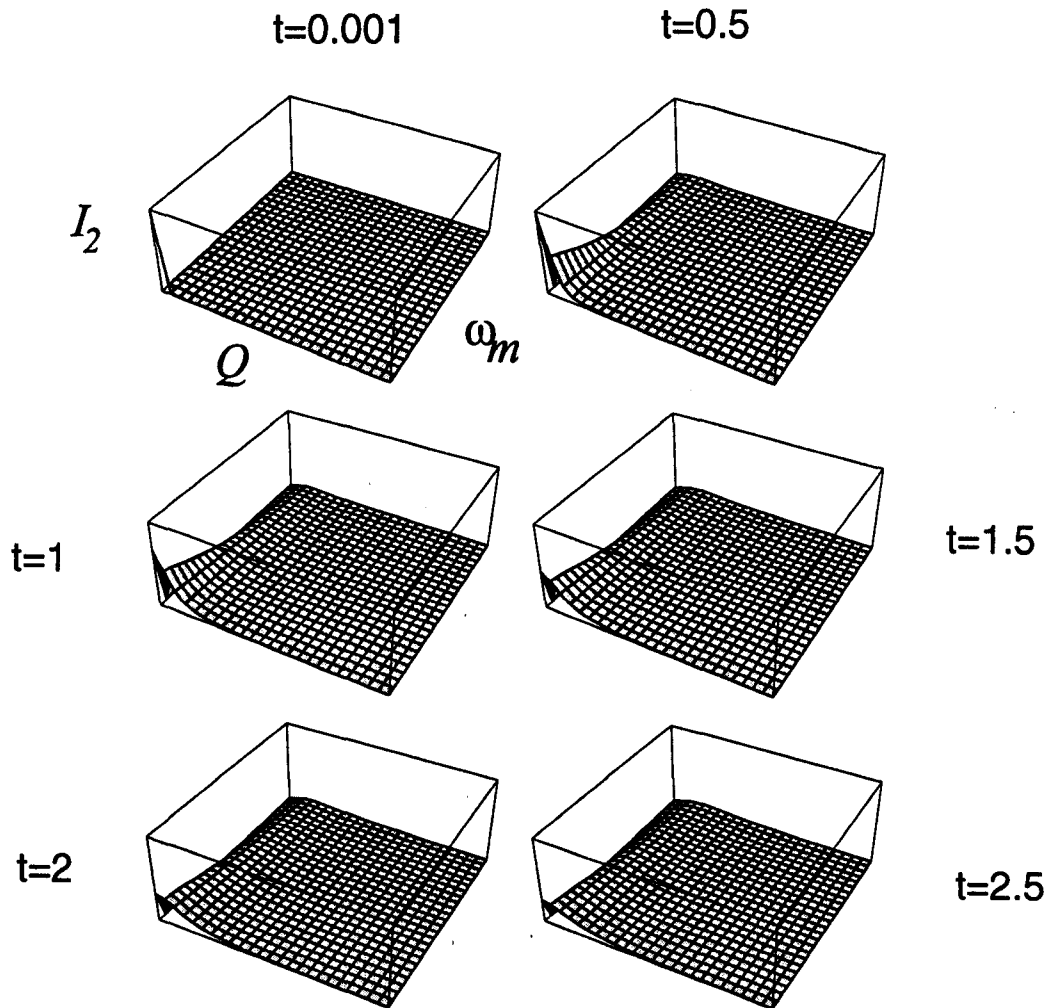


**Figure 38:** Le coefficient mode-mode  $I_1$  en fonction de  $Q$  et  $\omega_m$  pour  $E_F/T_P^0 = 100$ , à différentes températures. Les échelles selon les 3 axes sont identiques sur les 6 graphes.





**Figure 39:** Le coefficient mode-mode  $I_1$  en fonction de  $Q$  et  $\omega_m$  pour  $E_F/T_P^0 = 10$ , à différentes températures. Les échelles sont les mêmes que celles du premier de la série des 6 graphes à la figure 38.



**Figure 40:** Le coefficient mode-mode  $I_2$  en fonction de  $Q$  et  $\omega_m$  pour  $E_F/T_P^0 = 100$ , à différentes températures. Les échelles selon les 3 axes sont identiques sur les 6 graphes.

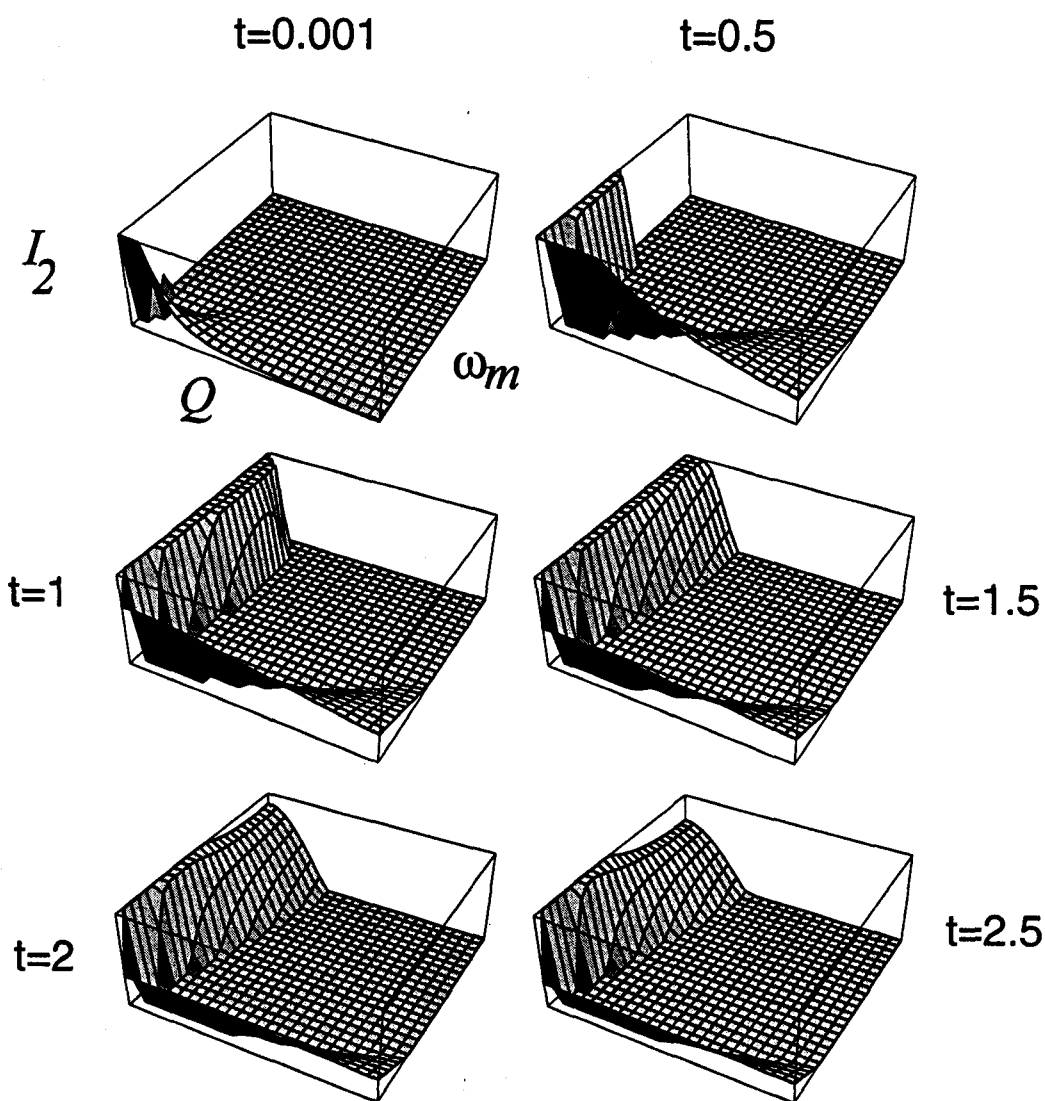
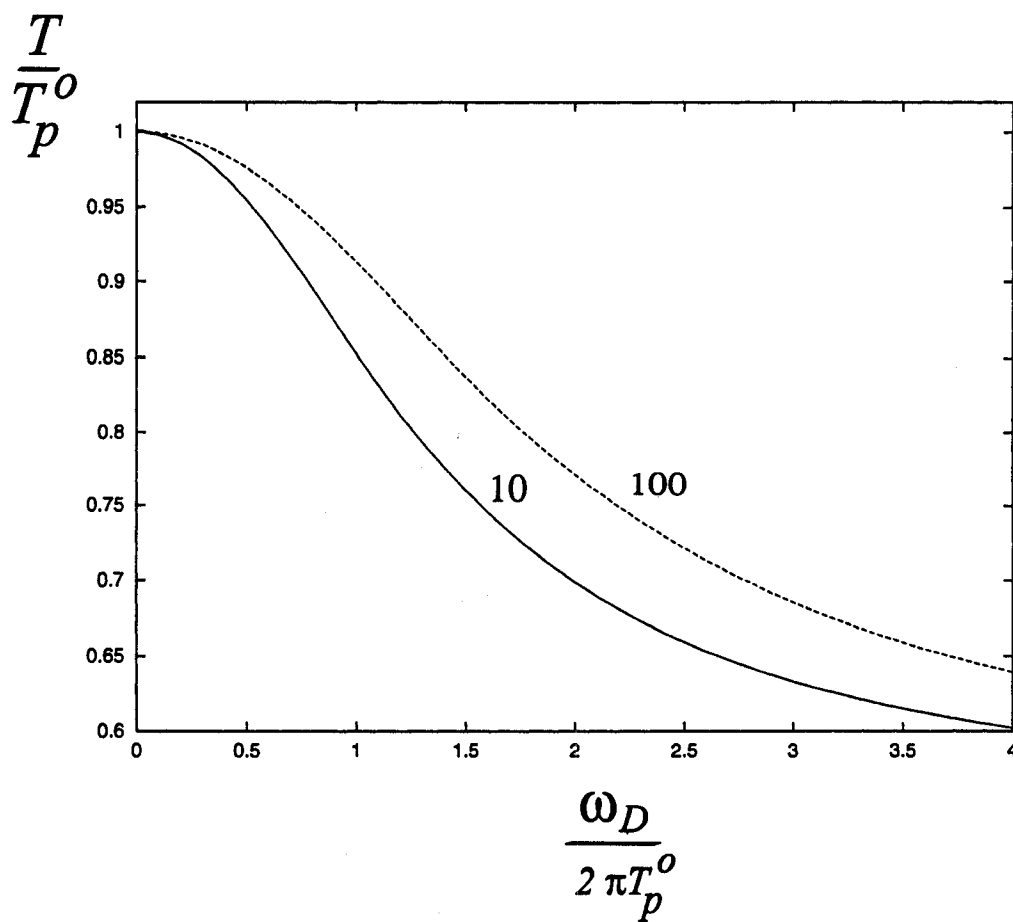


Figure 41: Le coefficient mode-mode  $I_2$  en fonction de  $Q$  et  $\omega_m$  pour  $E_F/T_P^0 = 10$ , à différentes températures. Les échelles sont les mêmes que celles du premier de la série des 6 graphes à la figure 40.

il nous paraît utile de fournir quelques détails algorithmiques. Nous nous concentrerons essentiellement sur le protocole d'extraction de la racine en  $\tilde{a}^*(T)$ . L'auto-cohérence telle que représentée en (4.13) étant une équation implicite, il est par conséquent difficile de prévoir une forme polynomiale qui fournirait notamment une idée et du nombre et des valeurs des racines réelles attendues. De ce fait, un algorithme auto-cohérent direct ne saurait permettre un contrôle de la variation d'une racine déterminée avec les deux paramètres fondamentaux du problème, comme nous l'avons d'ailleurs expérimenté au cours de nos simulations. L'algorithme qui s'avère approprié ici consiste en une construction préalable d'une fonction du coefficient quadratique par sommations sur les variables  $(Q, \omega_m)$ , suivi d'une extraction de la racine de cette fonction qui, simultanément, produit la température critique  $T_P$  comme un paramètre dépendant de  $\nu$  et ce, en imposant la condition  $\tilde{a}^*(T) = 0$  à  $T = T_P(\nu)$ .

Les courbes de la figure 42 illustrent le diagramme de phase  $\nu - t_p(\nu)$  [ $t_p(\nu) = T_P(\nu)/T_P^0$ ] dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_P^0 = 100$  et 10. Nous constatons que les corrections quantiques sont d'autant importantes que le rapport  $E_F/T_P^0$  est faible. Ce comportement, qui traduit simplement le fait que les corrections quantiques soient plus fortes en présence d'un fort couplage électron-phonon, est en très bon accord avec les prédictions de la théorie champ-moyen dynamique [8]. Il est cependant intéressant de noter qu'en dépit de la réduction de la température critique champ moyen, la transition de phase persiste ce qui se reflète par l'absence d'un crossover fini du régime classique au régime quantique. Ceci nous amène à conclure que dans le cas incommensurable et en couplage faible, la transition de phase n'est pas totalement supprimée par l'intégration des fluctuations quantiques. On peut comprendre cette persistance de l'ordre à courte portée par le fait que nous ne prenions uniquement en compte que les fluctuations de l'amplitude du paramètre d'ordre, alors qu'en réalité, pour un système incommensurable, le paramètre d'ordre devrait être complexe.

Examinons à présent le cas commensurable. Sur la figure 43, nous traçons le diagramme de phase  $\nu - t_p(\nu)$  pour quelques valeurs du rapport  $E_F/T_P^0$ . Nous remarquons qu'ici également, les corrections quantiques sont de plus en plus



**Figure 42:** courbes de variation de la température critique réduite  $T/T_p^0$  en fonction du paramètre quantique  $\nu = \omega_D/2\pi T_p^0$ , pour  $E_F/T_p^0 = 100$  (courbe la moins corrigée) et 10 (la plus corrigée): cas incommensurable.

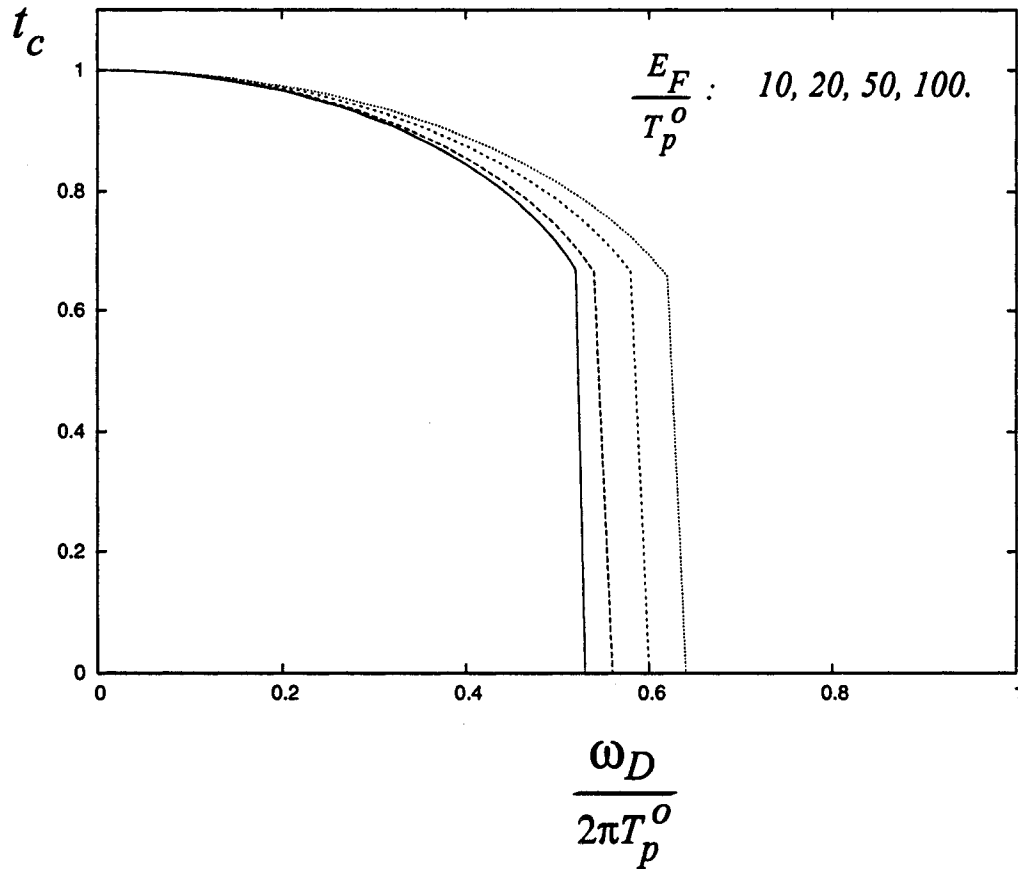
importantes à mesure que nous faisons croître la force du couplage entre les degrés de liberté électroniques et de phonons. Toutefois, à la différence du cas incommensurable, nous observons un crossover classique-quantique caractérisé par une valeur finie de  $\nu$  au delà de laquelle la température critique s'annule et ce pour toutes les valeurs du rapport  $E_F/T_P^0$  retenues.

### 4.3.2 Corrections quantiques à l'anomalie de Kohn

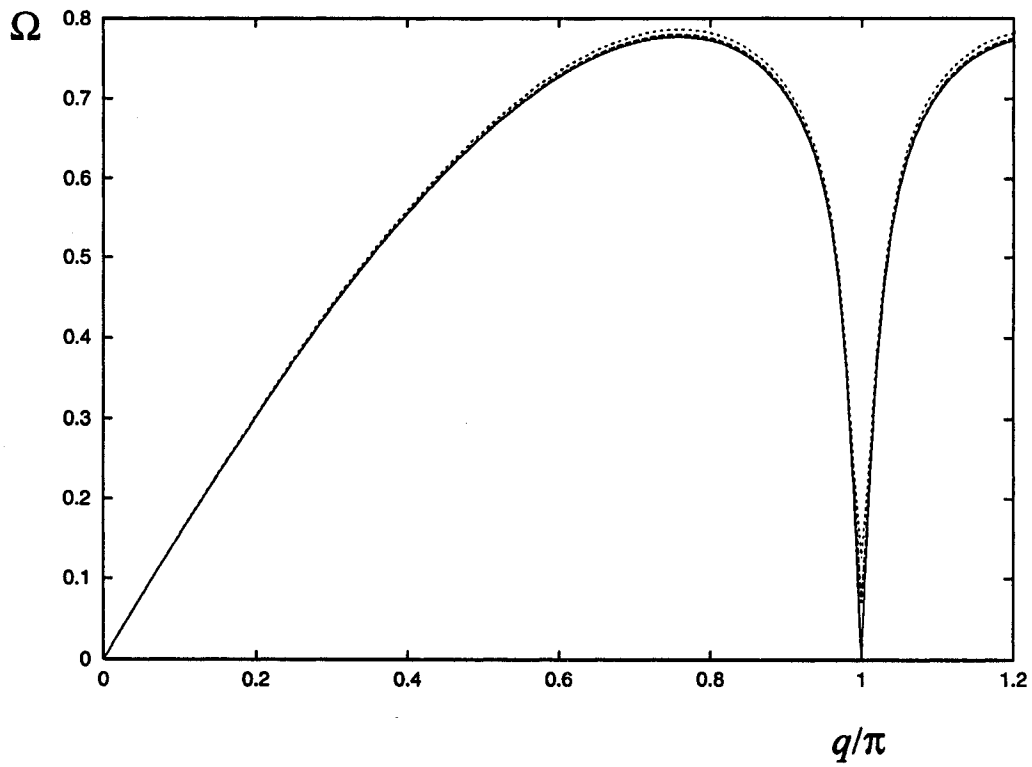
Réexaminons l'équation auto-cohérente (3.32) générant la relation de dispersion des phonons. En présence des fluctuations quantiques, la théorie auto-cohérente dynamique conduit à:

$$\Omega^2 - \omega_q^2 \left[ 1 + \frac{\tilde{g}_0^2}{\omega_D^2} \Sigma_{HF}(t, \tilde{a}^*, \nu) + \frac{\tilde{g}_0^2}{\omega_D^2} \bar{\chi}_o(Q + 2k_F, \Omega, T) \right] = 0,$$

Nous allons étudier les solutions en  $\Omega$  de cette équation à la température critique champ moyen renormalisée  $T_P$ . Compte tenu de la différence entre les diagrammes de phase des cas incommensurable et commensurable, les corrections à l'anomalie de Kohn ne seront pas identiques. Afin de nous en convaincre, considérons pour commencer le cas incommensurable, dont nous représentons les courbes de dispersion sur les figures 44 et 45 pour  $\nu = 0, 0.5, 1$  et  $E_F/T_P^0 = 100, 10$ . Ces courbes montrent que l'intensité du mode mou diminue à mesure que  $\nu$  croît, la réduction étant d'autant plus marquée que le rapport  $E_F/T_P^0$  est faible. Nous remarquons toutefois que l'anomalie structurale persiste à des valeurs relativement grandes de  $\nu$  ainsi que du couplage électron-phonon. Par ailleurs, les courbes équivalentes au cas incommensurable, que nous représentons sur les figures 46 et 47, indiquent une correction plus importante de l'anomalie de Kohn à des valeurs finies et relativement faibles de  $\nu$  ( $\nu \geq 0.6$ ), à condition toutefois que le couplage électron-phonon soit relativement fort.

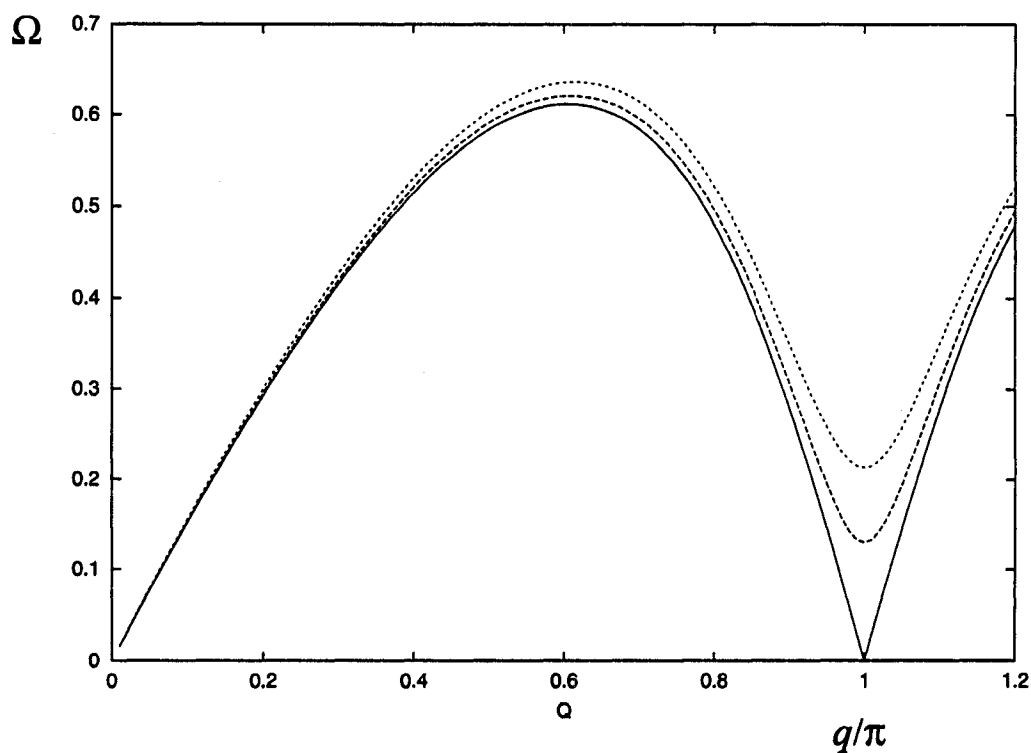


**Figure 43:** courbes de variation de la température critique réduite  $T/T_p^0$  en fonction du paramètre quantique  $\nu = \omega_D/2\pi T_p^0$ , pour différentes valeurs du rapport  $E_F/T_p^0$ : cas commensurable

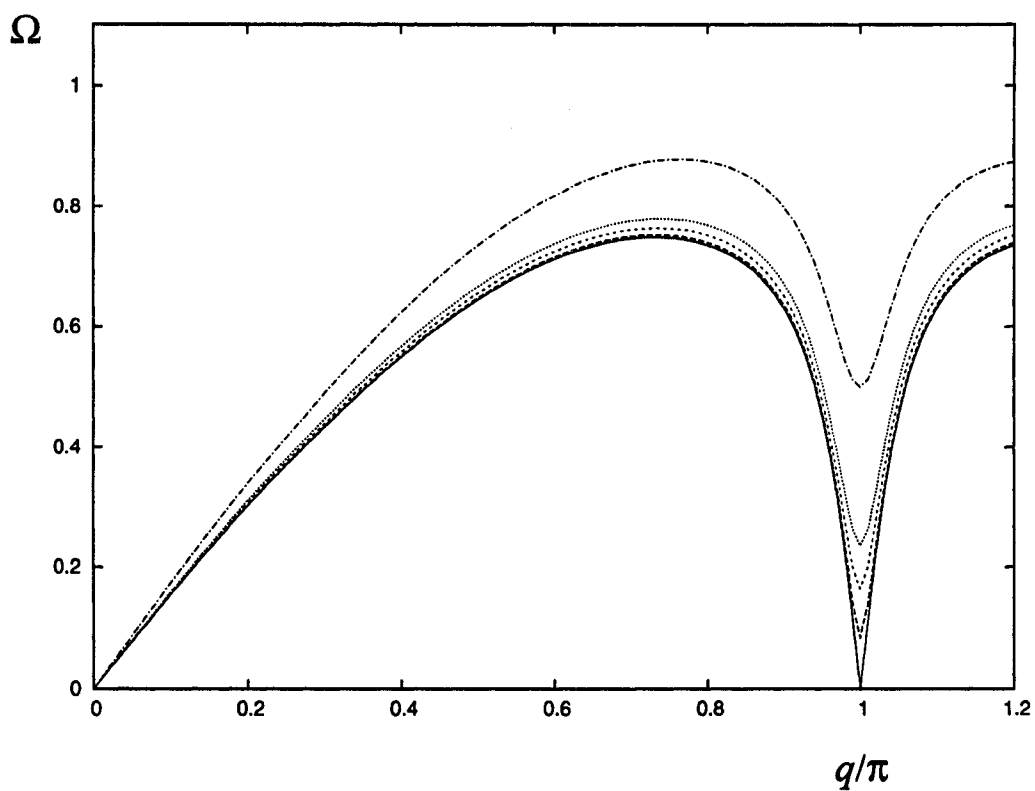


**Figure 44:** Courbes de dispersion des phonons, montrant une suppression de l'anomalie de Kohn par les fluctuations quantiques à  $T = T_P^0$ : cas incommensurable avec  $E_F/T_P^0 = 100$  et  $\nu = 0, 0.5, 1$ .

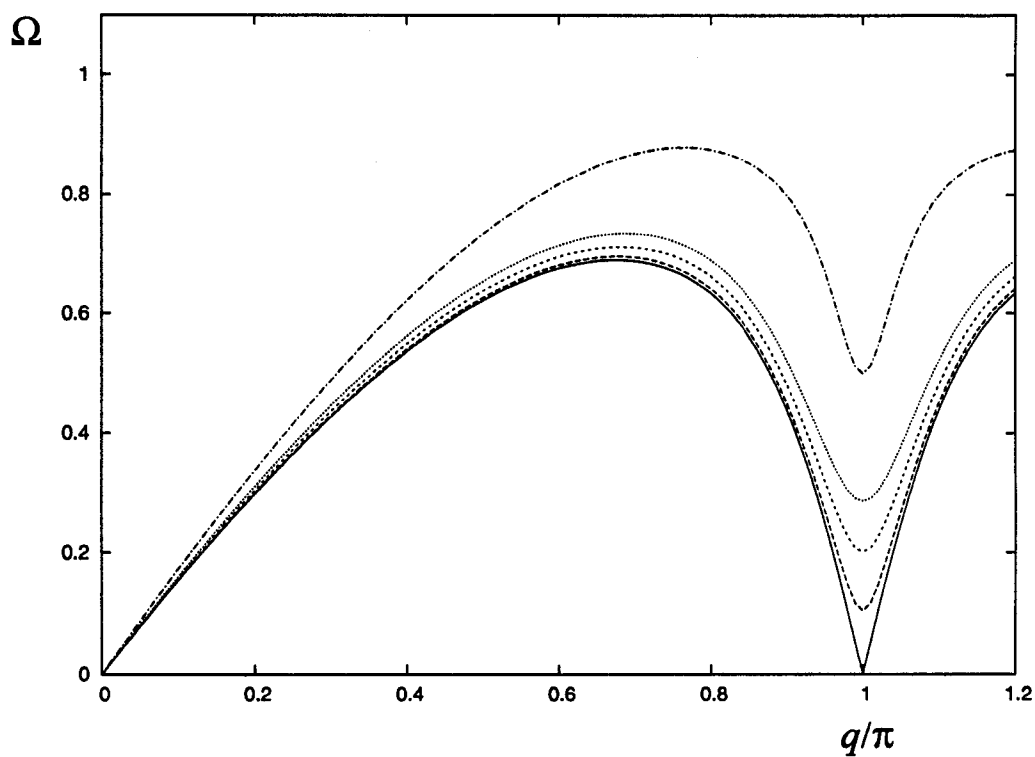




**Figure 45:** Courbes de dispersion des phonons, montrant une suppression de l'anomalie de Kohn par les fluctuations quantiques à  $T = T_P^0$ : cas incommensurable avec  $E_F/T_P^0 = 10$  et  $\nu = 0, 0.5, 1$ .



**Figure 46:** Courbes de dispersion des phonons, montrant une suppression de l'anomalie de Kohn par les fluctuations quantiques à  $T = T_P^0$ : cas commensurable avec  $E_F/T_P^0 = 50$  et  $\nu = 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.58$ .



**Figure 47:** Courbes de dispersion des phonons, montrant une suppression de l'anomalie de Kohn par les fluctuations quantiques à  $T = T_P^0$ : cas commensurable avec  $E_F/T_P^0 = 20$  et  $\nu = 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.55$ .

## 4.4 Thermodynamique et réponses spectrales électroniques autour de la transition de Peierls

### 4.4.1 Corrections quantiques à la thermodynamique

Au chapitre deux, nous avons exposé les théories de la matrice de transfert numérique et du gap fluctuant. Sur la base de ces deux théories, nous avons exploré respectivement la thermodynamique classique et les propriétés spectrales du système électronique au voisinage de la transition structurale en régime adiabatique. Dans ce qui suit, nous examinerons les effets des fluctuations quantiques sur les paramètres caractéristiques de la transition structurale considérés dans cette précédente partie. Pour ce qui est de la thermodynamique, il est apparu que la longueur de corrélation représentait le paramètre le plus pertinent à cause de sa divergence à la transition. Nous nous intéresserons principalement aux corrections quantiques sur la longueur de corrélation car sa divergence indique une transition de phase.

Commençant par le cas commensurable, les figures 48 et 49 montrent les variations en température de l'inverse de la longueur de corrélation pour  $\nu = 0, 0.5, 1$  et  $E_F/T_P^0 = 100, 10$ . À première vue, les courbes corrigées par les fluctuations quantiques se démarquent nettement du comportement classique par une réduction substantielle de la température critique gaussienne qui, à présent, est renormalisée à la fois par la matrice de transfert numérique et les fluctuations quantiques. Il est particulièrement remarquable que pour des valeurs de  $\nu$  approchant 1.0 et pour  $E_F/T_P^0 = 10$ , la loi gaussienne renormalisée tende à dominer la variation de la longueur de corrélation sur presque toutes les échelles de températures. Pour nous en convaincre, suivons la variation du critère de Landau en fonction de l'échelle des corrections quantiques  $\nu$ . Dans ce but, nous linéarisons le coefficient quadratique renormalisé  $\tilde{a}^*(t)$  autour de la température critique également renormalisée  $T_P(\nu)$ , et définissons ensuite le critère de Ginzburg  $\Delta t(\nu)$  comme l'écart à cette nouvelle température critique. En suivant les mêmes étapes qu'au chapitre deux, nous obtenons:

$$\Delta t_\nu = \frac{\Delta t_0}{\tilde{a}_\nu}, \quad (4.16)$$

$$\Delta t_o = 2 \left( \frac{2b T_P^o}{a_o^2 \xi_o} \right)^{2/3}, \quad \tilde{a}_\nu = \frac{\partial \tilde{a}^*}{\partial T} \Big|_{T=T_P(\nu)}. \quad (4.17)$$

Sur la figure 50, nous représentons la quantité  $\frac{\Delta t_\nu}{\Delta t_o}$  en fonction de  $\nu$  pour les deux principales valeurs du rapport  $E_F/T_P^o$ . Ces courbes prédisent en effet des corrections quantiques particulièrement fortes dans les intervalles  $\nu \sim 1$  pour  $E_F/T_P^o = 10$  et  $\nu \sim 2$  pour  $E_F/T_P^o = 100$ .

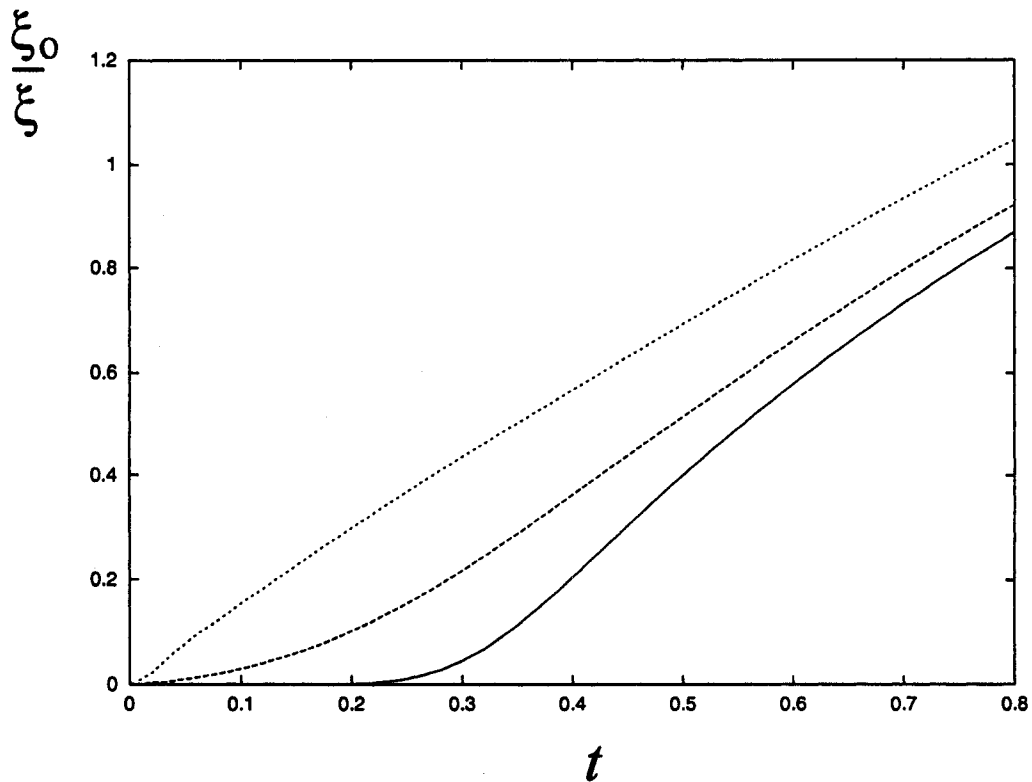
En ce qui concerne le cas incommensurable, sur les figures 51 et 52, nous représentons l'inverse de la longueur de corrélation pour  $E_F/T_P^o = 50$  et 20, avec  $\nu = 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.58$ . Ces courbes suggèrent des corrections quantiques plus fortes des paramètres thermodynamiques, si fortes que la loi gaussienne renormalisée devient essentiellement exacte à des valeurs de  $\nu$  inférieures à un.

#### 4.4.2 Corrections quantiques aux propriétés spectrales électroniques

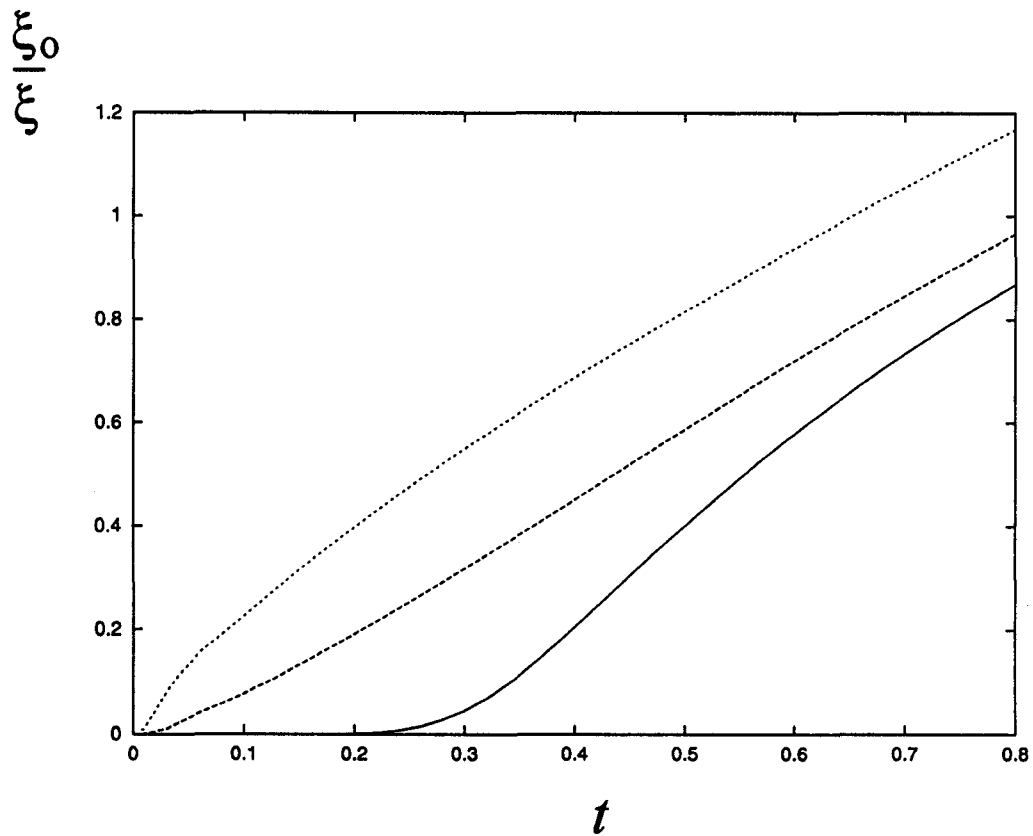
L'étude des propriétés électroniques en régime classique a révélé que l'instabilité structurale avait des répercussions à la fois directes et importantes sur les paramètres spectraux à un électron du système électron-phonon. La surface de Fermi porte la marque la plus évidente de ces répercussions qui, sur le plan théorique, se traduit par le développement d'un pôle de quasi-particule au vecteur d'onde de Fermi dans le poids spectral électronique. Nous avons vu que ce pôle de quasi-particule affectait la densité d'états, conférant au système des propriétés isolantes en raison du pseudogap l'accompagnant. Il s'avère donc également intéressant de voir comment ces propriétés spectrales vont être influencées par les fluctuations quantiques du réseau dans le cadre de la théorie auto-cohérent dynamique.

Les deux paramètres spectraux ont été simulés en utilisant les résultats de la matrice de transfert numérique pour la longueur de corrélation et la fluctuation quadratique du paramètre d'ordre classique, mais renormalisées par les fluctuations quantiques. Pour commencer, rappelons leurs expressions analytiques telles que établies au chapitre 3:

$$A_+(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_+^{ret}(k, \omega) \quad (4.18)$$



**Figure 48:** Courbes de variation en température de l'inverse de la longueur de corrélation pour  $\nu = 0, 0.5, 1$  dans le cas incommensurable, avec  $E_F/T_P^0 = 100$ .



**Figure 49:** Courbes de variation en température de l'inverse de la longueur de corrélation pour  $\nu = 0, 0.5, 1$  dans le cas incommensurable, avec  $E_F/T_P^0 = 10$ .

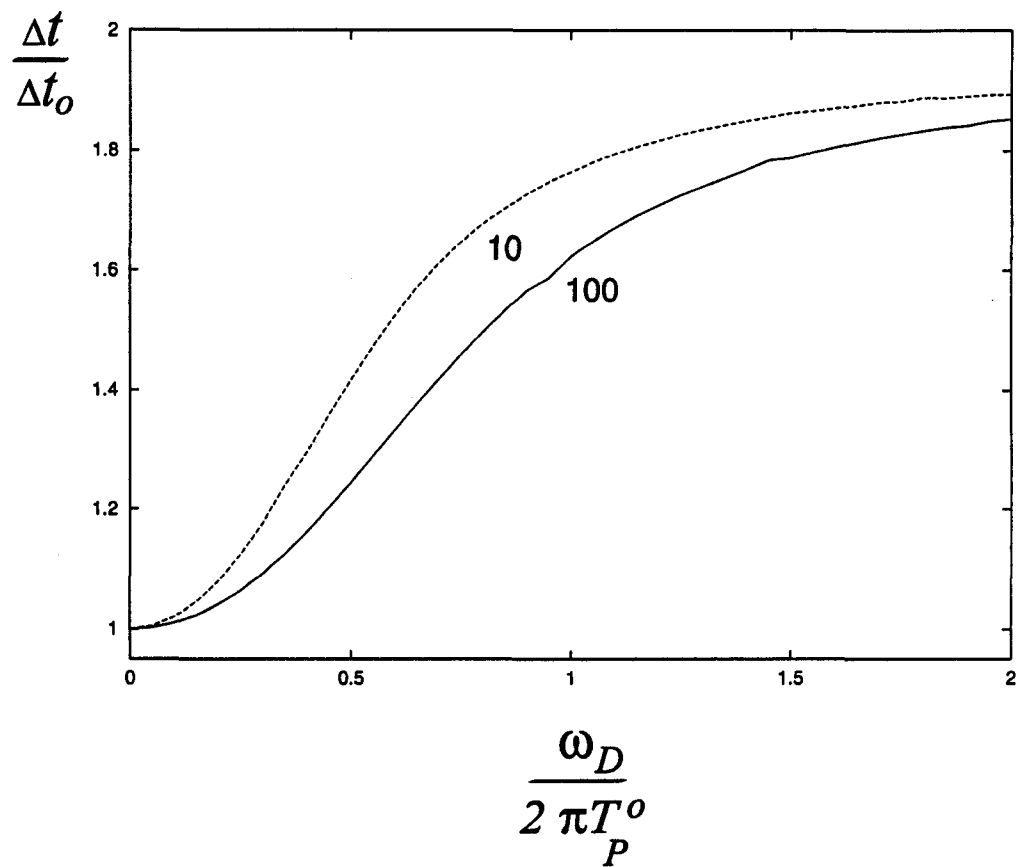
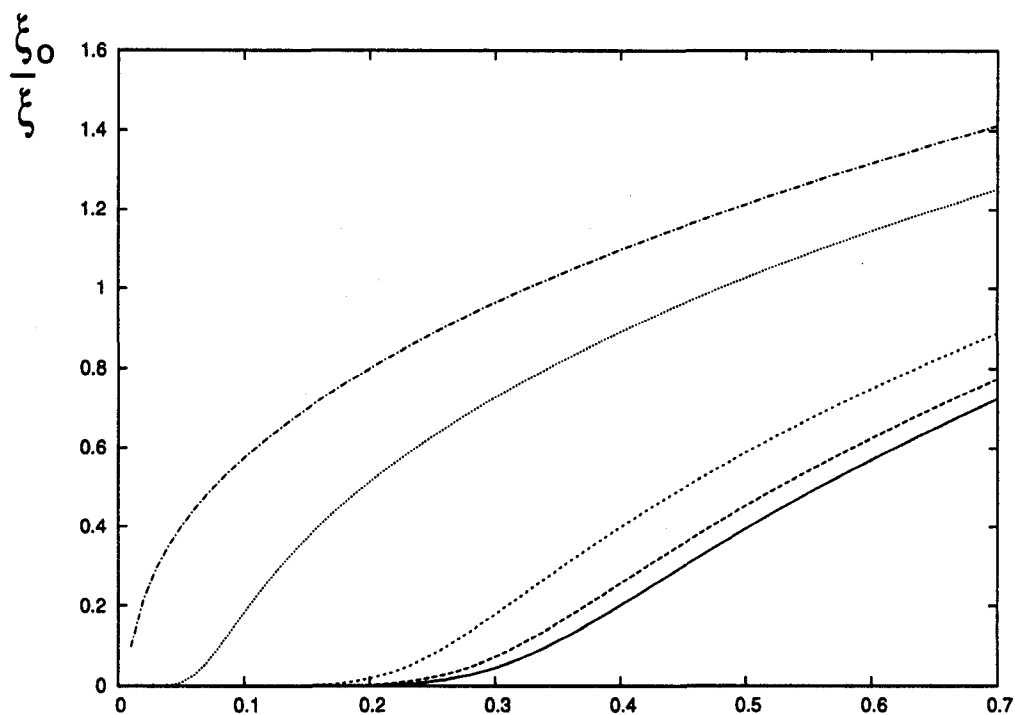
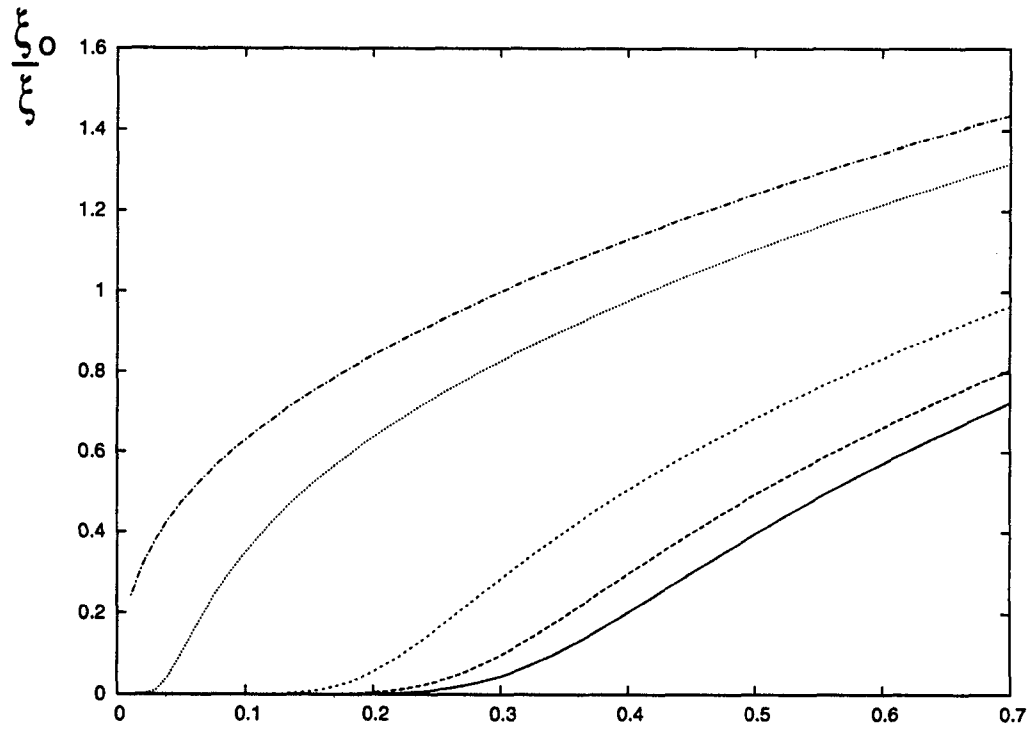


Figure 50: Variation du critère de Ginzburg en fonction de  $\nu$  pour  $E_F/T_P^0 = 10$  et 100.





**Figure 51:** Courbes de variation en température de l'inverse de la longueur de corrélation pour  $\nu = 0, 0.3, 0.4, 0.58$ , dans le cas commensurable avec  $E_F/T_P^0 = 50$ .



**Figure 52:** Courbes de variation en température de l'inverse de la longueur de corrélation pour  $\nu = 0, 0.3, 0.4, 0.58$ , dans le cas commensurable avec  $E_F/T_P^0 = 20$ .

$$G_p^{ret}(k, \omega) = \frac{1}{T_P^0} \frac{\Omega + \epsilon_p(k)/T_P^0 + i\pi\nu_F\xi^{-1}(T)}{\Omega^2 - (\epsilon_p(k)/T_P^0)^2 - 2\langle|\psi|^2\rangle + i\pi(\Omega - \epsilon_p(k)/T_P^0)\nu_F\xi^{-1}}, \quad (4.19)$$

$$\langle|\psi|^2\rangle = \frac{\langle|\varphi|^2\rangle}{T_P^0}.$$

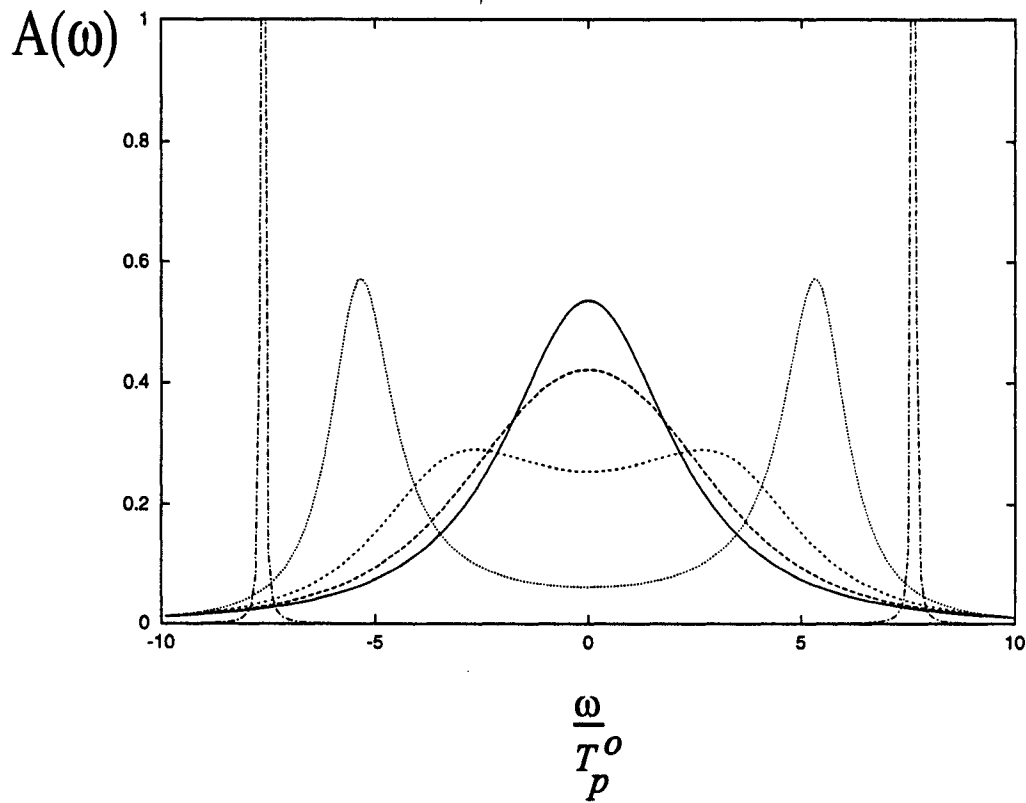
$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dk A_+(k, \omega). \quad (4.20)$$

où  $\xi$  et  $\langle|\varphi|^2\rangle$  représentent la longueur de corrélation et le facteur de structure, respectivement. Dans ce qui suit, nous examinerons les effets quantiques sur ces deux paramètres spectraux en envisageant divers régimes des valeurs des deux paramètres caractéristiques régissant les fluctuations quantiques du système, c'est-à-dire  $\nu$  et  $E_F/T_P^0$ .

#### 4.4.21 Poids spectral électronique

Le poids spectral du système électronique dans l'approximation purement classique a été étudié au chapitre trois. Nous reprenons sur la figure 53, les courbes de  $A(k_F, \omega)$  dans cette approximation pour quelques valeurs de la température réduite  $t$ . Lorsque  $\nu \neq 0$  et dans le cas incommensurable, les courbes évoluent selon les figures 54, 55, 56 et 57. Les deux premières de ces quatre figures correspondent à  $E_F/T_P^0 = 100$  et les deux figures qui suivent à  $E_F/T_P^0 = 10$ . Dans chacun de ces deux cas, nous avons considéré deux valeurs du paramètre quantique  $\nu$  qui sont 0.5 et 1. L'ensemble de ces figures démontre clairement que les fluctuations quantiques réduisent nettement l'effet du pseudogap sur les paramètres spectraux électroniques. Nous remarquons en particulier que les corrections quantiques sont d'autant importantes que  $E_F/T_P^0$  est petit, en accord avec la croissance de la force du couplage entre les degrés de liberté électroniques et de réseau.

Une meilleure appréciation des corrections quantiques sur l'effet du pseudogap est obtenue en observant l'évolution du poids spectral électronique à basse température. Nous avons donc repris les courbes de  $A(k_F, \omega)$  à la température réduite  $t = 0.2$  que nous présentons sur la figure 58 pour  $E_F/T_P^0 = 100$ , et sur la figure 59 pour  $E_F/T_P^0 = 10$ . Chacune de ces deux figures contient trois courbes correspondant aux valeurs  $\nu = 0, 0.5$  et 1 suivant l'ordre de la réduction du poids des quasi-particules.



**Figure 53:** Courbes du poids spectral électronique en régime classique aux températures  $T/T_P^0 = 1, 0.8, 0.6, 0.4$  et  $0.2$ . Les deux pics de quasi-particules apparaissent à basse température et caractérisent l'effet du pseudogap.

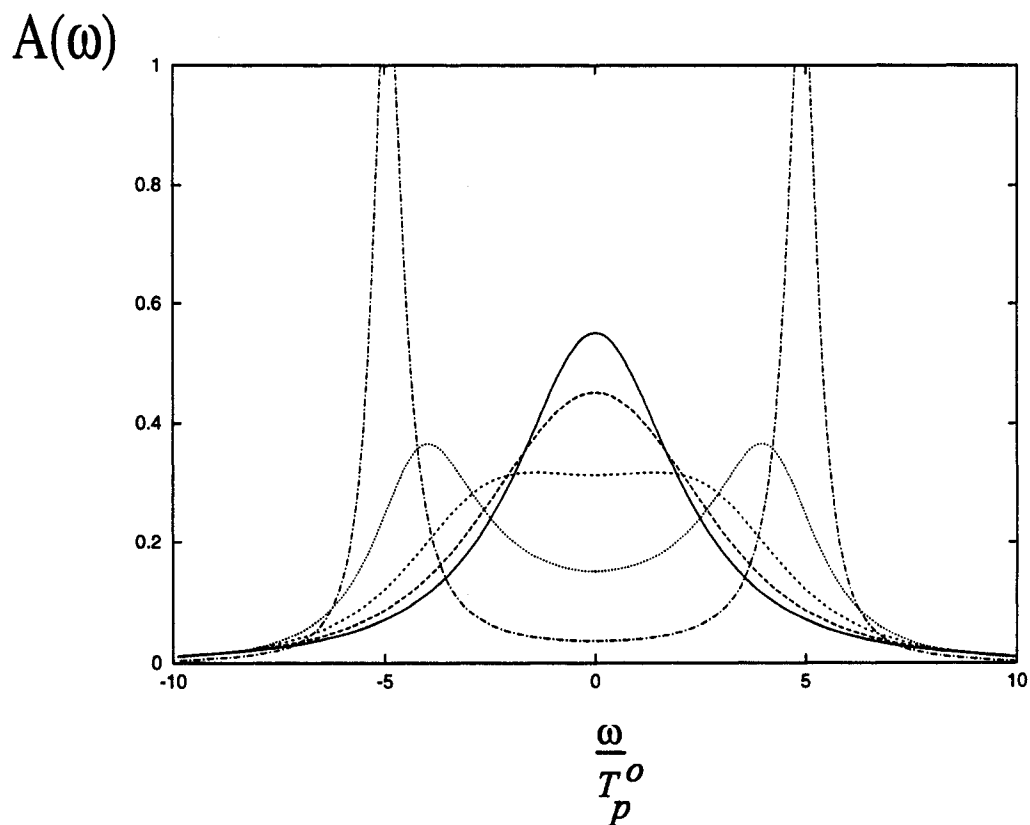
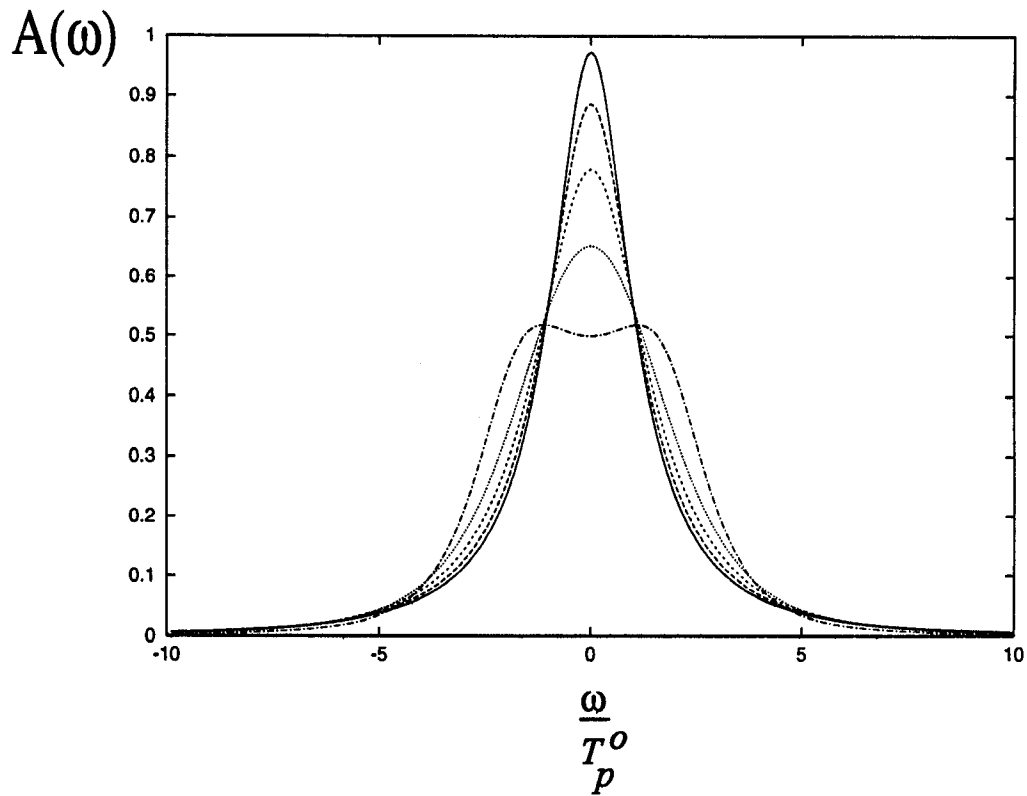
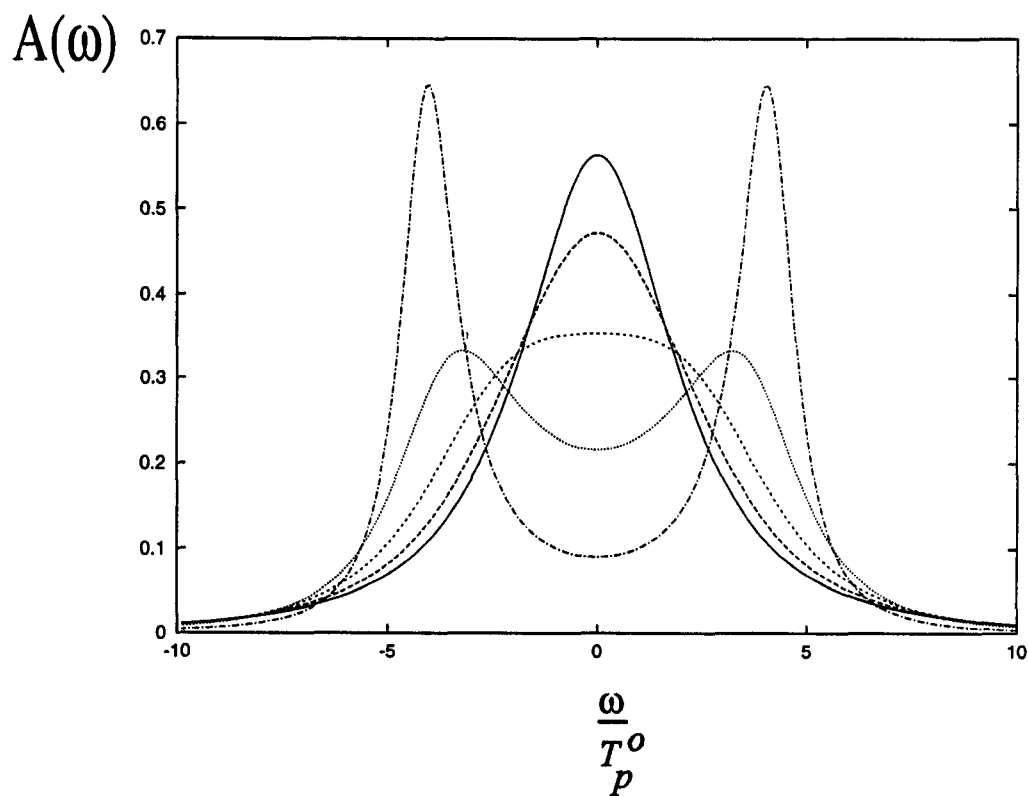


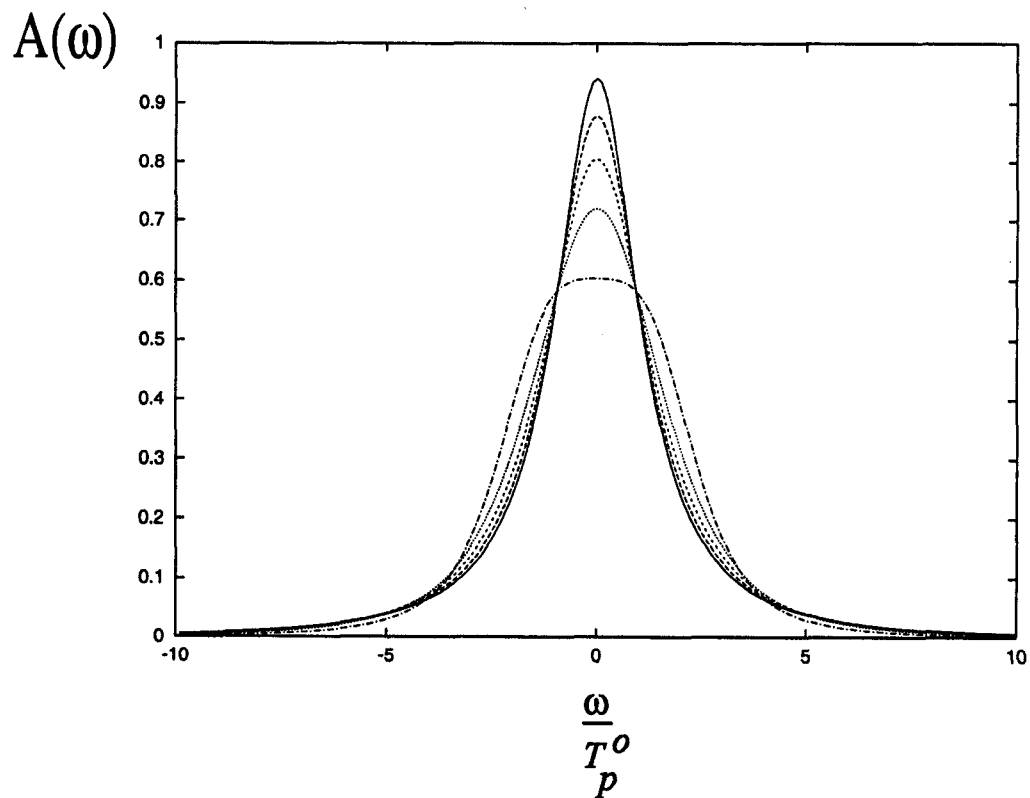
Figure 54: Courbes du poids spectral électronique dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_P^0 = 100$  et  $\nu = 0.5$ .



**Figure 55:** Courbes du poids spectral électronique dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_P^0 = 100$  et  $\nu = 1$ .

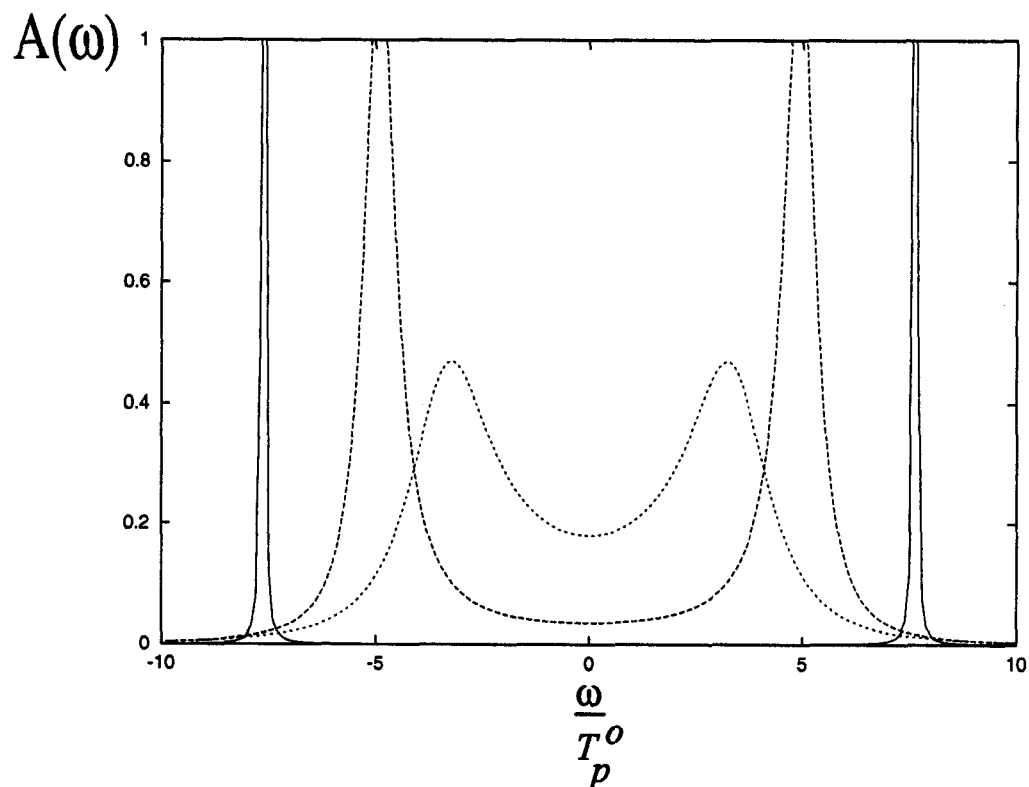


**Figure 56:** Courbes du poids spectral électronique dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_P^0 = 10$  et  $\nu = 0.5$ .

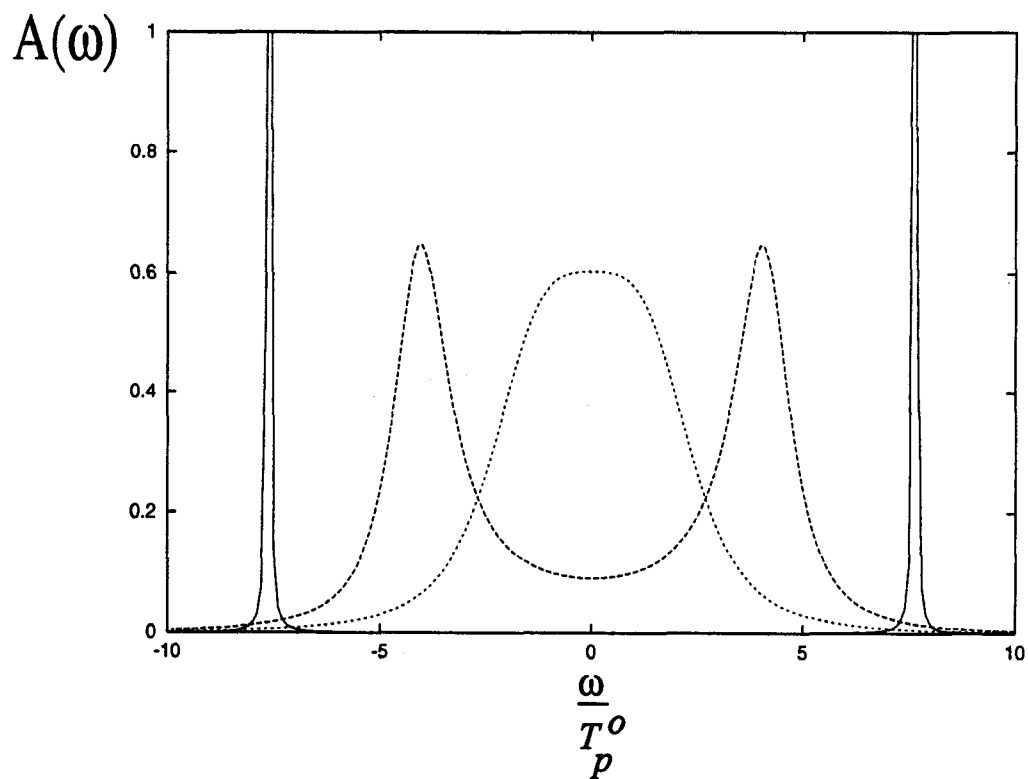


**Figure 57:** Courbes du poids spectral électronique dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_P^0 = 10$  et  $\nu = 1$ .





**Figure 58:** Courbes du poids spectral électronique dans le cas incommensurable à  $T/T_p^0 = 0.2$ , pour  $E_F/T_p^0 = 100$ . Le résultat classique ( $\nu = 0$ ) se distingue clairement par les pics les plus prononcés, tandis que les deux autres courbes correspondent à  $\nu = 0.5$  et 1.



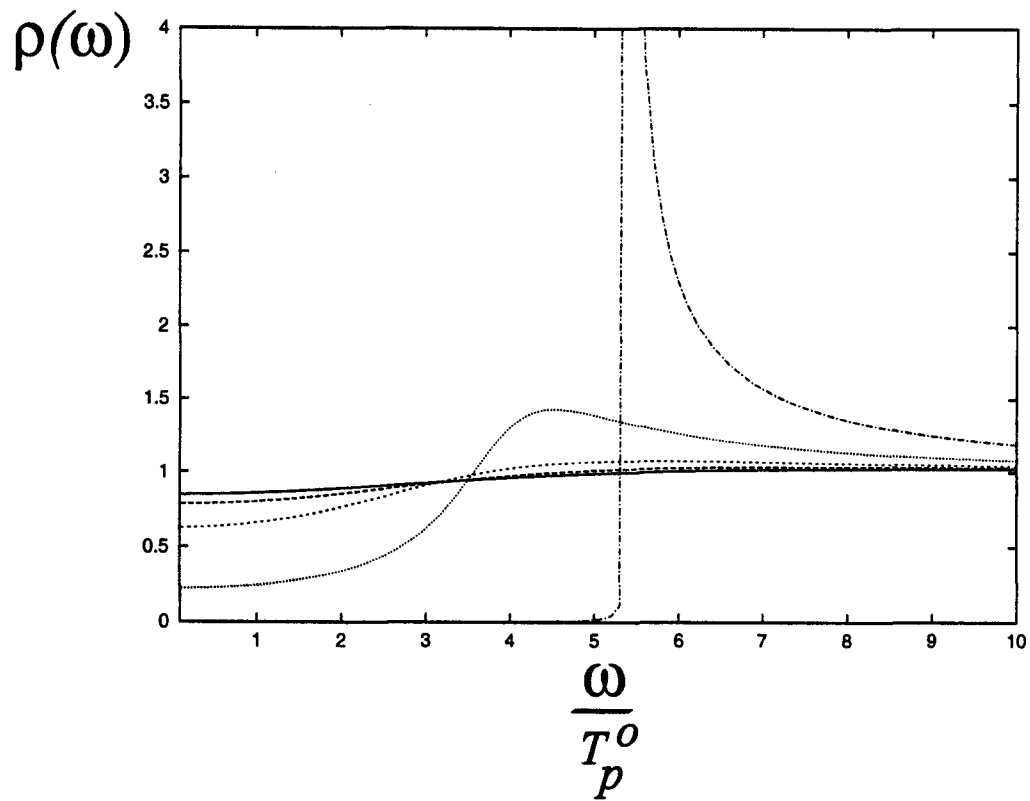
**Figure 59:** Courbes du poids spectral électronique dans le cas incommensurable à  $T/T_P^0 = 0.2$ , pour  $E_F/T_P^0 = 10$ . Le paramètre quantique  $\nu$  garde les mêmes valeurs que dans cette précédente figure.

#### 4.4.22 Densité d'états électroniques

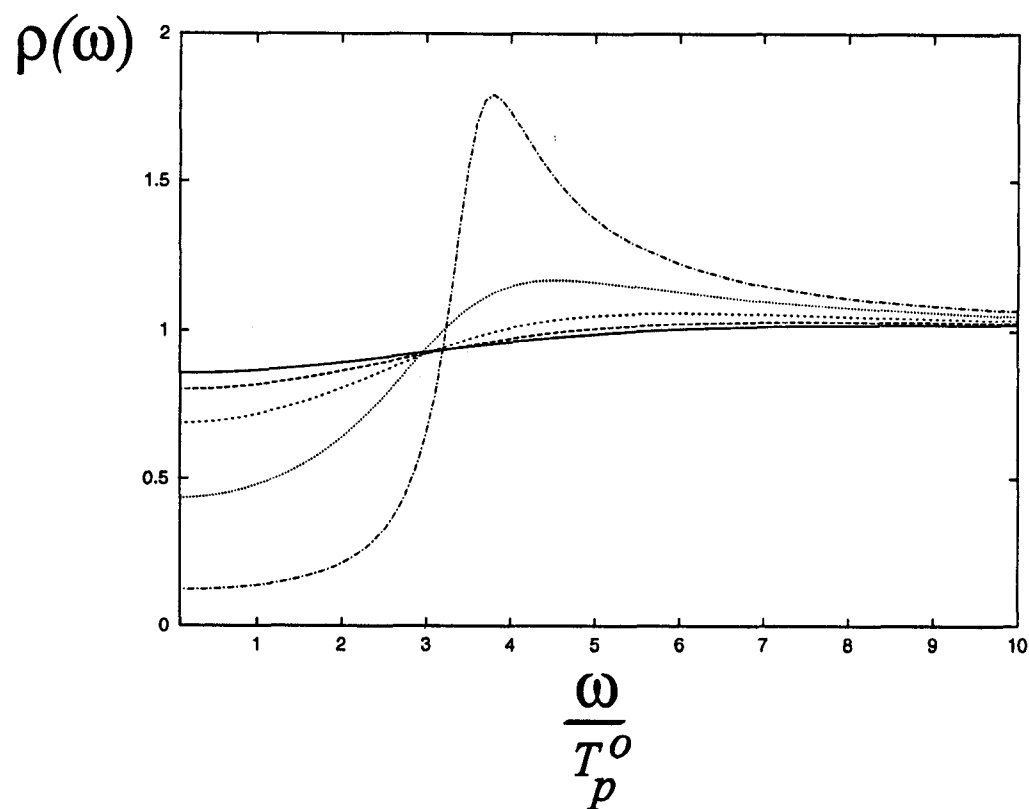
En nous servant de la relation (4.20), nous avons également simulé la densité d'états électronique avec les mêmes considérations adoptées dans l'analyse du poids spectral. Pour commencer, nous reprenons à la figure 60 les courbes classiques de la densité d'états à des températures réduites  $T/T_P^0 = 1, 0.8, 0.6, 0.4$  et  $0.2$ . Par ailleurs, les figures 61, 62, 63 et 64 montrent les mêmes courbes pour  $E_F/T_P^0 = 100$  (figures 61 et 62) et  $10$  (figures 63 et 64), en gardant les mêmes valeurs de  $\nu$  considérées dans l'étude du poids spectral. Enfin, les figures 65 et 66 illustrent la densité d'états électroniques à  $E_F/T_P^0 = 100$  et  $10$  pour  $\nu = 0, 0.5$  et  $1$ .

Dans le cas commensurable, nous nous attendons à ce que l'effet du pseudogap sur les paramètres spectraux soit réduit de façon considérable, comparativement au cas à l'incommensurabilité. En guise d'illustration, nous traçons sur les figures 67 et 68 des courbes du poids spectral et de la densité d'états électroniques pour quelques valeurs de  $\nu$  et pour  $E_F/T_P^0 = 20$ .

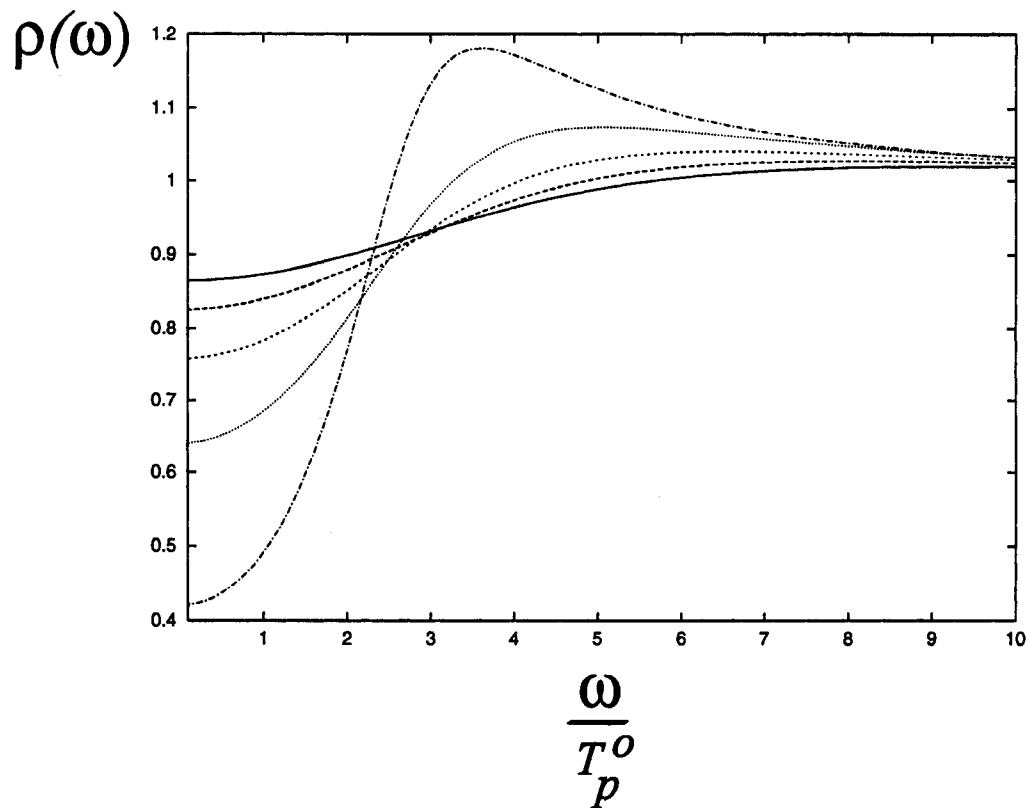
Comme nous avons pu constater, les fluctuations quantiques réduisent considérablement l'effet de pseudogap sur les propriétés électroniques du système de Peierls. Nous avons vu que ces corrections étaient particulièrement importantes dans le cas commensurable, et en général notoire dans les deux cas de commensurabilité lorsque le couplage électron-phonon était relativement fort. Il demeure cependant qu'un véritable régime de couplage fort ne peut être envisagé dans le contexte présent, ce en raison des limitations du modèle de départ à savoir celui du système électronique libre. La relation BCS donnant la température critique de Peierls constitue une des conséquences les plus marquantes de cette considération. À cause de cette contrainte, le couplage effectif électron-phonon  $\tilde{g}_0$  sera confiné dans un intervalle de valeurs bien défini. Toutefois, cette limitation est propre au modèle et n'affecte aucunement la validité, voire le caractère général de la théorie auto-cohérente dynamique des fluctuations quantiques développée dans ce chapitre, et que nous étendrons au prochain chapitre à un modèle d'électrons fortement corrélés supposé décrire la transition de spin-Peierls.



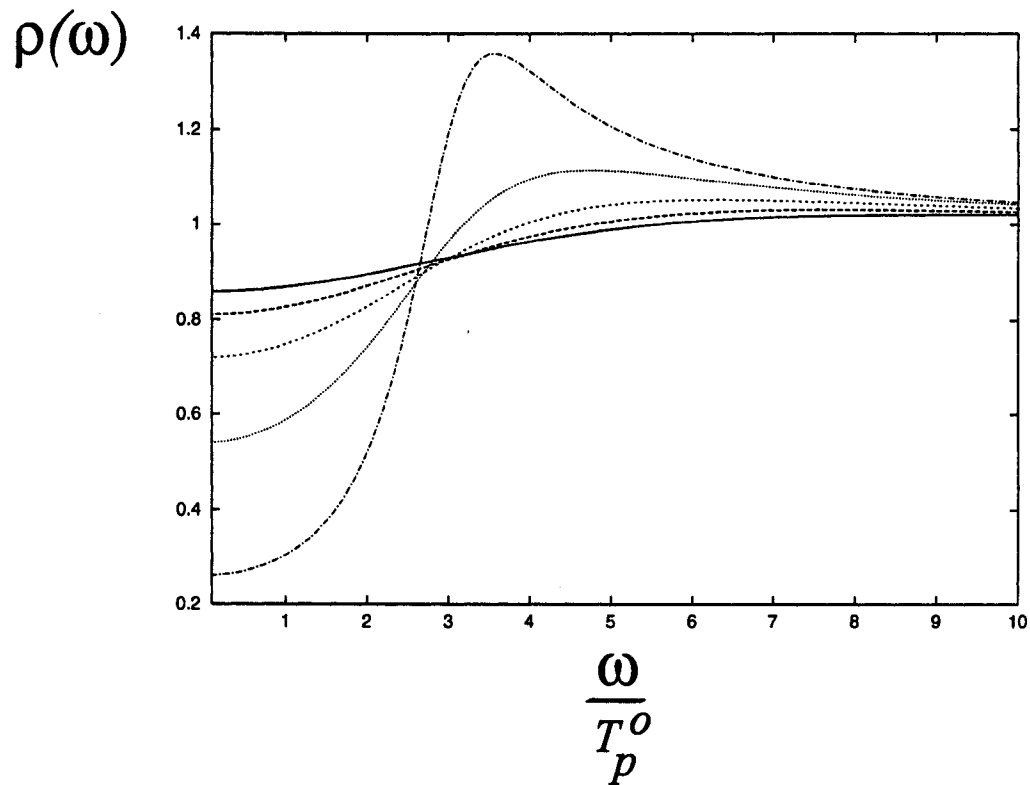
**Figure 60:** Courbes de la densité d'états électroniques en régime classique aux températures  $T/T_p^0 = 1, 0.8, 0.6, 0.4$  et  $0.2$ . Les deux pics de quasi-particules apparaissent à basse température et caractérisent l'effet du pseudogap.



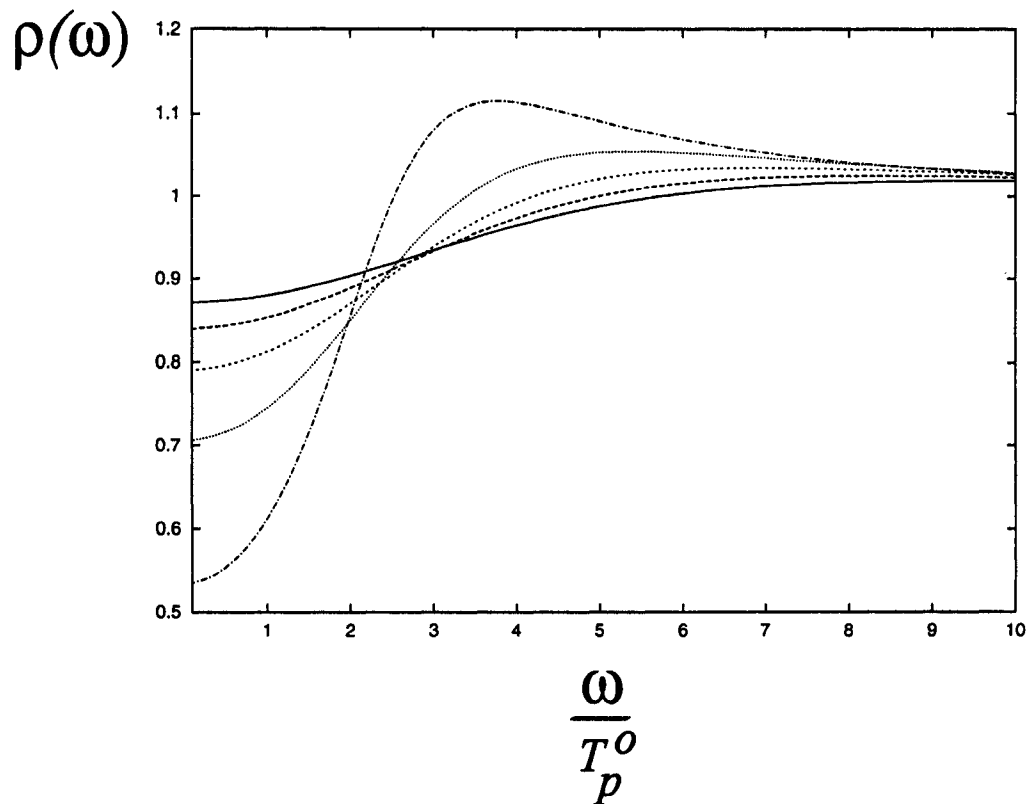
**Figure 61:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_p^0 = 100$  et  $\nu = 0.5$ .



**Figure 62:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_p^0 = 100$  et  $\nu = 1$ .

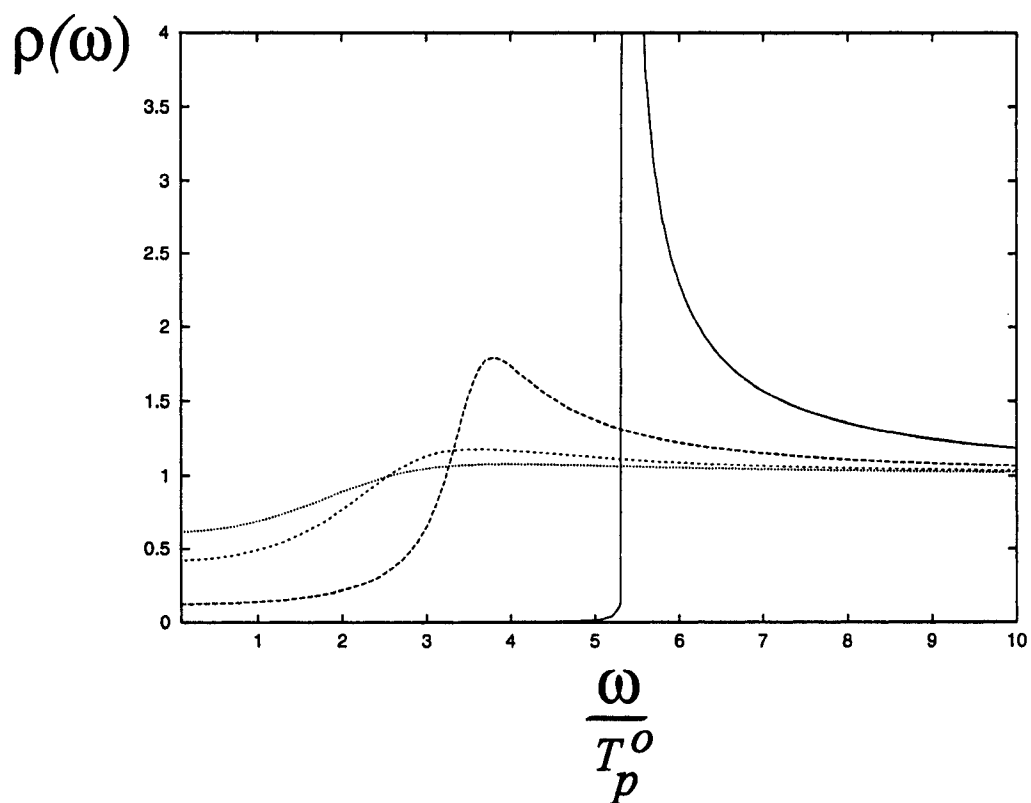


**Figure 63:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_P^0 = 10$  et  $\nu = 0.5$ .

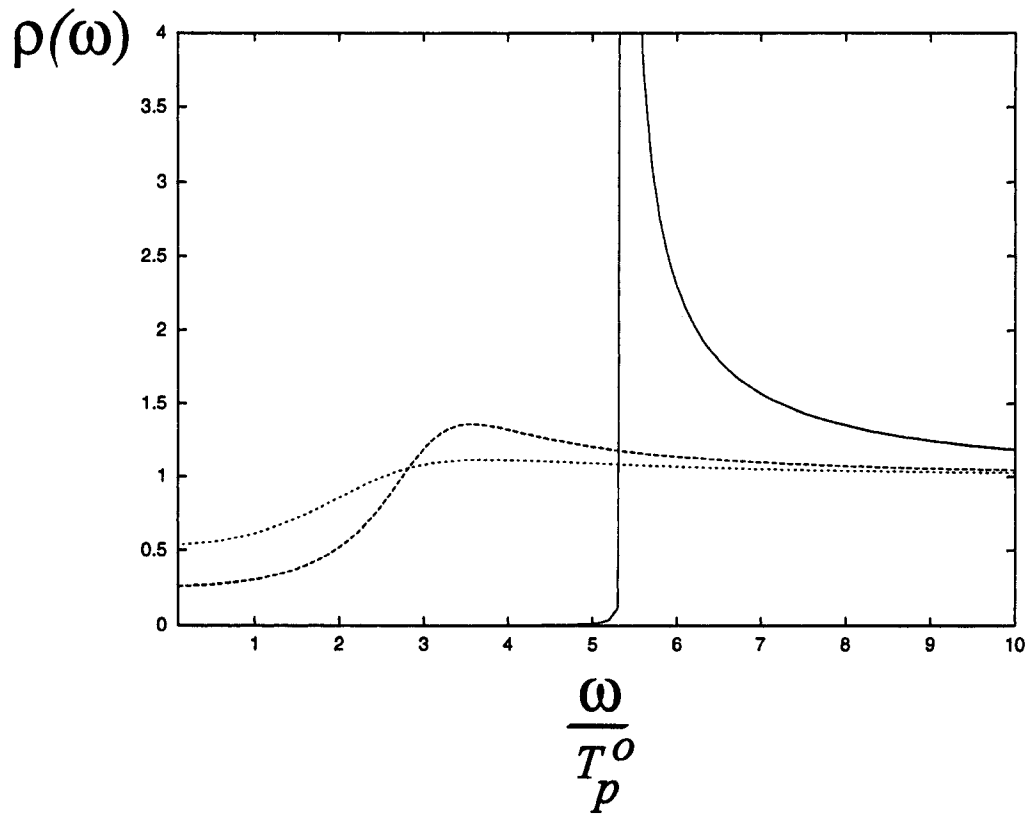


**Figure 64:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas incommensurable, pour  $E_F/T_p^0 = 10$  et  $\nu = 1$ .

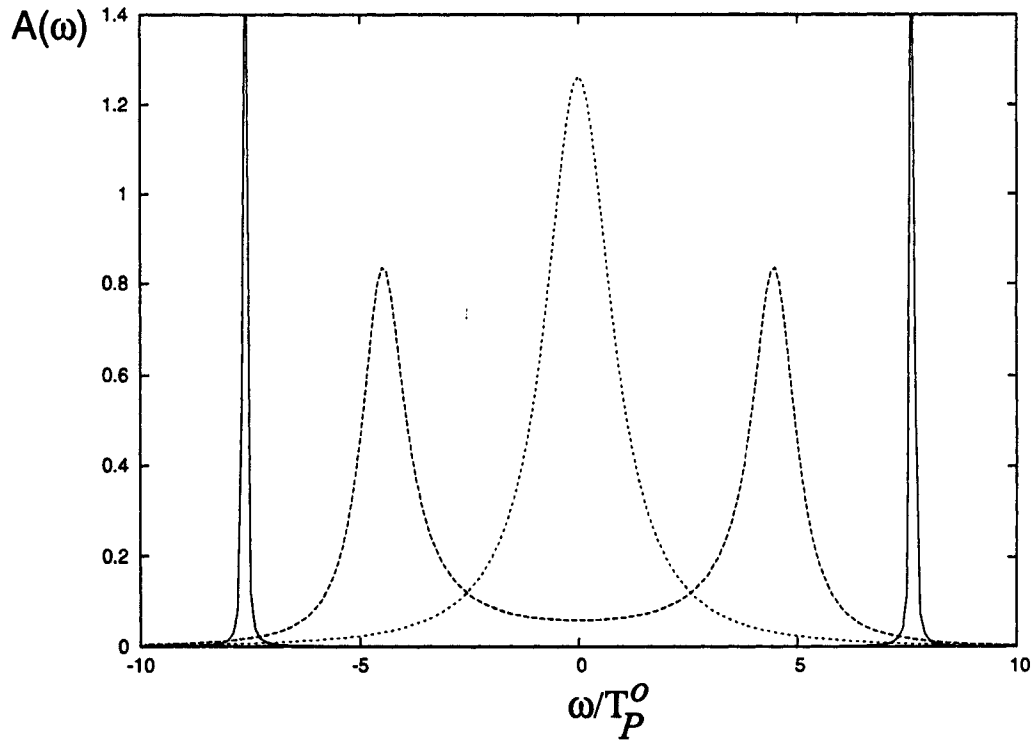




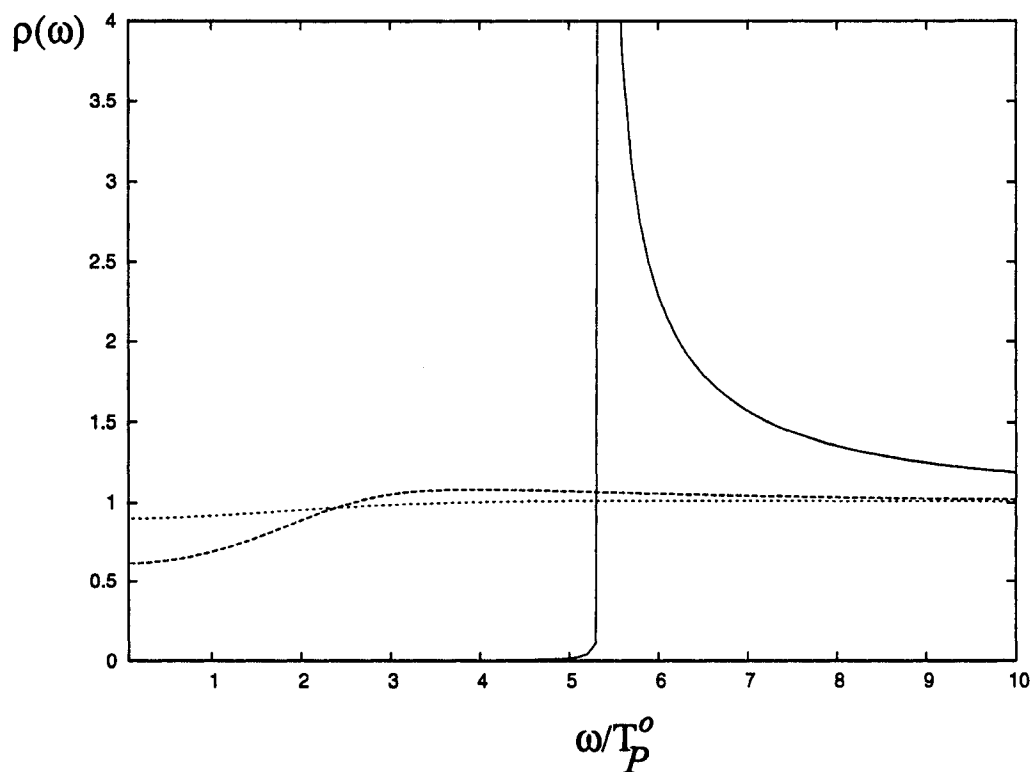
**Figure 65:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas incommensurable à  $T/T_P^0 = 0.2$ , pour  $E_F/T_P^0 = 100$ . Le résultat classique ( $\nu = 0$ ) se distingue clairement par les pics les plus prononcés, tandis que les deux autres courbes correspondent à  $\nu = 0.5$  et 1.



**Figure 66:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas incommensurable à  $T/T_p^0 = 0.2$ , pour  $E_F/T_p^0 = 10$ . Le paramètre quantique  $\nu$  garde les mêmes valeurs que dans cette précédente figure.



**Figure 67:** Courbes du poids spectral électronique dans le cas commensurable à  $T/T_P^0 = 0.2$ , pour  $E_F/T_P^0 = 50$  et  $\nu = 0, 0.2, 0.6$ .



**Figure 68:** Courbes de la densité d'états électroniques dans le cas commensurable à  $T/T_P^0 = 0.2$ , pour  $E_F/T_P^0 = 20$  et  $\nu = 0, 0.2, 0.6$ .

## CHAPITRE V

# FLUCTUATIONS QUANTIQUES ET TRANSITION DE SPIN-PEIERLS

### 5.1 Introduction

Les deux précédents chapitres mettent en exergue une domination des singularités infrarouges dans les corrélations électroniques à basse température du gaz d'électrons  $1D$  libres. Sur le plan mathématique, ces singularités se traduisent par une dépendance logarithmique de la susceptibilité électronique à  $q = 2k_F$ , que nous avons calculée au chapitre deux en considérant des processus électroniques se déroulant à des températures largement en dessous de l'énergie de Fermi  $E_F$ . D'après la théorie champ-moyen, cette dépendance logarithmique va provoquer l'instabilité structurale de type Peierls à la température  $T_P^0$  lorsque les degrés de liberté du système électronique sont couplés au mode  $2k_F$  du réseau moléculaire.

Par contre, en présence des interactions directes électron-électron, en général du type coulombien, une compétition s'établit entre les états fondamentaux électroniques et structuraux en présence de très fortes fluctuations quantiques. De tels états fondamentaux ont récemment connu un grand engouement dans le contexte du magnétisme quantique. Ce dernier est présent dans les supraconducteurs non conventionnels, ainsi que dans les conducteurs organiques à basse dimensionalité où il se rapporte à l'extrême variété et la richesse des phases exotiques susceptibles d'être stabilisées par variation des paramètres caractéristiques du système (le remplissage de bande ou la pression hydrostatique, le champ magnétique, etc.). À cause des corrélations électroniques exceptionnellement fortes à  $1D$  et à demi remplissage, ces systèmes sont commensurables et forment une classe particulière d'isolants appelés isolants de Mott [38,58].

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux systèmes  $1D$  pour lesquels la localisation de Mott précède une instabilité structurale de type spin-Peierls. Au

chapitre introductif, nous avons souligné qu'une telle instabilité pouvait survenir dans l'isolant organique de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  en fonction de la pression hydrostatique. Sur le diagramme de phase générique de la figure 13, deux régimes de température émergent à des pressions hydrostatiques modérées. Il s'agit: 1) d'une phase isolante de Mott à haute température ( $T \leq T_\rho$ ,  $T_\rho \sim 200 \text{ K}$ ) dans laquelle les corrélations  $1D$  sont caractérisées par une localisation de charge. Cette localisation s'accompagne de fortes corrélations de spins antiferromagnétiques, mais également d'ondes de lien à  $2k_F$  (Bond-order-waves). 2) La phase basse température, à  $T < T_{SP}$ , caractérisée par des singulets de spins qui forment l'état fondamental de spin-Peierls ( $T_{SP} \sim 19 \text{ K}$  [46,43]). Toutefois, le fondamental spin-Peierls est précédé de fortes fluctuations structurales qui s'établissent sous  $T_{SP}^o \sim 60 \text{ K}$  à pression ambiante. D'après le diagramme de phase proposé récemment [48] et repris à la figure 17, en abaissant la pression ces fluctuations structurales vont se coupler aux corrélations antiferromagnétiques jusqu'à une pression d'environ  $9 \text{ Kbar}$ , où une compétition entre les deux états fondamentaux s'établit véritablement.

Les fluctuations quantiques prétransitionnelles de la phase de spin-Peierls seront examinées dans ce chapitre, ce, grâce à une généralisation de la théorie auto-cohérente dynamique. Dans un premier temps, nous présenterons l'hamiltonien effectif électron-électron approprié pour le  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  en nous basant sur ses propriétés physiques. Ensuite, nous construirons la fonctionnelle Ginzburg-Landau effective à l'aide du développement en cumulants via la trace sur les degrés de liberté électroniques. Enfin, le traitement auto-cohérent dynamique des fluctuations quantiques du paramètre d'ordre structural sera appliqué.

## **5.2 Développement Ginzburg-Landau en présence des corrélations fortes**

### **5.2.1 Fonction de partition et fonctionnelle Ginzburg-Landau effective**

Un minimum de résistivité est observé [21] dans  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  à la température de Mott  $T_\rho$ , indiquant une phase métallique au-dessus de cette température. En dessous de  $T_\rho$ , les répulsions coulombiennes demeurent fortes et un gap de Mott  $\Delta_\rho$  [43,44] se développe dans le composé. La dimérisation [44] de la chaîne moléculaire étant légère, la bande électronique du composé, initialement quart-remplie, devient effectivement demie-remplie à basse température. On s'attend donc à ce que les processus Umklapp soient plus faibles comparés à ceux d'une chaîne purement demi-remplie. En termes mathématiques, la légère dimérisation se traduit par la relation:

$$g_3 = \eta g_1, \quad (5.1)$$

avec  $\eta = \Delta_D/E_F \ll 1$  [15] où  $\Delta_D$  est le gap de dimérisation. Notons que pour une bande exactement demie-remplie, ce facteur est égal à l'unité.

D'après les propriétés physiques que nous venons de présenter, l'hamiltonien effectif approprié pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  devrait tenir compte de l'interaction directe entre électrons, en plus de l'attraction effective régie par les phonons et favorisant des excitations du type ODCL. Si nous regroupons l'ensemble des hamiltoniens à deux corps représentant ces interactions, adoptons une représentation intégrale-fonctionnelle à l'aide des variables de Grassman [50] et effectuons une transformation de Hubbard-Stratonovich, la fonction de partition totale du système s'exprimera alors sous la forme:

$$Z = \int [D\phi^*][D\phi] e^{-\sum_{\vec{Q}} [g_p(\omega_m)]^{-1} |\phi(\vec{Q} + \vec{Q}_o)|^2} \times \int [D\psi^*][D\psi] e^{\{S_e[\psi^*, \psi] + S_P[\psi, \phi]\}}, \quad (5.2)$$

où le couplage effectif  $g_p(\omega_m)$ , déjà rencontré au chapitre trois [formule (3.21)], est défini à présent comme:

$$g_p(\omega_m) = g_1(\omega_m) - g_3(\omega_m) \quad (5.3)$$

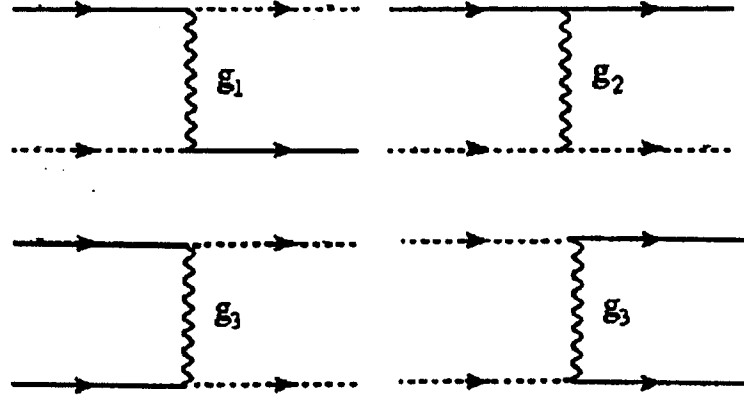
avec  $g_{i=1,3}(\omega) = g_{i=1,3}(2k_F, \omega)$ , les deux couplages g-ologie étant liés par la relation (5.1). Dans l'expression (5.2),  $S_e = S_e^o + S_I$  est l'action électronique totale où:

$$S_e^o = \sum_{\vec{k}, p, \sigma} \psi_{p,\sigma}^*(\vec{k}) [G_p^o(\vec{k})]^{-1} \psi_{p,\sigma}(\vec{k}) \quad (5.4)$$

est la contribution du système électronique libre, et  $S_I$  l'action d'interaction qui, dans la formulation g-ologie, s'écrit:

$$\begin{aligned}
 S_I = & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T}{L}} \sum_{p, \tilde{k}, \tilde{Q}\sigma} g_1 \psi_{p, \sigma}^*(\tilde{k}_1 + \tilde{Q}) \psi_{-p, \sigma'}^*(\tilde{k}_2 - \tilde{Q}) \psi_{-p, \sigma}(\tilde{k}_1) \psi_{p, \sigma'}(\tilde{k}_2) \\
 & + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T}{L}} \sum_{p, \tilde{k}, \tilde{q}\sigma} g_2 \psi_{p, \sigma}^*(\tilde{k}_1 + \tilde{q}) \psi_{-p, \sigma'}^*(\tilde{k}_2 - \tilde{q}) \psi_{p, \sigma}(\tilde{k}_1) \psi_{-p, \sigma'}(\tilde{k}_2) \\
 & + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T}{2L}} \sum_{p, \tilde{k}, \tilde{q}\sigma} g_3 \psi_{p, \sigma}^*(\tilde{k}_1 + \tilde{Q}_p) \psi_{p, \sigma'}^*(\tilde{k}_2 - \tilde{Q}_p + p\mathbf{G}) \psi_{-p, \sigma}(\tilde{k}_1) \psi_{-p, \sigma'}(\tilde{k}_2).
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Ici, nous retenons les trois couplages  $g_{1,2,3}$  que nous représentons à la figure 69. Par ailleurs,  $Q_p = pQ$  tandis que  $\mathbf{G} = (G, 0)$  où  $G$  désigne le vecteur d'onde  $4k_F = 2\pi/a$  du réseau réciproque se rapportant aux processus Umklapp.



**Figure 69:** Représentation diagrammatique des processus de retro diffusion  $g_1$ , diffusion avant  $g_2$  et Umklapp  $g_3$ .

La quantité  $S_P$  qui apparaît également dans la fonction de partition ci-dessus, est donnée par:

$$S_P = \sqrt{\frac{T}{L}} \sum_{\tilde{q}} \lambda O(\tilde{Q}) \phi(\tilde{Q}), \quad \lambda = -2i, \tag{5.6}$$



et représente l'action perturbatrice, avec  $O(\tilde{Q})$  le champ ODCL. Cette dernière action va jouer un rôle fondamental dans la théorie effective en tant que génératrice des cumulants du développement Ginzburg-Landau. À cette dernière fin, nous procéderons comme au chapitre deux en nous limitant au terme quartique. Toutefois, la fonction de réponse électronique sera calculée ici par la bosonisation [92], méthode qui s'accorde mieux au régime de couplage prévalant. Quant au coefficient du terme mode-mode, une évaluation exacte dans l'espace de Fourier est hors de portée. Par conséquent, nous allons envisager une approximation basée sur le groupe de renormalisation [93] qui, cependant, retient les échelles caractéristiques d'énergie associées au gaz électronique en présence de l'interaction.

Revenons sur l'expression (5.6) et effectuons la trace sur les champs fermioniques. À l'ordre quartique en champ auxiliaire  $\phi$ , la densité d'énergie libre s'obtient comme étant:

$$\begin{aligned} \beta F[\phi] = & \sum_{\tilde{q}} ([g_p(\omega_m)]^{-1} - \chi(\tilde{q}, T)) \phi(\tilde{q}) \phi(-\tilde{q}) \\ & + \sum_{\{\tilde{q}\}} B(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4) \phi(\tilde{q}_1) \phi(\tilde{q}_2) \phi(\tilde{q}_3) \phi(\tilde{q}_4) \delta_{\sum \tilde{q}_i = \tilde{G}}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

où nous définissons:

$$\begin{aligned} \chi(\tilde{q}, T) = & \int_0^L dx \int_0^\beta d\tau K(x, \tau) e^{-i(qx - \omega_m \tau)}, \\ K(x, \tau) = & \langle T_\tau O(x, \tau) O(0, 0) \rangle, \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$B(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4) = \langle O(\tilde{q}_1) O(\tilde{q}_2) O(\tilde{q}_3) O(\tilde{q}_4) \rangle. \quad (5.9)$$

En suivant l'approche de la bosonisation détaillée en Annexe, la fonction de réponse  $\chi(\tilde{q}, T) \equiv \chi(\tilde{Q}, T)$  prend la forme:

$$\chi(\tilde{Q}, T) = \frac{\Delta_\rho N_F}{2\pi^2 T} \mathcal{B}\left[\frac{1}{4} + \frac{\omega_m + i\nu_F Q}{4\pi T}, \frac{1}{2}\right] \mathcal{B}\left[\frac{1}{4} + \frac{\omega_m - i\nu_F Q}{4\pi T}, \frac{1}{2}\right], \quad (5.10)$$

où  $\mathcal{B}$  est la fonction Beta, et  $\Delta_\rho$  le gap de charge que nous définissons en posant [38]:

$$\Delta_\rho = \frac{\nu_F}{2\pi\alpha}, \quad (5.11)$$

$\alpha$  étant une coupure en longueur de type ultraviolet [38].

### 5.2.2 Le coefficient de couplage mode-mode

Si, comme nous venons de voir, l'expression analytique de la fonction de réponse dynamique  $\chi(\tilde{Q}, T)$  est accessible par la bosonisation, il en est autrement du couplage mode-mode  $B(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4)$  qui met en présence quatre champs bosoniques. Il est cependant possible de procéder par approximation en suivant la théorie du groupe de renormalisation quantique [93]. Plus explicitement, le groupe de renormalisation va nous permettre de ramener le problème du calcul du couplage mode-mode du système avec interaction, à celui où les quatre vertex de l'expression sans interaction  $B^o(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4)$  sont renormalisés par les interactions. En termes des diagrammes de Feynman, nous pouvons représenter cette approximation par la figure 70. Ainsi, considérant le propagateur à quatre champs  $ODCL - 2k_F$  du système électronique libre comme échelle initiale dans la procédure type Kadanoff-Wilson pour le coefficient mode-mode de l'action totale ci-dessus, l'expression de ce coefficient qui résulte de cette approximation prend la forme:

$$B(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4) = B^o(\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \tilde{q}_4) \prod_{i=1}^4 Z_{\rho,i}(\tilde{q}_i). \quad (5.12)$$

Dans le contexte du groupe de renormalisation, le coefficient affecté à chaque vertex est formellement noté  $Z_{\rho,i}$  où l'indice "i" se réfère aux quatre vertex du diagramme du couplage mode-mode.  $Z_{\rho,i}$  est directement relié à la susceptibilité auxiliaire  $ODCL - 2k_F$  [93,94].  $Z^2$  pourra donc être assimilé à une susceptibilité auxiliaire "dynamique" des canaux  $ODCL - 2k_F$  de lien en régime de couplage fort. Le groupe de renormalisation quantique [93,94] permet d'établir la relation suivante entre la susceptibilité  $ODCL - 2k_F$  et la correction de vertex  $Z$ :

$$\chi(\tilde{q}, \ell) = -(N_F/2) \int_0^{\ell(\tilde{q})} Z^2(\tilde{q}, \ell') d\ell', \quad (5.13)$$

où  $d\ell'$  désigne le paramètre d'échelle du groupe renormalisation.

En fait,  $d\ell'$  représente la différentielle de la bulle élémentaire  $\chi_o$  de sorte qu'en prenant  $q \neq 0$  et  $\omega_m \neq 0$ , nous pouvons poser  $\ell \equiv \ell(\tilde{q}) = \chi_o(\tilde{q}, T)$  comme étant la borne supérieure d'intégration, ce qui permet de restaurer la dépendance en  $Q$  et  $\omega_m$  de  $\chi(\tilde{q}, \ell)$ . À l'ordre deux boucles, l'équation du flot de

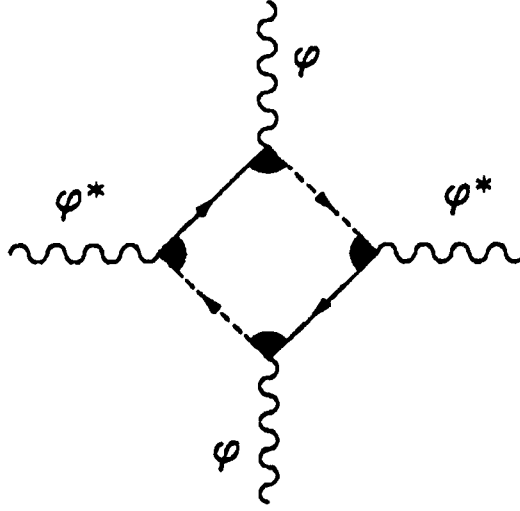


Figure 70: Diagramme montrant la correction des quatre vertex du coefficient mode-mode en régime de couplage fort.

renormalisation pour la susceptibilité auxiliaire qui tient compte des couplages  $g_i$  ( $\tilde{g}_i = g_i/\pi v_F$ ) va s'écrire [94]:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln(Z^2)}{d\ell} &= \tilde{g}^-(\ell) - \frac{1}{2}[\tilde{g}_1^2(\ell) + \tilde{g}_2^2(\ell) - \tilde{g}_1(\ell)\tilde{g}_2(\ell) + \frac{1}{2}\tilde{g}_3^2(\ell)], \\ \tilde{g}^- &= -2\tilde{g}_1 + \tilde{g}_2 + \tilde{g}_3. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Puisque nous nous intéressons à la solution correspondant au point fixe du flot des couplages  $g_i$ , il s'avère nécessaire de formuler au préalable les équations différentielles génératrices de ce flot. Pour ce faire, nous suivons simplement les étapes de calculs de la référence [94] et, à l'ordre deux boucles, nous obtenons:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{g}_1}{d\ell} &= -\tilde{g}_1^2 - \frac{1}{2}\tilde{g}_1^3, \\ \frac{d(2\tilde{g}_2 - \tilde{g}_1)}{d\ell} &= \tilde{g}_3^2[1 - \frac{1}{2}(2\tilde{g}_2 - \tilde{g}_1)], \\ \frac{d\tilde{g}_3}{d\ell} &= -\frac{1}{4}\tilde{g}_3^3 + \tilde{g}_3(2\tilde{g}_2 - \tilde{g}_1)[1 - \frac{1}{4}(2\tilde{g}_2 - \tilde{g}_1)]. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Pour des conditions initiales  $g_i > 0$ ,  $g_1 - 2g_2 < |g_3|$ , un point fixe émerge clairement de ce système en:

$$\begin{aligned}\tilde{g}_1^* &= 0, \\ \tilde{g}_2^* &= 1, \\ \tilde{g}_3^* &= 2.\end{aligned}\tag{5.16}$$

Ce point fixe montre que les processus de rétrodiffusion ( $\tilde{g}_1$ ) seront non pertinents à des températures suffisamment basses, contrairement aux processus Umklapp ( $\tilde{g}_3$ ) et de diffusion vers l'avant ( $\tilde{g}_2$ ) qui demeurent essentiels sur toute l'échelle de température du système.

Ayant caractérisé le point fixe du flot des couplages, revenons sur l'équation (5.15) que nous considérons à ce point fixe. Nous obtenons ainsi [16]:

$$Z^2(\tilde{Q}, T) \approx N[\Delta_\rho, E_o(\ell)]e^{\gamma^* \tilde{\chi}_o(\tilde{Q}, T)},\tag{5.17}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_o(\tilde{Q}, T) &= \left\{ \ln \frac{\Delta_\rho}{T} + \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\omega_m + iv_F Q}{4\pi T}\right) + \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\omega_m - iv_F Q}{4\pi T}\right) \right] \right\}.\end{aligned}\tag{5.18}$$

La solution ci-dessus suggère un exposant critique  $\gamma^* = 3/2$ , valeur numérique qui n'est toutefois pas exacte car la procédure de renormalisation fait intervenir un développement perturbatif en termes de boucles. En effet, le modèle de Luther-Emery [56] prédit plutôt un exposant critique égal à l'unité. Nous nous attendons donc à ce qu'une valeur exacte de  $\gamma$  ne soit réalisée par la renormalisation qu'en sommant une infinité de boucles. Un tel calcul est, bien évidemment, hors de portée du point de vue analytique. Aussi nous contenterons nous de prendre  $\gamma^* \approx 1$  en nous référant aux résultats exacts. Notons également que le paramètre  $N[\Delta_\rho, E_F]$ , qui prend en compte les contributions à très hautes énergies ( $E_o(\ell) > \Delta_\rho$ ), est de l'ordre de l'unité [94].

Pour clore cette section, remarquons qu'en présence des interactions, les échelles d'énergie des processus électroniques seront abaissées par rapport à celles du système électronique libre. Ceci implique que toutes les énergies électroniques vont être fixées par rapport au gap de charge  $\Delta_\rho$  et les énergies thermiques par

rapport à la température champ moyen de spin-Peierls  $T_{SP}^o$ . Notamment, le facteur  $\nu$  représentant l'échelle des fluctuations quantiques sera désormais défini comme  $\nu = \omega_D/2\pi T_{SP}^o$  où  $\omega_D$  demeure la fréquence de Debye.

## 5.3 Formulation classique de la transition de spin-Peierls

### 5.3.1 Fonctionnelle Ginzburg-Landau classique

Avant d'attaquer les précurseurs quantiques de l'instabilité de spin-Peierls, nous allons d'abord explorer le régime classique de cette instabilité. En présence des interactions, la divergence du système d'électrons 1D localisés va se manifester à travers la variation en température de la fonction de réponse  $\chi(Q, T)$ . À la figure 71, nous présentons quelques courbes de  $\chi(Q, T)$  en fonction de  $Q$  pour diverses valeurs du rapport  $\Delta_\rho/T$ . Comme on peut constater, ici également la fonction de réponse est singulière à très basse température donnant lieu à une divergence en  $T^{-1}$  lorsque  $T \rightarrow 0$ .

Tenant compte du couplage du système d'électrons au mode  $2k_F$  du réseau, nous pouvons définir la température critique champ-moyen de spin-Peierls comme celle à laquelle le coefficient du terme quadratique de (5.7) s'annule. Ainsi, lorsque  $Q = 0$  ( $q = 2k_F$ ) nous déduisons:

$$T_{SP}^o = \frac{\tilde{g}^2 \Delta_\rho}{2\pi} B^2[1/4, 1/2]. \quad (5.19)$$

À l'aide de cette définition et dans la limite continue, la fonctionnelle Ginzburg-Landau classique du cas spin-Peierls s'écrit:

$$F = \int dx \{c_o [\nabla\varphi(x)]^2 + a(t) \varphi(x)^2 + b \varphi(x)^4\}, \quad (5.20)$$

où nous posons  $\varphi = \sqrt{T}\phi/\tilde{g}$ , et:

$$\begin{aligned} c_o &= \lambda_o \frac{N_F^{-2}}{64\pi^4 T_{SP}^o 2t^2}, \\ \lambda_o &= \frac{B''[1/4, 1/2]}{B[1/4, 1/2]} - \frac{B'^2[1/4, 1/2]}{B^2[1/4, 1/2]}, \end{aligned} \quad (5.21)$$

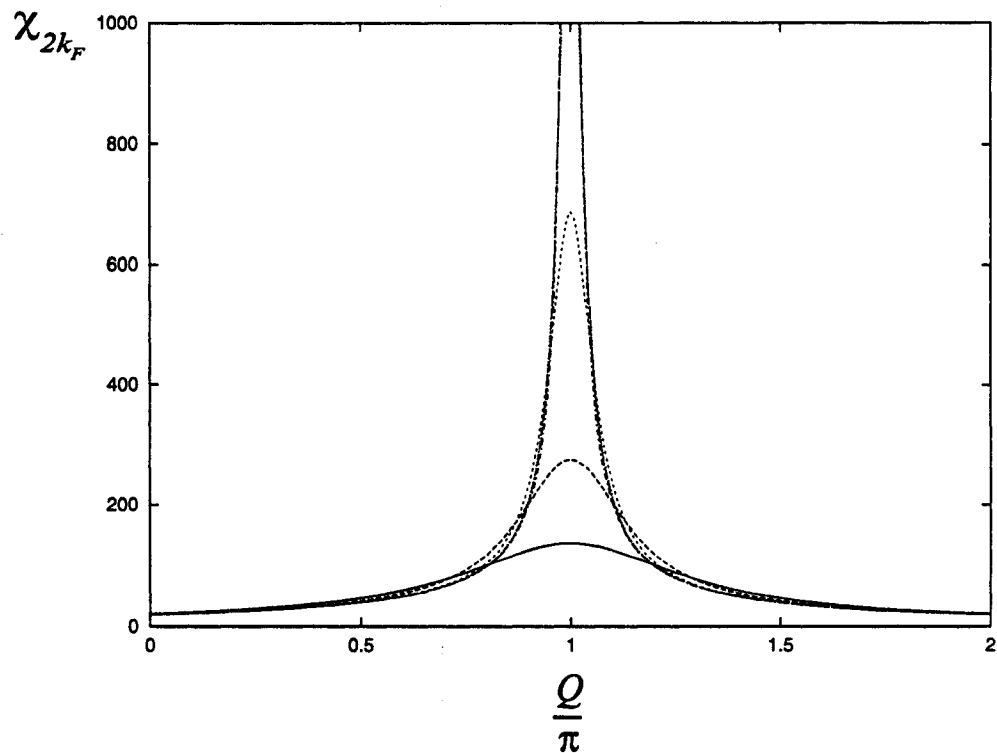


Figure 71: Courbe de la fonction de réponse statique en régime de couplage fort, pour diverses valeurs du rapport  $\Delta_\rho/T_{sP}^0$  (par ordre croissant des pics: 5, 10, 25, 50).

$$\begin{aligned}
 a(t) &= 1 - \tilde{\chi}(2k_F, t) \\
 &= 1 - 1/t \approx t - 1, \\
 \tilde{\chi} &= \tilde{g}^2 \chi,
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

$$\begin{aligned}
 b &= \tilde{g}^4 N_F^{-2} B(2k_F, t) / (T_{SP}^o t) \\
 &= \tilde{g}^4 N_F^{-2} Z^4(2k_F, t) B^o(2k_F, t) / (T_{SP}^o t),
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

$$B^o(2k_F, t) = -\frac{N_F \psi''(1/2)}{16\pi^2 t T_{SP}}, \tag{5.24}$$

où  $B'$  et  $B''$  sont les dérivées premières et secondes de la fonction  $B$ . Par ailleurs, à  $Q = 0$  et en prenant  $\gamma^* = 1$ , la susceptibilité auxiliaire prend la forme:

$$Z^2(2k_F, t) = \frac{1}{t}. \tag{5.25}$$

où, conformément à une précédente remarque, nous supposons  $N[\Delta_\rho, E_F] \sim 1$ .

### 5.3.2 Caractéristiques structurales du point critique champ moyen

La fonctionnelle Ginzburg-Landau classique (5.20) ressemble à celle que nous avons établie au chapitre trois lors de l'étude de l'instabilité de Peierls. On peut donc s'attendre à ce qu'aux voisinages des points critiques champ moyen  $T_P^o$  et  $T_{SP}^o$ , où une linéarisation des coefficients quadratiques  $a(t)$  peut être envisagée, les deux instabilités structurales présentent les mêmes caractéristiques. Notamment, la partie homogène de (5.20) va également se présenter sous la forme d'un potentiel d'énergie type  $\phi^4$  avec un minimum non dégénéré en

$$\varphi = 0 \tag{5.26}$$

à  $T > T_{SP}^o$ , et deux minima dégénérés

$$\varphi_\pm(t) = \pm \sqrt{-a/2b}, \tag{5.27}$$

en dessous de  $T_{SP}^o$ . Le comportement du paramètre d'ordre avec la température dans chacune de ces phases est régi par la dépendance en température du

coefficient quadratique  $a(t)$ . Il en résulte une phase désordonnée au-dessus de la température critique champ-moyen spin-Peierls  $T_{SP}^o$ , et une phase ordonnée en dessous. Dans cette dernière phase, le paramètre d'ordre, que nous pouvons assimiler au gap de spin-Peierls, varie comme l'indique la courbe de la figure 72.

## 5.4 Précurseurs quantiques de l'instabilité de spin-Peierls

### 5.4.1 Diagramme de phase numérique

L'étude de la transition de Peierls a révélé la richesse du diagramme de phase  $\nu - t_c(\nu)$  ( $t_c \equiv t_P$ ) en tant que source d'informations sur les caractéristiques de la transition structurale en présence des fluctuations quantiques. Ainsi, nous avons vu que la renormalisation de la température champ moyen par les fluctuations quantiques se reflétait directement sur le spectre des vibrations du réseau moléculaire en supprimant l'anomalie de Kohn, et sur les propriétés spectrales électroniques en réduisant de façon notable l'effet du pseudogap à travers une suppression de l'amplitude du gap champ moyen. En somme, une bonne compréhension de ce diagramme de phase s'avère fondamentale. Nous nous concentrerons sur cet aspect du problème dans le contexte présent en suivant les mêmes étapes qu'au chapitre deux, partant du développement Ginzburg-Landau (5.7). La self-énergie résultant du découplage auto-cohérent dans ce cas-ci va s'exprimer:

$$\Sigma_{HF,\rho}(\nu, a^*, T) = \sum_{n=1}^2 \Sigma_{HF,\rho}^{(n)}(T, a^*, \nu), \quad (5.28)$$

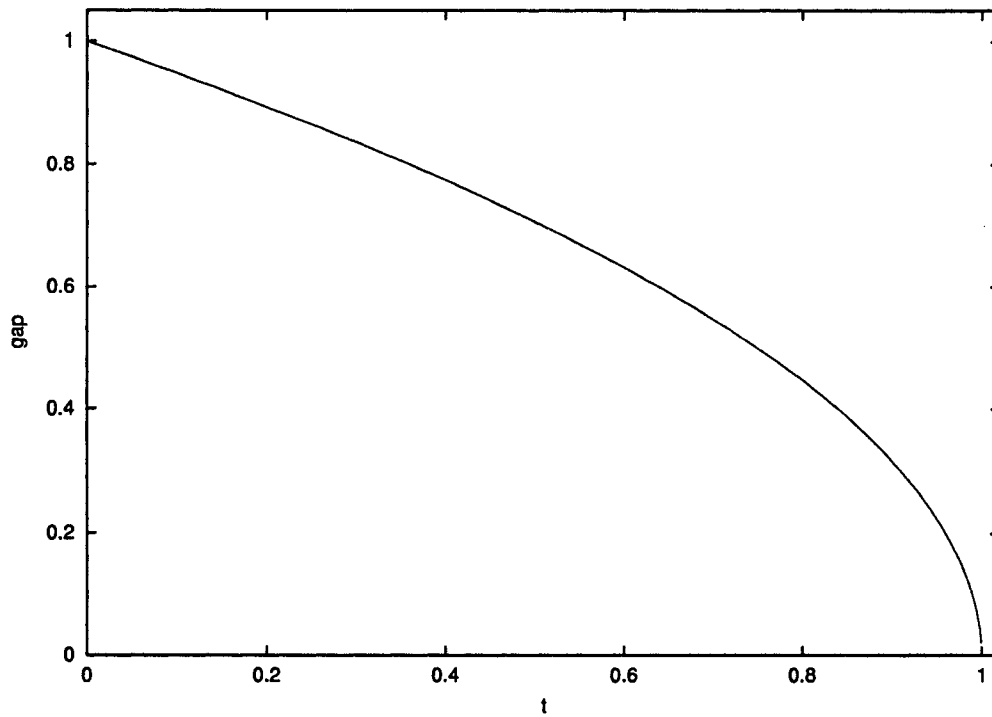
où en tenant compte de la nouvelle expression du coefficient mode-mode, les deux self-énergies  $\Sigma_{HF,\rho}^{(1,2)}$  vont être définies comme:

$$\Sigma_{HF,\rho}^{(n)}(T, a^*, \nu) = \lambda_n \sum_{\{q, \omega_m \neq 0\}} Z^4(Y, m, t) I_n(\bar{q}, T) G(\bar{q}, T), \quad (5.29)$$

les  $I_{n=1,2}$  étant les mêmes qu'en (4.7) et (4.8). Dès lors, l'équation auto-cohérente pour le coefficient quadratique  $a^*(t)$  du cas spin-Peierls va s'exprimer:

$$a^*(t) = a(t) + \Sigma_{HF,\rho}(\nu, a^*, T). \quad (5.30)$$





**Figure 72:** Variation en température du paramètre d'ordre structural champ moyen réduit associé à l'instabilité de spin-Peierls.

Dans les formules précédentes,  $Z(Y, m, t)$  est le facteur de correction de vertex représenté dans le système de variables que nous avons introduit au chapitre deux, voir formules (4.14) et (4.15).

Sur la figure 73, nous illustrons le diagramme de phases numérique  $\nu - t_{SP}$  pour quatre valeurs du rapport  $\Delta_\rho/T_{SP}^0$  à savoir:  $\Delta_\rho/T_{SP}^0 = 20, 10, 5$  et  $3$ . En choisissant une température critique champ moyen représentative du  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , c'est-à-dire  $T_{SP}^0 \sim 60 \text{ K}$ , ces quatre valeurs de  $\Delta_\rho/T_{SP}^0$  correspondent à des amplitudes du gap de charge  $\Delta_\rho = 1200, 600 \text{ K}, 300 \text{ K}$  et  $180 \text{ K}$ , respectivement.

Les courbes de la figure 73 montrent que pour une même valeur donnée de la fréquence caractéristique de phonons, les corrections quantiques seront d'autant importantes que le rapport  $\Delta_\rho/T_{SP}^0$  est faible. Ce comportement, qui rappelle celui observé dans le cas Peierls commensurable, traduit aussi le fait que les fluctuations quantiques soient d'autant importantes que le couplage effectif  $\tilde{g}$  est grand. Cependant, ici les corrections sont plus prononcées ce qui se conçoit aisément si nous notons la très forte décroissance de l'amplitude du coefficient mode-mode avec la température, due au facteur de correction de vertex.

#### **5.4.2 Influence des fluctuations quantiques sur la thermodynamique du système**

Contrairement à l'anomalie structurale et l'effet du pseudogap sur les paramètres spectraux électroniques, les caractéristiques du diagramme de phase  $\nu - t_{SP}(\nu)$  ne donnent pas toute l'information utile à la maîtrise des propriétés thermodynamiques du système de spin-Peierls en présence des fluctuations quantiques. En effet, nous avons vu qu'un traitement exact de la thermodynamique par la matrice de transfert prévoyait une divergence de la longueur de corrélation à une température largement en dessous de la température champ moyen. En raison de cette particularité de la technique de la matrice de transfert, un cadre spécifique consacré à l'examen de l'influence des fluctuations quantiques sur les paramètres thermodynamiques du système de spin-Peierls s'avère nécessaire. Nous nous intéressons particulièrement à la

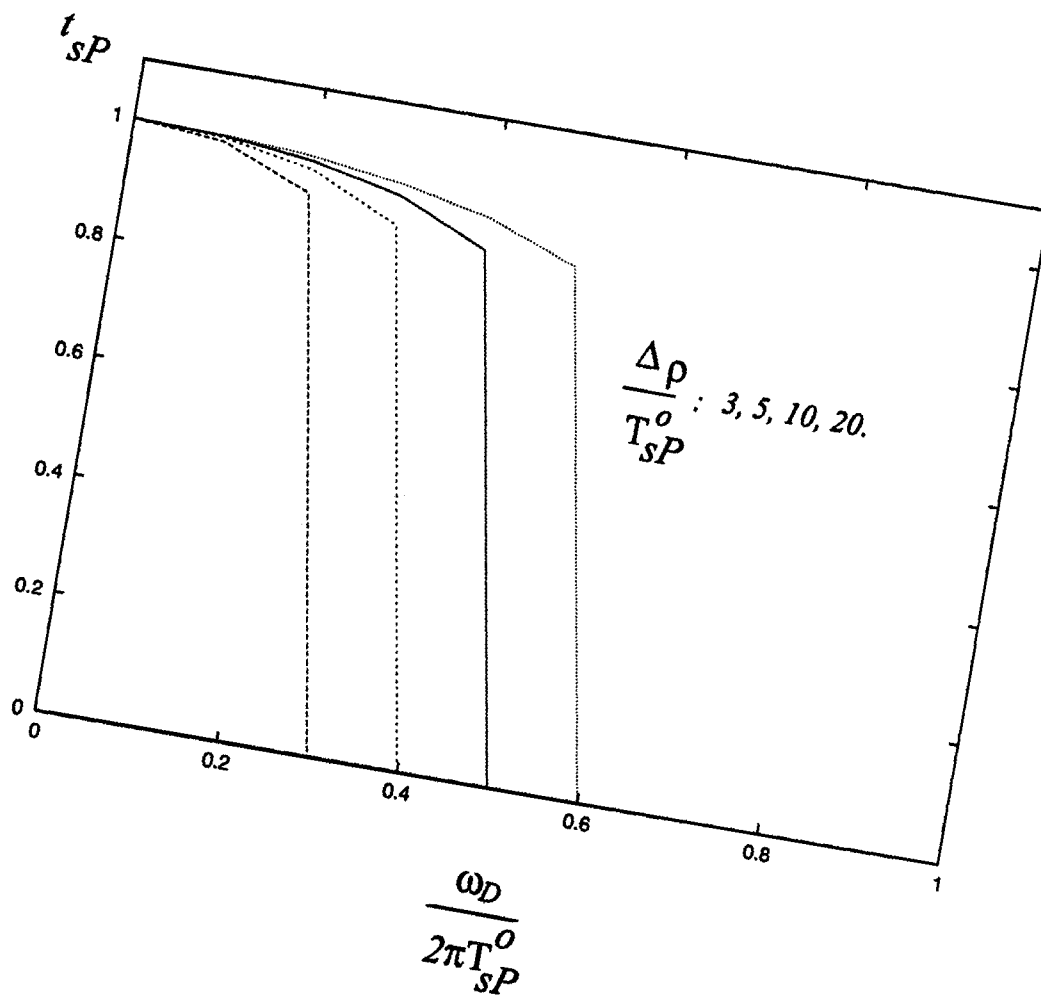


Figure 73: Diagrammes de phases numériques illustrant l'influence des fluctuations quantiques sur la température champ moyen de spin-Peierls, pour:  $\Delta\rho/T_{SP}^0 = 20, 10, 5, 3.$

dépendance en température de la longueur de corrélation, car sa divergence indique sans équivoque l'existence d'une température de transition et permet de ce fait un accès direct au point critique de la matrice de transfert.

En abordant l'analyse de l'influence des fluctuations quantiques sur la thermodynamique de la transition de Peierls, nous avons exploité le fait que la théorie auto-cohérente dynamique prévoyait des corrections quantiques survenant à travers la renormalisation de la température critique champ moyen. Ceci nous a notamment permis de formuler la fonctionnelle effective classique en substituant le coefficient quadratique nu  $a(t)$  par sa version renormalisée en présence des fluctuations quantiques. Cette importante considération sera également retenue dans le contexte de la transition de spin-Peierls ce qui nous permet de récrire la fonctionnelle effective associée comme suit:

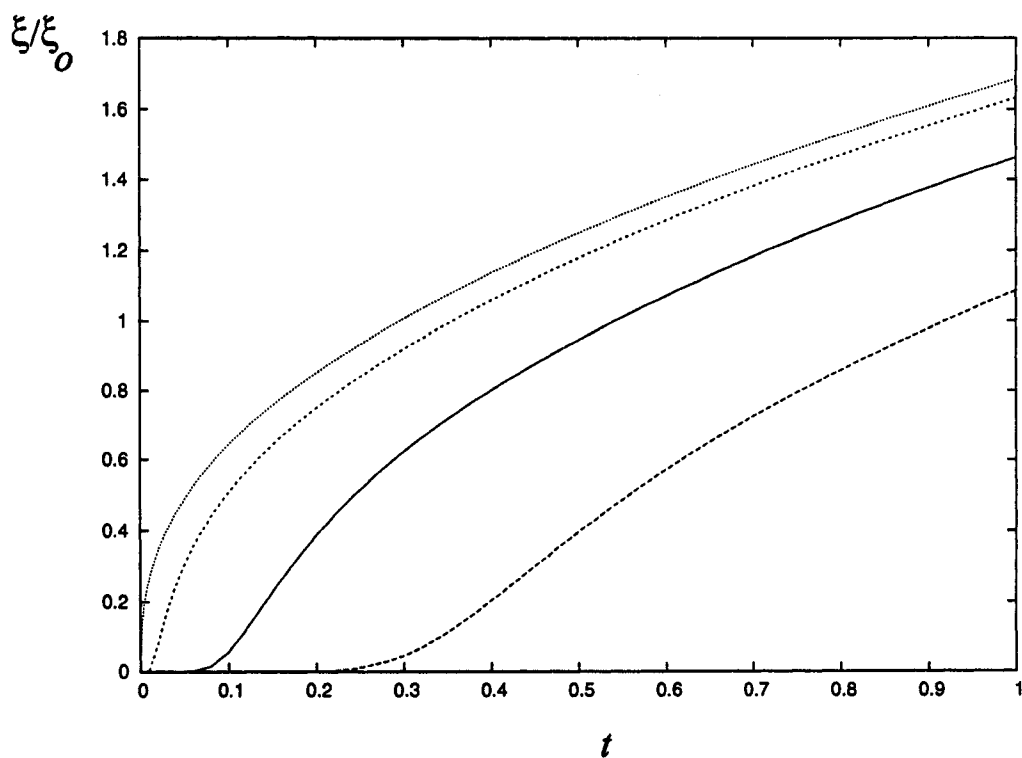
$$F = \int dx \{c_o^* [\nabla\varphi(x)]^2 + a^*(t) \varphi^2(x) + b^* \varphi^4(x)\}, \quad (5.31)$$

où  $a^*(t)$  est la solution de l'équation auto-cohérente (5.30). À l'aide de cette fonctionnelle effective, nous allons examiner la thermodynamique de la transition de spin-Peierls par la technique de la matrice de transfert. L'approche variationnelle [82] du calcul des éléments de matrice décrite au chapitre trois conduit une fois de plus à trois termes non nuls, la seule différence étant qu'ici les paramètres  $a$  et  $b$  qui vont intervenir dans les éléments de matrices non nuls seront ceux de la fonctionnelle effective (5.31). Remarquons une fois de plus qu'à cause de la linéarisation du coefficient quadratique  $a(t)$ , les fonctionnelles Ginzburg-Landau classiques de Peierls et de spin-Peierls se confondent et les deux problèmes thermodynamiques classiques deviennent identiques. Par contre, pour des valeurs non nulles des variables dynamiques  $(Q, \omega_m)$ , les coefficients des deux fonctionnelles ne sont plus identiques et on s'attend naturellement à ce que leurs corrections quantiques diffèrent également soit quantitativement, soit qualitativement, ou des deux points de vue.

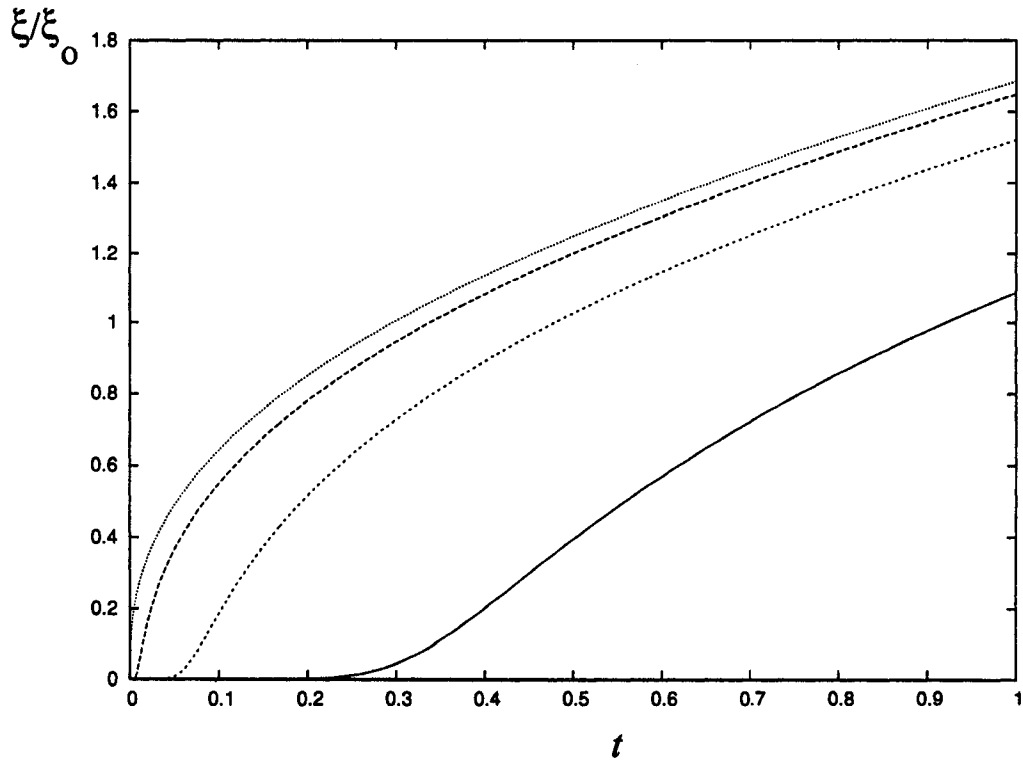
Les figures 74 et 75 représentent l'inverse de la longueur de corrélation  $\xi$  pour  $\Delta_\rho/T_{SP}^0 = 10$  et 5. Les quatre courbes de la première figure correspondent à

$\nu = 0, 0.4, 0.42$  et  $0.45$ , et les quatre courbes de la deuxième figure à  $\nu = 0, 0.36, 0.38$  et  $0.4$ . La courbe  $\nu = 0$ , qui correspond au régime classique dans le cas spin-Peierls, suit la même loi de variation en température que la courbe de la figure 25 obtenue dans le cas Peierls. Cependant, lorsque  $\nu \neq 0$  il est manifeste que les corrections quantiques ont une plus grande influence sur la variation en température de la longueur de corrélation dans le cas spin-Peierls. Nous remarquons par ailleurs que cette influence est rehaussée par une décroissance du rapport  $\Delta_\rho/T_{SP}^0$ , comme on peut notamment s'en convaincre en observant l'évolution des courbes entre les figures 74 et 75.

Reprenons l'exemple du  $(TMTTF)_2PF_6$  en nous intéressant cette fois-ci au critère d'adiabaticité de ce composé. Comme nous l'avons déjà souligné, sa température champ moyen était de l'ordre  $T_{SP}^0 \sim 60 K$ . D'autre part, sur la figure 75 on voit que pour  $\Delta_\rho \sim 5T_{SP}^0$  et  $\nu = 0.4$ , la longueur de corrélation diverge presque à température nulle suivant la loi en puissance. Il ressort ainsi qu'en présence d'un gap de charge d'amplitude  $\Delta_\rho \sim 300 K$  et lorsque la fréquence caractéristique des phonons approche la valeur  $\omega_D \sim \pi T_{SP}^0$ , les propriétés thermodynamiques de la transition de spin-Peierls dans ce composé peuvent très bien être décrites par une théorie gaussienne, renormalisée par la matrice de transfert numérique.



**Figure 74:** Variation en température de l'inverse de la longueur de corrélation spin-Peierls pour  $\Delta_\rho/T_{SP}^0 = 10$ , et  $\nu = 0$  (courbe classique, moins corrigée), 0.4, 0.42, 0.45.



**Figure 75:** Variation en température de l'inverse de la longueur de corrélation spin-Peierls pour  $\Delta_\rho/T_{SP}^0 = 5$ , et  $\nu = 0$  (courbe classique, moins corrigée), 0.36, 0.38, 0.4.

## CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'explorer une approche auto-cohérente du traitement des fluctuations prétransitionnelles de réseau aux instabilités structurales survenant dans les systèmes de Peierls et de spin-Peierls. En général, le premier type d'instabilité est décrit par le modèle du gaz électronique 1D libre et le deuxième par un système d'électrons en interaction, tous deux couplés à un réseau moléculaire. Un trait commun à ces deux instabilités est la présence des processus Umklapp liés au demi-remplissage de la bande électronique. À cause de ce trait commun, leurs hamiltoniens d'interaction admettent une même représentation *g - ologie* de sorte qu'une description unifiée des deux instabilités peut être envisagée. Sur la base de cette uniformité, nous avons étendu la théorie auto-cohérente des fluctuations de réseau au delà du régime adiabatique considéré jusqu'alors. La nouvelle approche, que nous avons appelé théorie auto-cohérente dynamique de par sa généralisation aux fluctuations quantiques, nous a permis de construire des diagrammes de phases appropriés à chacune des deux instabilités en nous servant d'un critère d'adiabaticité représenté par le paramètre  $\nu = \omega_D / 2\pi T_c^o$ , où  $T_c^o$  désigne la température critique champ-moyen. Les diagrammes de phases obtenus dans le cas de la transition de Peierls ont démontré un très bon accord avec les résultats de Blawid et Millis [8] grâce au champ-moyen dynamique. Cet accord s'est avéré systématique, couvrant autant les comportements qualitatifs des diagrammes de phases numériques que les effets d'une variation du couplage effectif retardé. Toujours à l'aide de la théorie auto-cohérente dynamique, nous avons été en mesure d'étendre l'examen de l'influence des fluctuations quantiques à la thermodynamique du système de Peierls au voisinage de la transition en suivant l'approche de la matrice de transfert numérique [10], de même qu'aux propriétés spectrales électroniques grâce à la théorie du gap fluctuant [22]. Les résultats démontrent non seulement la simplicité, mais également la cohérence de la théorie auto-cohérente dynamique dans le traitement des fluctuations prétransitionnelles de réseau et partant, son applicabilité à des contextes concrets dont les conducteurs organiques Q1D à transfert de charge de la classe de TTF-TCNQ qui, en général, présentent une instabilité structurale type



métal-isolant caractérisée par une anomalie du type Kohn relativement moins prononcée en accord avec l'existence de corrections quantiques.

La validité de la théorie auto-cohérente dynamique s'avère également envisageable pour les systèmes de spin-Peierls tels les sels organiques de la famille  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  à des pressions hydrostatiques modérées. Pour ce dernier cas, nous nous sommes limités à l'examen du diagramme de phase purement  $1D$  ainsi qu'à l'étude de la thermodynamique au voisinage du point de transition. Ces deux aspects fournissent toutefois les informations essentielles à la compréhension de la phase prétransitionnelle de l'instabilité de spin-Peierls en présence des fluctuations quantiques. Ainsi, une estimation simple pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  nous a permis de prédire l'existence d'un crossover classique-quantique des fluctuations  $1D$  lorsque  $\omega_D \sim \pi T_{SP}^0$  et en présence de couplages électron-phonon modérés. Cette prédiction rejoint très bien de précédentes conjectures par le groupe de renormalisation à deux coupures [17].

Pour terminer, il nous paraît utile de reléver quelques aspects du travail qui mériteraient un examen plus approfondi en vue de parfaire l'approche auto-cohérente dynamique proposée dans ce travail. Mentionons en premier lieu le fait que dans des contextes concrets, les instabilités de Peierls et de spin-Peierls sont stabilisées par des couplages interchaînes. En général, ces couplages proviennent des corrélations électroniques transverses ou des phonons  $3D$  et peuvent se présenter sous des formes assez variées, comme c'est d'ailleurs le cas pour certains sels organiques. Notamment, dans les sels de Fabre deux états fondamentaux coexistent en plus d'une structure moléculaire assez complexe qui consiste en un empilement "zig-zag" de plusieurs chaînes de molécules qui de ce fait sont plus ou moins fortement couplées. Les couplages transverses peuvent très bien être décrits par des traitements perturbatifs telle l'approche RPA. Notons toutefois qu'en présence de plus d'un paramètre d'ordre (par exemple spin-Peierls et antiferromagnétique), une compétition est à prévoir entre différents types de fluctuations et sa considération dans la théorie auto-cohérente dynamique devrait rapprocher un peu plus du diagramme de phase expérimental.

En second lieu, bien que la prise en compte des effets de retard dans le couplage mode-mode, tel qu'entrepris dans le présent travail, soit un apport indéniable, la restriction à la limite statique et uniforme n'en demeure pas moins une approximation. En outre, l'expression exacte du couplage mode-mode à la limite statique dépend de deux vecteurs d'onde correspondant aux deux modes dont les fluctuations peuvent mettre en jeu des régimes d'énergie totalement séparés. L'expression exacte du couplage mode-mode statique conduit cependant à un problème auto-cohérent assez complexe du point de vue numérique. À ce dernier propos, en raison du nombre élevé de paramètres d'ordre, l'extraction des racines va faire intervenir des algorithmes matriciels, donnant lieu à un problème numérique non trivial mais somme toute plus riche.

## ANNEXE A

### Bosonisation et fonctions de corrélations.

Dans cet annexe, nous présentons les étapes du calcul de la fonction de corrélation charge-charge à l'aide de l'hamiltonien électronique bosonisé. Si nous prenons en compte le fait que les corrélations électroniques de la phase spin-Peierls mettent en jeu des degrés de liberté d'énergies caractéristiques largement inférieures au gap de charge, nous pouvons négliger le terme sine-Gordon et garder uniquement la partie quadratique de l'hamiltonien des secteurs charges et spin. Définissons alors le champ  $ODC - 2k_F$  en posant:

$$O_{ODC}(x, \tau) = \frac{1}{\pi\alpha} e^{[-2ik_F x + \sqrt{2}\phi_\rho(x, \tau)]} \cos[\sqrt{2}\phi_\sigma(x, \tau)]. \quad (A.1)$$

Où les indices  $\rho$  et  $\sigma$  désignent les variables bosoniques de charge et de spin, respectivement. La fonction de corrélation associée à ce champ  $ODC - 2k_F$  va alors s'exprimer:

$$K(x, \tau) = -\langle T_\tau O_{ODC}(x, \tau) O_{ODC}^*(0, 0) \rangle. \quad (A.2)$$

Étant donné que les corrélations de spin et de charge se factorisent conformément au principe de séparation spin-charge, nous pouvons récrire  $K(x, \tau)$  sous une forme simple faisant intervenir le produit des fonctions de corrélations de spin et de charge,  $K_\sigma(x, \tau)$  et  $K_\rho(x, \tau)$ . Le problème se ramène ainsi à celui du calcul de  $K_\nu(x, \tau)$ , où  $\nu \equiv \sigma, \rho$ . La fonction  $K_\nu(x, \tau)$  peut également être s'exprimée comme il suit:

$$K_\nu(x, \tau) = \frac{1}{(2\pi\alpha)^2} \sum_{p=\pm 1} \langle T_\tau e^{p\sqrt{2}\theta_\nu(x, \tau)} \rangle, \quad (A.3)$$

$$\theta_\nu(x, \tau) = \phi_\nu(x, \tau) - \phi_\nu(0, 0).$$

En absence du terme de masse, l'hamiltonien bosonisé se réduit à [38,51,58]:

$$H_\nu = \rho_\nu \int \frac{dx}{2} [\phi_{\nu, \tau}(x)^2 + v_\nu^2 \phi_{\nu, x}(x)^2] d\tau,$$

où  $\rho_\nu$  est un facteur de normalisation. Dans l'espace de Fourier de Matsubara, l'expression ci-dessus devient:

$$H_\nu = -\frac{\rho_\nu}{\beta L} \sum_{q, \omega_m} (\omega_m^2 + q^2 v_\nu^2) \phi_\nu^2. \quad (A.4)$$

Nous rappelons que pour un hamiltonien quadratique, la moyenne de l'exponentiel d'une fonction quelconque est définie par l'identité:

$$\langle e^{i\varphi} \rangle = e^{-1/2\langle \varphi^2 \rangle}.$$

Reformulons cette identité en définissant deux fonctions de corrélations  $K_\nu(\tau)$  et  $\kappa_\nu(x, \tau)$  telles  $K_\nu(x, \tau) = e^{-\kappa_\nu(x, \tau)/2}$ . Ainsi,

$$\begin{aligned} \kappa_\nu(x, \tau) &= \langle [\phi_\nu(x, \tau) \pm \phi_\nu(0, 0)]^2 \rangle \\ &= \frac{2\rho_\nu}{\beta L} \sum_{q, \omega_m} [1 \pm \cos(qx - \omega_m \tau)] \langle \phi_\nu^2(q, \omega_m) \rangle. \end{aligned} \quad (A.5)$$

La moyenne dans (A.5) est calculée sur l'hamiltonien quadratique (A.4), conduisant alors à:

$$\kappa_\nu(x, \tau) = \frac{2\rho_\nu}{\beta L} \sum_{q, \omega_m} \frac{1 + \cos(qx - \omega_m \tau)}{\omega_m^2 + q^2 v_\nu^2}.$$

Sommons à présent sur les fréquences de Matsubara des bosons, grâce à l'identité remarquable suivante:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1 \pm \cos(my)}{m^2 + a^2} = \frac{\pi}{a \sinh(a\pi)} [\cosh(a\pi) \pm \cosh a(\pi - y)],$$

et effectuons ensuite une approximation continue sur le vecteur d'onde  $q$ . Nous obtenons:

$$\kappa_\nu(x, \tau) = \frac{\rho_{nv}}{2\pi v_\nu} \int \frac{dq}{q} \frac{e^{-\alpha q}}{\sinh(qv_\nu \beta/2)} [\cosh(v_\nu q \beta/2) \pm \cos(qx) \cosh(qv_\nu \tau - qv_\nu \beta/2)]. \quad (A.6)$$

Le calcul de l'intégrale ci-dessus conduit finalement à l'expression:

$$\begin{aligned} K_\nu(x, \tau) &= \left( \frac{\pi^2 \alpha^2 (\tau/\beta)^2 + (x/\beta v_F)^2}{(\alpha + v_F \tau)^2 + x^2} \right)^{1/\eta_\nu} \\ &\times \left( \frac{1}{\sinh[2\pi(x + iv_\nu \tau)/2\beta v_\nu]} \right)^{1/\eta_\nu} \left( \frac{1}{\sinh[2\pi(x - iv_\nu \tau)/2\beta v_\nu]} \right)^{1/\eta_\nu}. \end{aligned} \quad (A.7)$$

avec

$$\eta_\nu = \frac{4\pi v_\nu}{\rho_\nu}$$

. Dans le cas d'une bande demie-remplie et en présence d'un gap de charge, le groupe de renormalisation prévoit un régime de couplage fort dans le secteur charge (i.e.  $g_3$  devient très grand) et  $2/\eta_\rho = 0$ , alors que  $2/\eta_\sigma = 1$ . Sur la base de ces considérations et en suivant la méthode proposée dans la référence [92], nous obtenons très facilement la transformée de Fourier de  $K(x, \tau)$  qui n'est rien d'autre que la fonction de corrélation  $\chi(\vec{Q}, T)$  en (5.10).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Jérôme D. et Schulz H. J., *Adv. Phys.* 31, 299(1982).
- [2] Peierls R. E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford, London(1955) p.108.
- [3] Mermin N. D. et Wagner H., *Phys. Rev. Lett.* 17, 1133(1966).
- [4] Bray J. W. et al., *Phys. Rev. Lett.* 35, 744(1975).
- [5] Jacobs I. S. et al., *Phys. Rev.* B14, 3036(1976).
- [6] Cross M. C. et Fisher D. S., *Phys. Rev.* B19, 402(1979).
- [7] Zheng H., *Phys. Rev. B* 50, 6717-6725 (1994).
- [8] Blawid S. and Millis A. J., *Phys. rev.* B63, 115114(2001).
- [9] Blawid S., Deppeler A. and Millis A. J., *Phys. Rev. B* 67, 165105(2003).
- [10] Scalapino D. J., Sears M. et Ferrell R. A., *Phys. Rev.* B6, 3409(1972).
- [11] Tucker J. R. et Halperin B. I., *Phys. Rev.* B3, 3768(1970).
- [12] Schulz H. J. et al., *J. Phys.(Paris)*42, 991(1981).
- [13] Schulz H. J., dans *Low Dimensional Conductors and Superconductors*, eds. Jérôme D. et Caron L. G., Plenum, New York(1986) p.95
- [14] McKenzie R. H., *Phys. Rev.* B51, 6249(1995).
- [15] Bourbonnais C. et Dumoulin B., *J. Phys.(Paris)* I6, 1727(1996).

- [16] Dumoulin B., *Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke* 1997.
- [17] Caron L. G. et Bourbonnais C., *Phys. Rev.* B29, 4230(1984).
- [18] Voit J. et Schulz H. J., *Phys. Rev.* B36, 968(1987) et B38, 10068(1988).
- [19] Krogmann K., *Ang. Chem.(Int. Ed. Engl.)*8, 35(1969).
- [20] Garito A. F. et Heeger A. J., *Nobel Symp.* 24, 129(1973).
- [21] Bourbonnais C. et Jérôme D., dans *Advances in Synthetic Metals* eds. P. Bernier, S. Lefrant et G. Bidan, Elseviers(1999).
- [22] Lee P. A., Rice T. M. et Anderson P. W., *Phys. Rev. Lett.* 31, 462(1973).
- [23] Bartosch L., *Ann. Phys.(Leipzig)*10, 801(2001).
- [24] Su W., Schrieffer J. R. et Heeger A. J., *Phys. Rev.* B22, 2099(1980).
- [25] Dieterich W., *Adv. Phys.* 25, 615(1976).
- [26] Krogmann K., *Ang. Chem.(Int. Ed. Engl.)*8, 35(1969).
- [27] Comès R. and Shirane G, dans *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, eds. J. T. Devresse, R. P. Evrard et V. E. van Doren(Plenum New York and London, 1979) p.17.
- [28] Carneiro K. et al., *Phys. Rev.* B19, 6279(1979).
- [29] Kohn W., *Phys. Rev. Lett.* 2, 393(1959).
- [30] Kuse D. and Zeller H. R., *Phys. Rev. Lett.* 27, 1060(1971).
- [31] Zwick F. et al., *Phys. Rev. Lett.* 81, 2974(1998).
- [32] Sing M. et al., *Phys. Rev.* B68, 125111(2003).
- [33] Metzger R. M., dans *Advances in Synthetic Metals*, eds. P. Bernier, S. Lefrant et G. Bidan, Elseviers(1999) p.317.

- [34] Khanna S. K., Pouget J. P., Comes R., Garito F. and Heeger A. J., Phys. Rev. B16, 1468(1977).
- [35] Heeger A. J., dans *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, eds. J. T. Devresse, R. P. Evrard et V. E. van Doren(Plenumm New York and London, 1979) p.69.
- [36] Takahashi T., Jérôme D., Masin F. and Giral L., J. Phys. C17, 3777(1964).
- [37] Bonner J. C. et Fisher M. E., Phys. Rev. 135, 640(1964).
- [38] Voit J., Rep. Prog. Phys. 58, 977(1995).
- [39] Brun G. et al., C. R. Acad. Sc.(Paris) 284C, 211(1977).
- [40] Bechgaard K. et al., Solid State Commun. 33, 1119(1980).
- [41] Kagoshima S., Kato R., Fukuyama H., Seo H. and Kino H., dans *Advances in Synthetic Metals*, eds. P. Bernier, S. Lefrant et G. Bidan, Elseviers(1999) p.262.
- [42] Moser et al., Eur. Phys. J. B1, 39(1998).
- [43] Jaccard D. et al., J. Phys.: Condens. Matt.13, L89(2001).
- [44] Pouget J. P. et Ravy S., J. Phys. I 6, 1501(1996).
- [45] Penc K. et Mila F., J. Phys. IV3, C2-155(1993); Phys. Rev. B50, 11429(1994).
- [46] Dumm M. et al., Phys. Rev. B61, 511(2000).
- [47] Hertz J. A., Phys. Rev. B14, 1165(1976).
- [48] Chow D. S. et al., Phys. rev. Lett. 81, 3984(1998).
- [49] Abrikosov A. A., Gorkov L. P. et Dzyaloshinskii I. E., dans *Method of Quantum Field Theory in Statistical Physics*(Prentice Hall, Engelwood Cliffs, N.J. 1963.)
- [50] Negele J. W. et Orland H., *Quantum Many-Particle Systems*(Addison-Wesly, NewYork, 1988.)
- [51] Solyom J., Adv. Phys. 28, 201(1979).

- [52] Hubbard J., Phys. Rev. Lett. 3, 77(1959).
- [53] Stratonovich R. L., Sov. Phys. Dokl. 2, 416(1957).
- [54] Hirsch J. E. et Fradkin E., Phys. Rev. Lett. 49, 402(1982); Fradkin E. et Hirsch J. E., Phys. Rev. B27, 1680(1983), *ibid.* 27, 4302(1983).
- [55] Fröhlich H., Proc. Roy. Soc. Ser. A113, 296(1954).
- [56] Emery V. J., dans *Highly Conducting One-dimensional Solids*, eds. Devresse J. T., Evrard R. P. et van Doren V. E.(Plenum New York, 1979) p.247.
- [57] Bychkov Y., Gorkov L. P. et Dzyaloshinskii I. E., Sov. Phys. JETP 23, 489(1966).
- [58] Schulz H. J., Cuniberti G. et Pieri P., cond-mat/9807366.
- [59] Feynman R. P., Phys. Rev. 84, 108(1951).
- [60] Mahan J. D., dans *Many-particle Physics 2<sup>nd</sup>* edt.(Plenum Press, New York, 1990.)
- [61] Dzyaloshinskii I. E. et Iarkin A. I., Sov. Phys. JETP 34, 422(1972).
- [62] Tomonaga S., Prog. Theor. Phys. 5, 349(1950); Luttinger J. M., J. math. Phys. 4, 1154(1963).
- [63] Luther A. et Emery V. J., Phys. Rev. Lett. 33, 589(1974).
- [64] Bourbonnais C., dans *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, eds. Jérôme D. et Caron L. G.(NATO ASI Series, 1987) p.155.
- [65] Bourbonnais C. et Caron L. G., Int. Journ. Mod. Phys. 5, 1033(1991).
- [66] Bichkov Y. A., Gorkov L. P. et Dzyaloshinskii I. E., Sov. Phys. JETP23, 489(1966).
- [67] Bardeen J., Cooper L. N. et Schrieffer J. R., Phys. Rev. 108, 1175(1957).
- [68] Landau L. D. et Lifshitz E. M., *Statistical Physics 2<sup>nd</sup>* edt.(Pergamon, Oxford, 1969).
- [69] Krumhansl J. A. et Schrieffer J. R., Phys. Rev. B11, 3535(1975).



- [70] Currie J. F. et al., Phys. Rev. B22, 477(1980).
- [71] DeLeonardis R. M. et Trullinger S. E., Phys. Rev. B22, 4558(1980).
- [72] Sarker S. K. and Krumhansl J. A., Phys. Rev. B23, 2374(1981).
- [73] Dikandé A. M. and Kofané T. C., Physica D83, 450(1995).
- [74] Wofo P., Kofané T. C. et Bokosah A. S., J. Phys.: Cond. Mat. 4, 3389(1992).
- [75] Yemélé D et Kofané T. C., Phys. Rev. B56, 3353(1997); B62, 5277(2000).
- [76] Willis C. R. et Boesch R., Phys. Rev. B41, 5470(1990).
- [77] Dikandé A. M. et Kofané T. C. Solid State Commun. 89, 283(1994).
- [78] DeLeonardis R. M. et Trullinger S. E., Phys. Rev. B22, 5522(1980).
- [79] Dikandé A. M. and Kofané T. C., Physica A215, 104(1995).
- [80] Schneider T. et Stoll E., Phys. Rev. B22, 5317(1980).
- [81] McKenzie R. H., Phys. Rev. B51, 6249(1995).
- [82] Somorjai R. L. et Hornig D. F., J. Chem. Phys. 36, 1980(1962).
- [83] Schmeltzer D., Zeyher R. and Hanke W., Phys. Rev. B 33, 5121(1986).
- [84] Voit J. et Schulz H. J., Phys. Rev. B 37, 10068(1988).
- [85] Sengupta P., Sandvik A. W. and Campbell D. K., Phys. Rev. B 67, 245103(2003).
- [86] Caron L. G. and Moukouri S., Phys. Rev. Lett. 76, 4050(1996).
- [87] Bursill R. J., McKenzie R. H. and Hamer C. J., Phys. Rev. Lett. 80, 5607(1998).
- [88] Georges A., Kotliar G., Krauth W. and Rozenberg M. J., Rev. Mod. Phys.68, 12(1996).
- [89] Migdal A. B., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 34, 1238(1958).
- [90] Eliashberg G. M., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 38, 966(1960).

- [91] Bourbonnais C., *Synth. Met.* 84, 19 (1997).
- [92] Schulz H. J., *Phys. Rev.* B34, 6372(1986).
- [93] voir par exemple Bourbonnais C. et Caron L. G., *Int J. Mod. Phys.* 5, 1033(1991).
- [94] Bourbonnais C., *Les Houches*, ed. Ducot B. et Rammal R.(Elsevier, 1991.)