

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

GUY SPRONKEN

SUJET

CHANGEMENT DE VALENCE DU Sm DANS LE SmS ET  
DANS LES ALLIAGES DU TYPE  $Sm_{1-x}B_xS$ , ET GROUPE  
DE RENORMALISATION DANS L'ESPACE REEL POUR  
DES SYSTEMES DE FERMIONS.

---

Soutenu le 20 novembre 1980 devant la commission d'Examen

Président F. GAUTIER

Examineurs M. AVIGNON  
B.K. CHAKRAVERTY  
M. CYROT  
R. JULLIEN  
R. MAYNARD



*A mes parents*

*A Françoise*

*A Minouche*



## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Directeur du Groupe des Transitions de Phases, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans son laboratoire et pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Je remercie encore Monsieur le Professeur F. GAUTIER, Directeur du Laboratoire de Structure Electronique des Solides de Strasbourg, d'avoir consenti à présider le jury et Messieurs M. CYROT, Professeur, R. JULLIEN, Maître Assistant et R. MAYNARD, Professeur, pour avoir accepté d'en faire partie.

Les remerciements que j'adresse à Monsieur M. AVIGNON, Chargé de Recherche au C.N.R.S., ne peuvent être bien compris de tous que si ce travail est situé dans son contexte historique : lorsqu'il m'a accepté comme étudiant, je n'avais qu'une formation théorique rudimentaire et le type de travail de recherche qu'il me proposait revêtait alors pour moi un caractère franchement ésotérique. Le défi que je constituais était de taille. Il a su le relever avec patience et compréhension. D'une période d'initiation, nous sommes graduellement passés à une période de collaboration dont les résultats les plus pertinents sont résumés dans cette thèse. Il est important de souligner que celle-ci ne reflète qu'une facette de la formation théorique qu'il a su m'inculquer. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude en lui disant simplement : merci.

Outre Michel AVIGNON, deux autres personnes ont joué un rôle important, en particulier en ce qui concerne la dernière partie de ce travail. Il s'agit de Monsieur R. JULLIEN, qui a bien voulu accepter de nous exposer sa méthode et d'en discuter avec nous les divers aspects et problèmes reliés à son application à des systèmes de fermions, et Monsieur J. RANNINGER, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour nous avoir aidé à en faire une analyse critique. Qu'ils soient assurés ici de toute ma reconnaissance.

C'est un esprit d'équipe qui a rendu ce travail possible ; c'est ce même esprit qui l'a rendu agréable.



<u>CHAPITRE II</u> : ALLIAGES $Sm_{1-x}B_xS$	71
II.1 Model	76
II-1 a) Aspect général	76
II-1 b) Champ cristallin	78
II-1 c) Interaction coulombienne d-f	79
II-1 d) Hamiltonien effectif	80
II.2 Approximation du potentiel cohérent	82
II-3 Densités d'états	86
II-4 Densités d'états partielles	87
II-5 Solution à température nulle	89
II-6 Solution analytique pour $x = 0$	89
II-7 Résultats pour $x$ quelconque. Modèle d'Avignon-Ghatak	92
II-7 a) Substitution trivalente	92
II-7 b) Substitution divalente	95
II-7 c) Interprétation des résultats	99
II-8 Résultats pour $x$ quelconque. Modèle de Falicov	103
II-8 a) Substitution divalente	103
II-8 b) Substitution trivalente	105
II-8 b) i Solution analytique, $x \rightarrow 1$	105
II-8 b) ii Résultats numériques	110
II-9 Discussion	116
II-A Appendice	119
 <u>CHAPITRE III</u> : GROUPE DE RENORMALISATION DANS L'ESPACE DIRECT.	 121
ASPECT FORMEL	
III-1 Méthode de R. Jullien	124
III-2 Renormalisation	126
III-3 Nature de $\Gamma$	129
III-4 Renormalisation d'un produit d'opérateurs	130
III-5 Généralisation à un système $S = \{ S_1, S_2, \dots \}$	132
III-5 a) Généralités	132
III-5 b) Projection d'un opérateur dans $\bar{G}$	133
III-5 c) Projection d'un produit d'opérateurs agissant dans des espaces distincts	134
III-5 c) i Cas d'opérateurs du type Bose	134
III-5 c) ii Cas d'opérateurs du type Fermi	135

## TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LIMITES DE LARGEUR DE BANDE NULLE ET FAIBLE.</u> <u>TRANSITION MAGNETIQUE.</u>	7
I-1 Limite atomique	9
I-1 a) Sans G et sans U	9
I-1 b) Avec interaction G. Approximation Hartree-Fock	12
I-1 c) Solution exacte avec G	15
I-2 Limite de faible largeur de bande	16
I-2 a) Excitations élémentaires	17
I-2 b) Transformation du terme de saut	18
I-3 Solution de l'Hamiltonien transformé	21
I-3 a) Développement en termes de moments	21
I-3 b) Moments dans l'espace réciproque	24
I-3 c) Solution approchée. Système unidimensionnel avec saut sur proches voisins uniquement	25
I-4 Discussion	28
I-4 a) Configurations et ordre de charges	28
I-4 b) Excitations thermiques et paires électron-trou	29
I-5 Magnétisme. Approximation du champ moyen	33
I-5 a) Fonctions de Green	34
I-5 b) Densités d'états	36
I-5 c) Expression de l'énergie moyenne	38
I-6 Modèle de bande	39
I-7 Solution	42
I-8 Critère de stabilité de la solution magnétique	43
I-9 Position du niveau de Fermi	45
I-10 Exemples numériques. Diagrammes de phases	48
I-11 Discussion	52
I-A Appendice	70

III-6 Renormalisation de S	137
III-6 a) Renormalisation dans $\Gamma^a$	139
III-6 b) Renormalisation dans $\Gamma^s$	141
III-6 c) $\text{Dim}(\Gamma_i) = 2$ . Transformation de Wigner-Jordan	142
III-7 Densité électronique dans l'espace réel. Niveau de Fermi	143
<u>CHAPITRE IV : APPLICATION DU GROUPE DE RENORMALISATION A UN</u>	147
CAS SIMPLE	
IV-1 Mise en forme pour l'application du Groupe de renormalisation	149
IV-2 Renormalisation de $H_i^{(n)}$	153
IV-3 Renormalisation de $H_{i,i+1}^{(n)}$	153
IV-3 a) Terme d'interaction	153
IV-3 b) Terme de transfert d'électrons	154
IV-3 c) Expression complète de la renormalisation de $H_{i,i+1}^{(n)}$	155
IV-4 Renormalisation de $H^{(n)}$	155
IV-5 Energie fondamentale	156
IV-6 Valeurs moyennes et corrélations	158
IV-6 a) Valeur moyenne $\langle n_\ell^{(0)}(p) \rangle$	160
IV-6 b) Valeurs moyennes du type $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$	161
IV-6 b) i $\langle c_1^\dagger(0)(\delta) c_1(q) \rangle$	161
IV-6 b) ii $\langle c_1^\dagger(0)(\delta) c_\ell^{(0)}(q') \rangle ; \ell \geq 2$	162
IV-6 c) Valeurs moyennes du type $\langle n_i n_j \rangle$	162
IV-6 c) i $\langle n_1^{(0)}(\delta) n_1^{(0)}(q') \rangle$	162
IV-6 c) ii $\langle n_1^{(0)}(\delta) n_\ell^{(0)}(q') \rangle ; \ell \geq 2$	163
IV-7 Résultats numériques	163
IV-7 a) Points fixes et point critique	164
IV-7 b) $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$	166
IV-7 c) $\langle n_i n_j \rangle$	168
IV-7 d) Discussion	174
IV-8 Développements récents	175
IV-9 Fluctuations quantiques	179
IV-10 Modèle équivalent	183
<u>CONCLUSION</u>	185

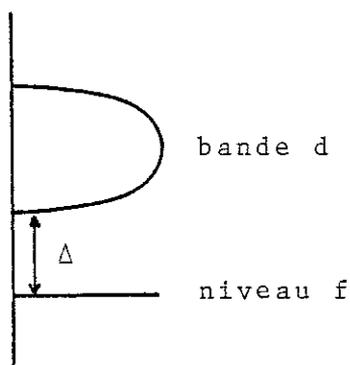


## INTRODUCTION



Il est maintenant bien admis que le mécanisme fondamental responsable du changement de valence dans les monochalcogénures de terres-rares est l'abaissement de la bande de conduction sous effet de pression appliquée<sup>1</sup>. A ceci s'ajoute un mécanisme intrinsèque de stabilisation de valence intermédiaire: l'hybridation. La structure de bande de ces composés est la suivante: une bande de conduction dont l'origine provient essentiellement de l'hybridation des orbitales 5d-6s et un niveau ionique 4f<sup>n</sup>.

La nature exacte des états en bas de bande de conduction n'a pas été jusqu'ici clairement établie; cependant des calculs de structure de bande<sup>2</sup> de même que certaines mesures optiques<sup>3</sup> ont montré qu'ils avaient principalement un caractère d. Il est donc raisonnable d'admettre que la bande de conduction soit formée d'orbitales t<sub>2g</sub> provenant de la séparation des niveaux d par le champ cristallin. Dorénavant nous appellerons cette bande simplement "bande d". En toute rigueur, les états 4f<sup>n</sup> sont des états ioniques à plusieurs électrons et devraient être traités en tant que tel. Les résultats expérimentaux indiquent cependant que le changement de valence est peu sensible au détail de la structure ionique et dans un but évident de simplification, nous remplaçons ce niveau ionique par un niveau unique noté f. La correspondance entre les deux est rétablie de la façon suivante: à un état f occupé correspond la configuration 4f<sup>n</sup>; à un état f vide, la configuration 4f<sup>n-1</sup>. Dans le cadre de ces simplifications, la structure de bande prend l'allure schématisée de la figure suivante:



où  $\Delta$  est le gap entre le bas de bande  $d$  et le niveau localisé  $f$ . Lorsqu'une pression externe est appliquée, la maille du composé est réduite et par voie de conséquence, la grandeur du champ cristallin augmentée. La bande  $d$  est alors abaissée et cette réduction du gap est favorable au dépeuplement du niveau localisé. Il est facile de montrer cependant que ce dépeuplement est graduel et donc qu'un modèle aussi simple ne peut en aucun cas expliquer les transitions du premier ordre observées expérimentalement sur certains composés comme le sulfure de samarium SmS (sous pression, le SmS subit une transition du premier ordre pour une pression critique de l'ordre de 6.5 kbars<sup>1</sup>). En d'autres mots, une configuration du type de celle de la figure In-1 n'est jamais instable, quelle que soit la valeur du gap (donc de la pression). Un mécanisme additionnel menant éventuellement à l'instabilité est donc nécessaire; il s'agit en fait de l'interaction de répulsion entre électrons itinérants et localisés. Le modèle le plus simple incluant les différents mécanismes mentionnés est le modèle de Falicov<sup>4</sup>. L'Hamiltonien qui lui est associé s'écrit:

$$H = \sum_i \{ \epsilon_d d_i^\dagger d_i + \epsilon_f f_i^\dagger f_i + V d_i^\dagger f_i + V^* f_i^\dagger d_i \} + G \sum_i n_i^d n_i^f + \sum_{i \neq j} t_{ij} d_i^\dagger d_j \quad \text{In-1}$$

$\epsilon_d$  et  $\epsilon_f$  sont respectivement les positions du centre de la bande  $d$  et du niveau localisé;  $V$  est l'hybridation que l'on suppose constante;  $G$  est un paramètre caractérisant l'interaction de répulsion et  $t_{ij}$ , l'intégrale de transfert du site  $j$  au site  $i$  ( $t_{ij} = t_{ji}$ );  $n_i^d$  et  $n_i^f$  sont les opérateurs d'occupation de la bande  $d$  et du niveau  $f$  sur le site  $i$ ; on a  $n_i^d = d_i^\dagger d_i$  et  $n_i^f = f_i^\dagger f_i$ . Les deux premiers termes de In-1 constituent la partie intra-atomique de  $H$  alors que le dernier, la partie "saut" c'est-à-dire le terme de bande.

L'étude de  $H$  dans des cas particuliers (largeur de bande nulle ou faible) fera l'objet de la première partie du chapitre I. Dans la seconde, on tient compte du spin des électrons et on ajoute à  $H$  un terme supplémentaire de répulsion entre électrons  $f$  de spins opposés; c'est l'Hamiltonien d'interaction de Hubbard:

$$\frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\bar{\sigma}}^f \quad \text{In-2}$$

L'application d'une pression externe n'est pas le seul moyen capable d'induire un changement de valence des ions de terres-rares<sup>1</sup>. La substitution des ions de terres-rares R par d'autres éléments B en est un autre. En effet, la maille de l'alliage  $R_{1-x}B_xS$  ainsi formé change en fonction de la concentration du substituant; c'est l'effet de taille qui se traduit par une modification de l'intensité du champ cristallin, modification qui peut dans certains cas de substitution être favorable à l'abaissement de la bande de conduction de l'alliage et donc provoquer la délocalisation des électrons f. Augmenter la concentration de l'élément substituant correspond, en un certain sens, à faire varier la pression effective induite sur un site de terre-rare. Cependant le mécanisme de dépeuplement du niveau f ne peut être réduit à des effets de pression effective seule; la position relative des bandes d des composés RS et BS purs joue aussi un rôle important. Dans le second chapitre, nous étudions un modèle théorique simple incluant les effets du champ cristallin sous forme explicite et nous mettons en évidence les rôles relatifs joués par ces effets de taille et ces effets purement électroniques.

La solution de l'Hamiltonien  $In-1$  par la méthode des fonctions de Green (formalisme de Zubarev<sup>5</sup>) au-delà de l'approximation du champ moyen présente deux difficultés majeures:

a) afin de ramener l'ensemble des équations d'évolution des différentes fonctions de Green à un système d'équations traitables analytiquement, on doit procéder à certaines troncations. Certes celles-ci permettent le traitement formel du système d'équations mais leur justification sur le plan physique est toujours délicate voire impossible. Dans ces conditions, il devient difficile de déterminer si les résultats obtenus (par exemple la nature d'une transition) sont la conséquence des approximations effectuées où s'ils reflètent réellement la physique contenue dans le modèle. Ce genre de difficulté existe même avec l'approximation Hartree-Fock. Dans le chapitre I on montre qu'un tel traitement de l'Hamiltonien H dans la limite atomique conduit à prédire l'existence d'une transition du premier ordre alors que la solution exacte indique que

celle-ci est toujours du second ordre.

b) à cela s'ajoute une difficulté encore beaucoup plus grave: au delà de l'approximation du champ moyen, le traitement de  $H$  par les fonctions de Green devient inconsistant. En particulier on peut montrer<sup>6</sup> que la valeur moyenne du terme d'interaction n'est pas définie de façon unique; il en est par conséquent de même de l'énergie du système et donc du niveau de Fermi. Le même genre de difficulté apparaît dans le traitement de l'Hamiltonien de Hubbard<sup>7</sup> et il appert donc que c'est un problème inhérent à la méthode de troncation utilisée. Ce problème n'a pas reçu à ce jour de réponse satisfaisante et c'est pourquoi nous nous sommes limités, dans la seconde partie du premier chapitre à un simple traitement en champ moyen de  $H$ .

Bref, ou bien on effectue un calcul au delà de l'approximation Hartree-Fock et l'on rencontre le problème d'incohérence mentionné, ou bien on se limite à ce niveau d'approximation auquel cas on néglige tout effet de corrélation sur la stabilité du système électronique. Nous avons donc cherché à appliquer une autre méthode que celle des fonctions de Green. Il s'agit de la méthode du Groupe de Renormalisation dans l'espace direct telle que développée récemment par R. Jullien et al.<sup>8</sup>. L'application de cette technique à des systèmes de fermions présente cependant certaines difficultés que nous discuterons dans le chapitre III. Finalement, dans un dernier chapitre on applique cette méthode à un modèle simple présentant une transition ordre-désordre. Fonctions de corrélation, longueur de corrélation et paramètre d'ordre y sont discutés.

CHAPITRE I

LIMITES DE LARGEUR DE BANDE NULLE ET FAIBLE

TRANSITION MAGNETIQUE



Deux parties composent ce chapitre: 1) dans un premier temps, on obtient la solution de l'Hamiltonien In-1 dans les limites de largeur de bande nulle, solutions exacte et Hartree-fock sont alors comparées, et de largeur de bande faible pour laquelle une méthode de moments est utilisée; puis 2) tenant compte du spin des électrons, on met en évidence, dans le cadre de l'approximation du champ moyen, l'influence des différents mécanismes mis en jeu sur les transitions magnétiques du système. En particulier, on donne quelques diagrammes de phases dans l'espace des paramètres  $\Delta$ ,  $G$ ,  $U$  et  $|V|$ .

I-1 Limite atomique.

I-1 a) Sans G et sans U.

Dans la limite de largeur de bande nulle, l'Hamiltonien du système s'écrit, lorsque l'on omet les termes d'interactions de Falicov et de Hubbard:

$$H_a = \sum_i \{ \epsilon_d n_i^d + \epsilon_f n_i^f + V d_i^\dagger f_i + V^* f_i^\dagger d_i \} \quad \text{I-1}$$

$H_a$  est une forme quadratique qui peut être diagonalisée par la transformation canonique suivante:

$$\begin{bmatrix} d_i \\ f_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s & q \\ -q & s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_{i\uparrow} \\ \alpha_{i\downarrow} \end{bmatrix} \quad \text{I-2}$$

avec:

$$s = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 1 + \Delta / \sqrt{(\Delta^2 + 4|V|^2)} \}^{1/2} \quad s^2 + |q|^2 = 1$$

$$q = \frac{-V}{\sqrt{2}|V|} \{ 1 - \Delta / \sqrt{(\Delta^2 + 4|V|^2)} \}^{1/2} \quad \Delta = \epsilon_d - \epsilon_f \quad \text{I-3}$$

L'indice de pseudo-spin  $\sigma$  des opérateurs  $\alpha_{i\sigma}$  prend les valeurs  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  lorsqu'il identifie les opérateurs et les valeurs

+ (↑) ou - (↓) lorsqu'il apparaît comme coefficient dans les expressions formelles comme celle de l'énergie. Le résultat de la transformation est:

$$H_a = \sum_{i\sigma} \lambda_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{i\sigma} \quad \text{I-4}$$

où les énergies propres  $\lambda_{i\sigma}$  sont données par:

$$\lambda_{i\sigma} = \frac{1}{2} \{ \varepsilon_d + \varepsilon_f + \sigma \sqrt{(\Delta^2 + 4|V|^2)} \} \quad \text{I-5}$$

La transformation I-2 est unitaire et en conséquence, les nouveaux opérateurs  $\alpha_{i\sigma}$  obéissent aux mêmes relations d'anticommutation que les  $d_i$  et  $f_i$ :

$$\begin{aligned} \{ \alpha_{i\sigma}, \alpha_{j\sigma'} \} &= 0 \\ \{ \alpha_{i\sigma}, \alpha_{j\sigma'}^\dagger \} &= \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned} \quad \text{I-6}$$

Explicitant I-2, on montre facilement que les opérateurs d'occupation  $n_i^d$  et  $n_i^f$  sont reliés aux nouveaux opérateurs par:

$$\begin{aligned} n_i^d &= s^2 n_{i\uparrow}^\alpha + |q|^2 n_{i\downarrow}^\alpha + sq \alpha_{i\uparrow}^\dagger \alpha_{i\downarrow} + sq^* \alpha_{i\downarrow}^\dagger \alpha_{i\uparrow} \\ n_i^f &= s^2 n_{i\downarrow}^\alpha + |q|^2 n_{i\uparrow}^\alpha - sq \alpha_{i\uparrow}^\dagger \alpha_{i\downarrow} - sq^* \alpha_{i\downarrow}^\dagger \alpha_{i\uparrow} \end{aligned} \quad \text{I-7}$$

de telle sorte que:

$$\sum_i (n_i^d + n_i^f) = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^\alpha \quad ; \quad n_{i\sigma}^\alpha = \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{i\sigma} \quad \text{I-8}$$

On montre encore que:

$$d_{i\uparrow}^\dagger f_i = s^2 \alpha_{i\uparrow}^\dagger \alpha_{i\downarrow} - (q^*)^2 \alpha_{i\downarrow}^\dagger \alpha_{i\uparrow} + sq^* (n_{i\downarrow}^\alpha - n_{i\uparrow}^\alpha) \quad \text{I-9}$$

L'obtention des valeurs moyennes  $\langle n_{i\sigma}^\alpha \rangle$  est triviale:

$$\langle n_{i\sigma}^\alpha \rangle = J(\lambda_{i\sigma}) \quad \text{I-10}$$

où  $J(\omega)$  est la fonction de Fermi-Dirac:

$$J(\omega) = \{ \exp(\omega - \mu) / KT + 1 \}^{-1} \quad \text{I-11}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique. Montrons que la valeur moyenne du produit croisé  $\langle \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{i\bar{\sigma}} \rangle$  est nulle. Si  $S$  est une opération qui commute avec l'Hamiltonien  $H_a$ , alors<sup>9</sup>:

$$\langle [A, S] \rangle = 0 \quad \forall A$$

En effet, de la définition même de la valeur moyenne, on a :

$$\langle AS \rangle = \text{Tr}\{A S e^{-\beta H_a}\}$$

mais  $[S, H_a] = 0$  et donc :

$$\langle AS \rangle = \text{Tr}\{A e^{-\beta H_a} S\}$$

or  $\text{Tr}\{A_1 A_2 A_3\} = \text{Tr}\{A_3 A_1 A_2\}$  et

$$\langle AS \rangle = \text{Tr}\{S A e^{-\beta H_a}\} = \langle SA \rangle$$

d'où le résultat annoncé

$$\langle [A, S] \rangle = 0 \tag{I-12}$$

Posons  $S = n_{i\uparrow}^\alpha$  ; on vérifie aisément que  $[n_{i\uparrow}^\alpha, H_a] = 0$ . Appliquant I-12 et utilisant les relations d'anticommutation I-6, on obtient :

$$\langle [n_{i\uparrow}^\alpha, \alpha_{i\downarrow}^\dagger \alpha_{i\uparrow}] \rangle = \langle \alpha_{i\downarrow}^\dagger \alpha_{i\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{i\uparrow}^\dagger \alpha_{i\downarrow} \rangle = 0 \tag{I-13}$$

de telle sorte que les valeurs moyennes de I-7 et de I-9 se réduisent à :

$$\begin{aligned} \langle n_i^d \rangle &= s^2 \langle n_{i\uparrow}^\alpha \rangle + |q|^2 \langle n_{i\downarrow}^\alpha \rangle \\ \langle n_i^f \rangle &= s^2 \langle n_{i\downarrow}^\alpha \rangle + |q|^2 \langle n_{i\uparrow}^\alpha \rangle \\ \langle d_{i\uparrow}^\dagger f_i \rangle &= sq * \{ \langle n_{i\downarrow}^\alpha \rangle - \langle n_{i\uparrow}^\alpha \rangle \} \end{aligned} \tag{I-14}$$

Ce système d'équations est soumis à la loi de conservation suivante :

$$\frac{1}{N} \sum_i \langle n_i^d + n_i^f \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i\sigma} \langle n_{i\sigma}^\alpha \rangle = 1 \tag{I-15}$$

où N est le nombre total de sites. De I-10, I-11 et de la contrainte sur le nombre total de particules I-15, on obtient la position du potentiel chimique  $\mu$  :

$$\mu = \frac{1}{2}(\lambda_\uparrow + \lambda_\downarrow) = \frac{1}{2}(\epsilon_d + \epsilon_f) \tag{I-16}$$

qui est indépendant de la température. Par conséquent, le niveau de Fermi est  $E_F = \mu$ . Remplaçant dans I-11 le potentiel chimique par son expression, on obtient:

$$\langle n_{i\sigma}^\alpha \rangle = \{ \exp(\lambda_\sigma - \lambda_\sigma^-) / KT + 1 \}^{-1} \quad \text{I-17}$$

Puisque  $\lambda_\uparrow - \lambda_\downarrow = \sqrt{(\Delta^2 + 4|V|^2)} > 0$ , à température nulle on a donc:

$$\langle n_{i\uparrow}^\alpha \rangle = 1 - \langle n_{i\downarrow}^\alpha \rangle = 0 \quad \text{I-18}$$

et finalement:

$$\begin{aligned} \langle n_i^d \rangle &= 1 - \langle n_i^f \rangle = |q|^2 \\ \langle d_i^\dagger f_i \rangle &= sq^* \end{aligned} \quad \text{I-19}$$

Cette dernière expression peut être encore mise sous la forme suivante:

$$\Delta/2|V| = x/\sqrt{(1-x^2)} \quad ; \quad x = 1 - 2\langle n_d \rangle \quad \text{I-20}$$

où nous avons posé  $\langle n_i^d \rangle = \langle n_d \rangle$  puisque les valeurs moyennes, d'après I-17 et I-14, ne dépendent pas du site  $i$  (les sites sont complètement découplés dans la limite atomique). I-19 montre que sous les seuls effets de l'hybridation, le peuplement du niveau  $d$  se fait graduellement. En particulier, pour  $\Delta = 0$ ,  $\langle n_d \rangle = 1/2$  (cf. I-3).

#### I-1 b) Avec interaction G. Approximation Hartree-Fock.

Le terme d'interaction de Falicov, dans l'approximation du champ moyen, est:

$$G \sum_i n_i^d n_i^f \rightarrow G \sum_i \{ \langle n_i^d \rangle n_i^f + \langle n_i^f \rangle n_i^d \} \quad \text{I-21}$$

et il suffit, pour obtenir l'Hamiltonien du système, de remplacer  $\varepsilon_d$  et  $\varepsilon_f$  dans I-1 par:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_d &= \varepsilon_d + G \langle n_i^f \rangle \\ \tilde{\varepsilon}_f &= \varepsilon_f + G \langle n_i^d \rangle \end{aligned} \quad \text{I-22}$$

Les développements du paragraphe précédent peuvent être répétés et on obtient l'équation de self-consistance suivante pour  $x$ :

$$(\Delta + Gx)/2|V| = x/\sqrt{(1 - x^2)} \quad \text{I-23}$$

Le niveau de Fermi est ici encore donné par I-16 avec la substitution évidente  $\varepsilon_{d,f} \rightarrow \tilde{\varepsilon}_{d,f}$ . A  $T = 0$ , le résultat I-18 reste valable de telle sorte que la valeur moyenne de l'énergie par site, mesurée par rapport au niveau de Fermi, est donnée par:

$$E(\Delta, \langle n_d \rangle) = (\tilde{\lambda}_\downarrow - \tilde{\lambda}_\uparrow)/2 - G\langle n_d \rangle \langle 1 - n_d \rangle \quad \text{I-24}$$

expression obtenue de I-5 (avec la substitution  $\lambda_\sigma \rightarrow \tilde{\lambda}_\sigma$  correspondant à I-22) de laquelle on a retranché le terme d'interaction qui, dans l'approximation du champ moyen, est compté deux fois. Plus explicitement, on a:

$$E(\Delta, x) = \frac{-1}{2} \sqrt{(\Delta + Gx)^2 + 4|V|^2} - G(1 - x^2)/4 \quad \text{I-25}$$

Remarquons immédiatement que:

$$E(\Delta, x) = E(-\Delta, -x) \quad \text{I-26}$$

Dans la figure I-1, on a tracé schématiquement les deux membres de l'équation I-23. Puisque le membre de droite de cette équation self-consistante est une fonction monotone croissante, il appert que I-23 admet plusieurs solutions si:

$$G/2|V| > 1 \quad \text{I-27}$$

Cherchons la valeur du gap pour lequel, lorsque l'inégalité I-27 est satisfaite, le système subit une transition du premier ordre. Examinons au préalable le cas  $\Delta = 0$ . Les trois solutions possibles sont alors:

$$x_\pm = \frac{\pm 1}{G} \sqrt{(G^2 - 4|V|^2)} \quad \text{et} \quad x = 0 \quad \text{I-28}$$

De I-25, on montre que:

$$E(0, x_+) = E(0, x_-) < E(0, 0)$$

I-29

et la solution  $x = 0$  (ie.  $\langle n_d \rangle = 1/2$ ) est instable. D'autre part, lorsque  $\Delta_2 < \Delta < \Delta_1$  (voir figure I-1), le système admet trois solutions notées  $x_1, x_2, x_3$  avec  $x_1 < x_2 < x_3$ . Soit  $x_1$  la solution qui minimise l'énergie lorsque le gap prend la valeur  $\Delta$ . De la propriété de symétrie I-26, on conclut que  $-x_1$  minimisera l'énergie pour une valeur du gap valant  $-\Delta$ . De ce dernier résultat de même que de I-29, on en déduit que la solution intermédiaire  $x_2$  est toujours instable et que la transition du premier ordre se produit à  $\Delta = 0$ . L'évolution de  $\langle n_d \rangle$  en fonction du gap est donnée dans la figure I-2.

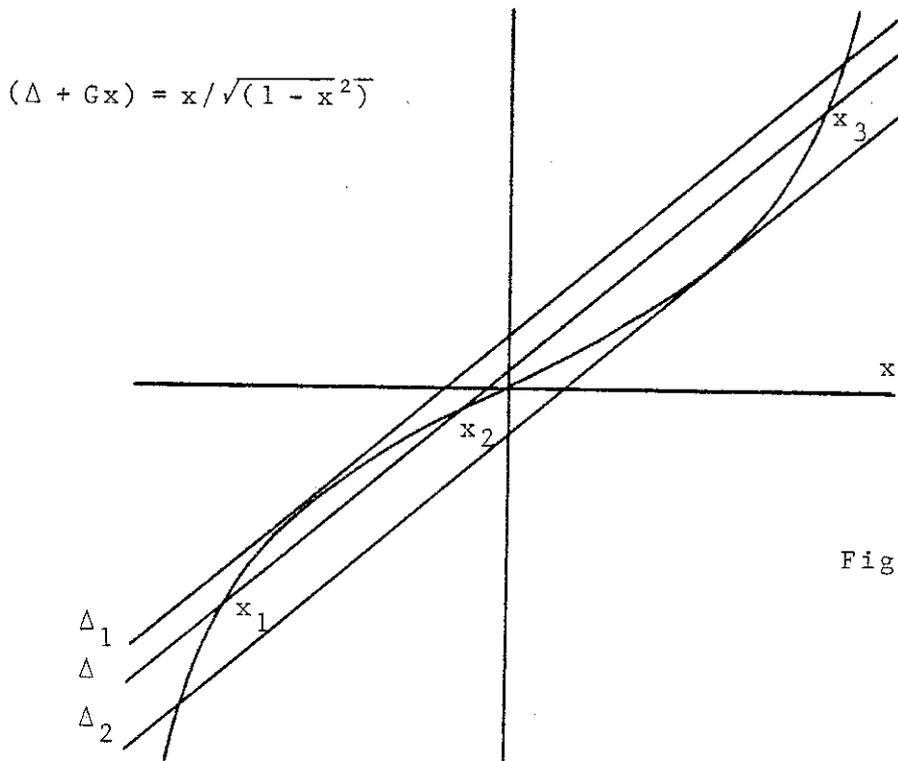


Figure I-1

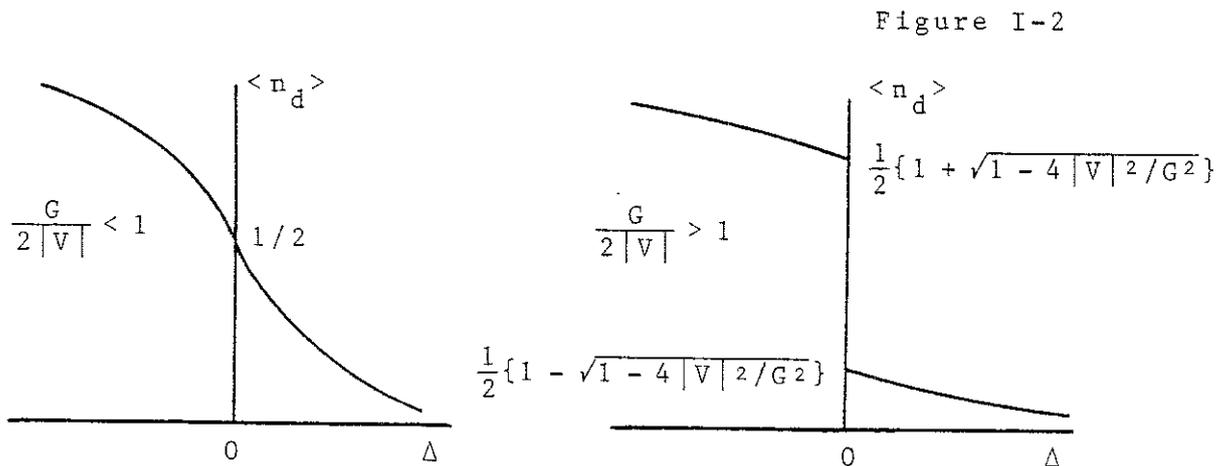


Figure I-2

I-1 c) Solution exacte avec G.

Afin de bien fixer les idées, réécrivons l'Hamiltonien incluant le terme d'interaction de Falicov.

$$H_0 = \sum_i \{ \varepsilon_d n_i^d + \varepsilon_f n_i^f + V d_{i f}^\dagger + V f_{i d}^\dagger + G n_i^d n_i^f \} \quad \text{I-30}$$

Observons que l'Hamiltonien d'interaction commute avec  $H_0$  et donc que le nombre de sites doublement occupés est une constante de mouvement. Cela signifie en particulier que les opérateurs  $n_{i\sigma}^\alpha$  sont diagonaux dans la même représentation qui diagonalise  $H_0$ . Réécrivons le terme d'interaction à l'aide de la transformation unitaire I-2. On montre que:

$$n_i^d n_i^f = n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\alpha \quad \text{I-31}$$

de telle sorte que, dans la nouvelle représentation,  $H_0$  s'écrit:

$$H_0 = \sum_i \{ \lambda_\uparrow n_{i\uparrow}^\alpha + \lambda_\downarrow n_{i\downarrow}^\alpha + G n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\alpha \} \quad \text{I-32}$$

Comme pour I-13, on montre que  $\langle \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{i\bar{\sigma}} \rangle = 0$  et les valeurs moyennes  $\langle n_i^d \rangle$  et  $\langle n_i^f \rangle$  sont ici encore reliées aux quantités  $\langle n_{i\sigma}^\alpha \rangle$  par les relations I-14. Déterminons ces valeurs moyennes. Les commutateurs utiles sont:

$$\begin{aligned} [\alpha_{i\sigma}, H_0] &= \lambda_\sigma \alpha_{i\sigma} + G n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} \\ [n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma}, H_0] &= (G + \lambda_\sigma) n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} \end{aligned} \quad \text{I-33}$$

d'où les expressions suivantes pour les fonctions de Green:

$$\begin{aligned} (\omega - \lambda_\sigma) \langle \langle \alpha_{i\sigma} | \alpha_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= 1 + G \langle \langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} | \alpha_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle \\ (\omega - \lambda_\sigma - G) \langle \langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} | \alpha_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= \langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \rangle \end{aligned} \quad \text{I-34}$$

Ce système d'équations donne:

$$\langle \langle \alpha_{i\sigma} | \alpha_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \frac{1 - \langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \rangle}{\omega - \lambda_\sigma} + \frac{\langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \rangle}{\omega - \lambda_\sigma - G} \quad \text{I-35}$$

d'où l'on tire les valeurs moyennes recherchées:

$$\begin{bmatrix} 1 & J(\lambda_{\uparrow}) - J(\lambda_{\uparrow} + G) \\ J(\lambda_{\downarrow}) - J(\lambda_{\downarrow} + G) & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle n_{i\uparrow}^{\alpha} \rangle \\ \langle n_{i\downarrow}^{\alpha} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J(\lambda_{\uparrow}) \\ J(\lambda_{\downarrow}) \end{bmatrix} \quad \text{I-36}$$

où  $J(\omega)$  est donné en I-11. De la contrainte sur le nombre total de particules I-15 et de I-36, on obtient le potentiel chimique ( $\mu$  est indépendant de la température et  $E_F = \mu$ ):

$$\mu = \frac{\lambda_{\uparrow} + \lambda_{\downarrow} + G}{2} = \frac{\varepsilon_d + \varepsilon_f + G}{2} \quad \text{I-37}$$

et finalement:

$$\langle n_{i\sigma}^{\alpha} \rangle = \left\{ 1 + \frac{1 + \exp(\lambda_{\sigma} + G - \lambda_{\sigma}^-)/KT}{1 + \exp(\lambda_{\sigma}^- + G - \lambda_{\sigma})/KT} \right\}^{-1} \quad \text{I-38}$$

Prenant la limite lorsque  $T \rightarrow 0$ , on a:

$$\langle n_{i\uparrow}^{\alpha} \rangle = 1 - \langle n_{i\downarrow}^{\alpha} \rangle = 0 \quad \text{I-39}$$

et ce quelque soit la valeur du gap. Ainsi  $\langle n_i^d \rangle = \langle n_d \rangle$  est donné par la même expression I-19 qu'en absence d'interaction  $G$ . La transition du premier ordre obtenue dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock est donc une conséquence de ce découplage plutôt qu'une caractéristique intrinsèque du modèle. En fait, cette approximation n'a aucun sens dans la limite atomique puisqu'en absence d'itinérance, le nombre d'électrons sur chacun des sites est conservé.

## I-2 Limite de faible largeur de bande.

Passons maintenant à l'étude du système dans la limite de faible largeur de bande. Pour ce faire, nous utilisons une méthode de moments développée par Harris et Lange<sup>10</sup>. Cette méthode consiste essentiellement à développer en série le terme de perturbation à l'aide d'une transformation canonique choisie tel qu'à tous les ordres, l'Hamiltonien transformé conserve certains bons nombres quantiques de l'Hamiltonien non-perturbé. Même dans les cas simples, cette méthode permet difficilement d'obtenir des résultats quantitatifs. Par conséquent, nous nous limiterons au premier ordre du développement et nous nous bornerons à une étude

approchée des solutions du modèle dans le cas d'un système unidimensionnel. En particulier, nous mettons en évidence le rôle joué par le paramètre d'ordre à courte distance sur ces solutions.

I-2 a) Excitations élémentaires.

Dans la limite atomique, trois quantités sont conservées: le nombre d'électrons  $\uparrow$  et  $\downarrow$  de même que le nombre de sites doublement occupés. Tous les sites sont indépendants et un état propre général du système s'exprime comme produit tensoriel de configurations de sites de la forme

$$|\psi_i\rangle = \left| \begin{array}{c} n_{i\uparrow}^\alpha \\ \alpha \\ n_{i\downarrow}^\alpha \end{array} \right\rangle \quad \text{I-40}$$

d'énergie:  $\langle \psi_i | \{ \lambda_\uparrow n_{i\uparrow}^\alpha + \lambda_\downarrow n_{i\downarrow}^\alpha + G n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\alpha \} | \psi_i \rangle \quad \text{I-41}$

Supprimer sur un site doublement occupé un électron  $\sigma$  coûte  $\lambda_\sigma + G$  en énergie alors que détruire un électron sur un site simplement occupé coûte  $\lambda_\sigma$ . Ces énergies d'excitation sont précisément les pôles de la fonction de Green I-35  $\langle\langle \alpha_{i\sigma}^\dagger | \alpha_{i\sigma}^\alpha \rangle\rangle$  et le système est donc caractérisé par deux excitations élémentaires à savoir:

$$n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} \quad \text{et} \quad (1 - n_{i\bar{\sigma}}^\alpha) \alpha_{i\sigma} \quad \text{I-42}$$

Il est facile de vérifier que:

$$\begin{aligned} [n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma}, H_0] &= (\lambda_\sigma + G) n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} \\ [(1 - n_{i\bar{\sigma}}^\alpha) \alpha_{i\sigma}, H_0] &= \lambda_\sigma (1 - n_{i\bar{\sigma}}^\alpha) \alpha_{i\sigma} \end{aligned} \quad \text{I-43}$$

de sorte que:

$$\langle\langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \alpha_{i\sigma} | \alpha_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \rangle}{\omega - \lambda_\sigma - G} \quad \text{I-44}$$

$$\langle\langle (1 - n_{i\bar{\sigma}}^\alpha) \alpha_{i\sigma} | \alpha_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{1 - \langle n_{i\bar{\sigma}}^\alpha \rangle}{\omega - \lambda_\sigma}$$

et l'on retrouve I-35 en effectuant la somme de ces deux fonctions de Green. En fait I-44 indique simplement que les opérateurs  $\alpha_{i\sigma}$  peuvent être décomposés en somme d'opérateurs dont les densités spectrales sont partout nulles sauf précisément aux énergies d'excitation de ces opérateurs. Pour un système dont le nombre de sites doublement occupés est conservé, les excitations élémentaires I-42 jouent donc un rôle fondamental.

I-2 b) Transformation du terme de saut.

Rajoutons à  $H_0$  un terme de transfert d'électrons  $d$ . On a:

$$H = H_0 + \eta \sum_{i \neq j} t_{ij} d_i^\dagger d_j \quad \text{I-45}$$

où  $\eta$  est une variable auxiliaire qu'on égalera à 1 à la fin des développements qui suivent. Se servant de la transformation canonique I-2,  $H$  devient, dans la nouvelle représentation:

$$H = H_0 + \eta \Gamma \quad \text{I-46}$$

$$\Gamma = \sum_{ij\sigma} \{ \tau_{ij\sigma} \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{j\sigma} + v_{ij\sigma} \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{j\bar{\sigma}} \}$$

avec:

$$\begin{aligned} \tau_{ij\uparrow} &= \tau_{ji\uparrow} = t_{ij} s^2 (1 - \delta_{ij}) \\ \tau_{ij\downarrow} &= \tau_{ji\downarrow} = t_{ij} |q|^2 (1 - \delta_{ij}) \\ v_{ij\uparrow} &= v_{ji\uparrow} = t_{ij} s q^* (1 - \delta_{ij}) \\ v_{ij\downarrow} &= v_{ji\downarrow} = v_{ij\uparrow} \end{aligned} \quad \text{I-47}$$

A cause de l'apparition d'un terme supplémentaire d'hybridation, les quantités  $\sum_i n_{i\sigma}^\alpha$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) ne sont plus conservées.

Seule leur somme le demeure. En outre, hybridation et terme de saut font que le nombre de sites doublement occupés n'est plus une constante de mouvement.

I-2 c) Transformation de l'Hamiltonien.

Dans la limite de faible largeur de bande, on peut cependant transformer  $H$  de telle sorte que ces quantités demeurent de bons nombres quantiques. Soit  $S$  une transformation canonique:

$$\alpha_{i\sigma} = \exp(S)\tilde{\alpha}_{i\sigma}\exp(-S) \quad \text{I-48}$$

on a donc:

$$H = \exp(S)\{\tilde{H}_0 + \eta\tilde{\Gamma}\}\exp(-S) = H_0 + h \quad \text{I-49}$$

où  $\tilde{H}_0$  et  $\tilde{\Gamma}$  sont donnés par les expressions I-32 et I-46 pour lesquelles les opérateurs  $\alpha_{i\sigma}$  ont été remplacés par  $\tilde{\alpha}_{i\sigma}$ . Les quantités mentionnées plus haut resteront de bons nombres quantiques dans la représentation  $\tilde{\alpha}_{i\sigma}$  si  $S$  est choisi tel que:

$$[H, h] = [H_0, h] = 0 \quad \text{I-50}$$

Ecrivons  $S$  et  $h$  sous forme de développements en puissances de  $\eta$ :

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} \eta^i S_i \quad \text{et} \quad h = \eta \sum_{i=0}^{\infty} \eta^i h_i \quad \text{I-51}$$

Le développement de I-49 s'écrit:

$$H = \tilde{H}_0 + \eta\tilde{\Gamma} + \eta[S_1, \tilde{H}_0] + \eta^2[S_1, \tilde{\Gamma}] + \eta^2[S_2, \tilde{H}_0] + \frac{\eta^2}{2}[S_1, [S_1, \tilde{H}_0]] + \dots \quad \text{I-52}$$

$$= H_0 + \eta h_0 + \eta^2 h_1 + \dots$$

et la condition I-50 est satisfaite au premier ordre si:

$$[\tilde{H}_0, \tilde{\Gamma} + [S_1, \tilde{H}_0]] = 0 \quad \text{I-53}$$

Afin de déterminer  $S_1$ , réécrivons  $\tilde{\Gamma}$  sous forme de combinaisons linéaires d'excitations élémentaires en utilisant la décomposition suivante:

$$\tilde{\alpha}_{i\sigma} = (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha})\tilde{\alpha}_{i\sigma} + \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha}\tilde{\alpha}_{i\sigma} \quad \text{I-54}$$

on obtient successivement:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Gamma}_\sigma(G) &= \sum \tau_{ij\sigma} \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha (1 - \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\sigma} \\
 \tilde{\Gamma}_\sigma(0) &= \sum \tau_{ij\sigma} \{ (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha) (1 - \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha) + \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha \} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\sigma} \\
 \tilde{\Gamma}_\sigma(-G) &= \sum \tau_{ij\sigma} \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\sigma} \\
 \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(G) &= \sum \nu_{ij\sigma} \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha (1 - \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\bar{\sigma}} \\
 \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(0) &= \sum \nu_{ij\sigma} \{ (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha) (1 - \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha) + \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha \} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\bar{\sigma}} \\
 \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(-G) &= \sum \nu_{ij\sigma} \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\bar{\sigma}} \\
 \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(-pG) &= \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG)
 \end{aligned}
 \tag{I-55}$$

où les sommations sont étendues sur tous les  $i$  et  $j$ . On a:

$$\sum_p \tilde{\Gamma}_\sigma(pG) = \sum_{ij} \tau_{ij\sigma} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\sigma} \quad \text{et} \quad \sum_{ij} \nu_{ij\sigma} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^\dagger \tilde{\alpha}_{j\bar{\sigma}} = \sum_p \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG)
 \tag{I-56}$$

où  $p = -1, 0, 1$ . D'où:

$$\tilde{\Gamma} = \sum_{p\sigma} \{ \tilde{\Gamma}_\sigma(pG) + \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG) \}
 \tag{I-57}$$

La transformation I-48 est une transformation canonique et les relations d'anticommutation des opérateurs  $\tilde{\alpha}_{i\sigma}$  sont les mêmes que celles des  $\alpha_{i\sigma}$ . De ces règles on obtient, après quelques manipulations:

$$\begin{aligned}
 [\tilde{H}_0, \tilde{\Gamma}_\sigma(pG)] &= pG \tilde{\Gamma}_\sigma(pG) \\
 [\tilde{H}_0, \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG)] &= \{ \lambda_\sigma - \lambda_{\bar{\sigma}} + pG \} \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG)
 \end{aligned}
 \tag{I-58}$$

Ecrivons  $S_1$  sous la forme:

$$S_1 = \sum_{p\sigma} a_{\sigma\bar{\sigma}}^p \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG) + \sum_{p\sigma} b_\sigma^p \tilde{\Gamma}_\sigma(pG)
 \tag{I-59}$$

où les coefficients  $a_{\sigma\bar{\sigma}}^p$  et  $b_\sigma^p$  sont à déterminer de la condition I-53. Introduisant I-59 dans I-53 et utilisant les commutateurs I-58, la condition sur  $S_1$  se réduit à l'expression suivante:

$$\begin{aligned}
 \sum_{p\sigma} pG \{ 1 - b_\sigma^p pG \} \tilde{\Gamma}_\sigma(pG) + (\lambda_\sigma - \lambda_{\bar{\sigma}} + pG) \{ 1 - a_{\sigma\bar{\sigma}}^p (\lambda_\sigma - \lambda_{\bar{\sigma}} + pG) \} \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG) \\
 = 0
 \end{aligned}
 \tag{I-60}$$

d'où l'on tire les valeurs cherchées:

$$a_{\sigma\bar{\sigma}}^p = \frac{1}{\lambda_{\sigma} - \lambda_{\bar{\sigma}} + pG} \quad ; \quad b_{\sigma}^p = \frac{1}{pG} \quad p \neq 0 \quad \text{I-62}$$

Le terme  $p = 0$  dans le premier membre de I-60 est nul indépendamment de la valeur de  $b_{\sigma}^0$ . Posons donc, sans conséquence pour ce qui suit  $b_{\sigma}^0 = 0$ . Remplaçant dans I-59 ces coefficients par leurs expressions, on obtient l'énergie au premier ordre (cf. I-52 avec évidemment  $H_0 \equiv \tilde{H}_0$ ):

$$H = \tilde{H}_0 + \eta \{ \tilde{\Gamma} + [S_1, \tilde{H}_0] \} = H_0 + \eta \sum_{\sigma} \tilde{\Gamma}_{\sigma}(0) \quad \text{I-63}$$

ou plus explicitement, en identifiant à l'unité la quantité auxiliaire  $\eta$ :

$$H = \tilde{H}_0 + h_0 = \tilde{H}_0 + \sum_{ij\sigma} \tau_{ij\sigma} \{ (1 - \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}^{\alpha})(1 - \tilde{n}_{j\bar{\sigma}}^{\alpha}) + \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \tilde{n}_{j\bar{\sigma}}^{\alpha} \} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^{\dagger} \tilde{\alpha}_{j\sigma} \quad \text{I-64}$$

Au même ordre, la transformation  $S$  s'écrit:

$$S = S_1 = \sum_{\sigma p=\pm 1} (pG)^{-1} \tilde{\Gamma}_{\sigma}(pG) + \sum_{\sigma p} (\lambda_{\sigma} - \lambda_{\bar{\sigma}} + pG)^{-1} \tilde{\Gamma}_{\sigma\bar{\sigma}}(pG) \quad \text{I-65}$$

Cette transformation n'est valable que si  $G$ , de même que  $\lambda_{\sigma} - \lambda_{\bar{\sigma}} + G$ , sont beaucoup plus grands que la largeur de bande. En particulier, de la définition de  $\lambda_{\sigma}$  (cf. I-5), on conclut qu'elle cesse d'être applicable lorsque le gap  $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_f$  prend des valeurs voisines de  $G$ .

### I-3 Solution de l'Hamiltonien transformé.

#### I-3 a) Développement en termes de moments.

Remarquons que:

$$\begin{aligned} [\tilde{n}_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{i\sigma}, H_0] &= (\lambda_{\sigma} + G) \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{i\sigma} \\ [(1 - \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma}, H_0] &= \lambda_{\sigma} (1 - \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma} \end{aligned} \quad \text{I-66}$$

c'est-à-dire que les opérateurs  $\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{\alpha}_{i\sigma}$  et  $(1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha) \tilde{\alpha}_{i\sigma}$  jouent pour  $\tilde{H}_0$  le même rôle que  $n_{i\sigma}^\alpha \alpha_{i\sigma}$  et  $(1 - n_{i\sigma}^\alpha) \alpha_{i\sigma}$  pour  $H_0$ . Des équations d'évolution de ces opérateurs, on obtient une information sur le comportement de la densité spectrale du système dans le voisinage des énergies d'excitations élémentaires du système non-perturbé (sans itinérance). Introduisons les deux opérateurs suivants:

$$\mu_{i\sigma}^n(1) = \underbrace{[[[\dots [\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{\alpha}_{i\sigma}, h_0], h_0], \dots], h_0]}$$

↓  
n

$$\mu_{i\sigma}^n(2) = \underbrace{[[[\dots [(1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha) \tilde{\alpha}_{i\sigma}, h_0], h_0], \dots], h_0]}$$

↓  
n

I-67

A titre d'exemple, on a:

$$\begin{aligned} [[\mu_{i\sigma}^0(1), h_0], \tilde{H}_0] &= [[\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{\alpha}_{i\sigma}, h_0], \tilde{H}_0] \\ &= (\lambda_\sigma + G) [\mu_{i\sigma}^0(1), h_0] \end{aligned}$$

I-68

Pour obtenir ce résultat, nous avons utilisé l'identité de Jacobi  $[[A_i, A_k], A_m] = [[A_m, A_k], A_i] + [[A_i, A_m], A_k]$  et le fait que  $[h_0, \tilde{H}_0] = 0$ . Avec les définitions suivantes:

$$\Lambda_\sigma(1) = \lambda_\sigma + G \quad \text{et} \quad \Lambda_\sigma(2) = \lambda_\sigma$$

I-69

on montre qu'en général:

$$[\mu_{i\sigma}^n(q), \tilde{H}_0] = \Lambda_\sigma(q) \mu_{i\sigma}^n(q)$$

I-70

de telle sorte qu'on obtient la relation de récurrence suivante pour les fonctions de Green:

$$\langle\langle \mu_{i\sigma}^n(q) | \tilde{\alpha}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{m_{ij\sigma}^n(q) + \langle\langle \mu_{i\sigma}^{n+1}(q) | \tilde{\alpha}_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle}{\omega - \Lambda_\sigma(q)}$$

I-71

où:

$$m_{ij\sigma}^n(q) = \langle\{ \mu_{i\sigma}^n(q), \tilde{\alpha}_{j\sigma}^\dagger \}\rangle$$

I-72

Développant la relation de récurrence I-71 en série, on obtient:

$$\langle\langle \mu_{i\sigma}^0(q) | \tilde{\alpha}_{j\sigma}^+ \rangle\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{m_{ij\sigma}^p(q)}{\{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^{p+1}} \quad \text{I-73}$$

qui est le résultat recherché. Montrons que  $m_{ij\sigma}^p(q)$  est le  $p$ ème moment centré sur  $\omega = \Lambda_{\sigma}(q)$ . Remarquons, pour ce faire, que:

$$\{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^{-p-1} = \frac{(-1)^p}{p!} \frac{d^p}{d\omega^p} \{(\omega - \Lambda_{\sigma}(q))^{-1}\} \quad \text{I-74}$$

et la densité spectrale  $\rho_{ij\sigma}(q, \omega)$  s'exprime donc comme:

$$\begin{aligned} \rho_{ij\sigma}(q, \omega) &= \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{\langle\langle \mu_{i\sigma}^0(q) | \tilde{\alpha}_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega+i0^+}\} \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} m_{ij\sigma}^p(q) \frac{(-1)^p}{p!} \frac{d^p}{d\omega^p} \delta\{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\} \end{aligned} \quad \text{I-75}$$

Evaluons l'intégrale suivante:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{ij\sigma}(q, \omega) \{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^m d\omega = \sum_{p=0}^{\infty} m_{ij\sigma}^p(q) \frac{(-1)^p}{p!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^p}{d\omega^p} \delta\{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^m d\omega \quad \text{I-76}$$

or  $\delta\{\omega\}$  est une distribution et on a, quelque soit la fonction  $f(\omega)$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^p}{d\omega^p} \delta\{\omega\} f(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \delta\{\omega\} \frac{d^p}{d\omega^p} f(\omega) d\omega \quad \text{I-77}$$

en plus,

$$\frac{d^p}{d\omega^p} \{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^m = \begin{cases} \frac{m!}{(m-p)!} \{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^{m-p} & m \geq p \\ 0 & m < p \end{cases} \quad \text{I-78}$$

Combinant I-77 et I-78, l'intégrale I-76 se réduit à:

$$\text{I-76} = \sum_{p=0}^m m_{ij\sigma}^p(q) \frac{(-1)^p}{p!} \frac{m!}{(m-p)!} \delta_{mp} = (-1)^m m_{ij\sigma}^m(q)$$

et on obtient finalement:

$$m_{ij\sigma}^p(q) = (-1)^p \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{ij\sigma}(q, \omega) \{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^p d\omega \quad \text{I-79}$$

et les  $m_{ij\sigma}^p(q)$  sont bien les moments escomptés; la fonction de Green I-73 est donc un développement en série en termes de ces moments. Donnons, à titre d'exemple, les deux premiers moments pour  $q = 1, 2$ :

$$\begin{aligned} m_{ij\sigma}^0(1) &= \langle \{\mu_{i\sigma}^0(1), \tilde{\alpha}_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle = \langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle \delta_{ij} \\ m_{ij\sigma}^0(2) &= \langle \{\mu_{i\sigma}^0(2), \tilde{\alpha}_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle = \langle 1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle \delta_{ij} \\ m_{ij\sigma}^1(1) &= \langle \{\mu_{i\sigma}^1(1), \tilde{\alpha}_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle = \tau_{ij\sigma} \langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \tilde{n}_{j\sigma}^{\alpha} \rangle + \\ &\quad + \delta_{ij} \sum_n \tau_{in\sigma} \langle \tilde{n}_{n\sigma}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^{\dagger} \tilde{\alpha}_{n\sigma} - (1 - \tilde{n}_{n\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{n\sigma}^{\dagger} \tilde{\alpha}_{i\sigma} \rangle \\ m_{ij\sigma}^1(2) &= \langle \{\mu_{i\sigma}^1(2), \tilde{\alpha}_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle = \tau_{ij\sigma} \langle (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha})(1 - \tilde{n}_{j\sigma}^{\alpha}) \rangle + \\ &\quad + \delta_{ij} \sum_n \tau_{ij\sigma} \langle \tilde{n}_{n\sigma}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{n\sigma}^{\dagger} \tilde{\alpha}_{i\sigma} - (1 - \tilde{n}_{n\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^{\dagger} \tilde{\alpha}_{n\sigma} \rangle \end{aligned} \quad \text{I-80}$$

I-3 b) Moments dans l'espace réciproque.

La densité spectrale dans l'espace réciproque est donnée simplement par la transformée de Fourier de  $\rho_{ij\sigma}(q, \omega)$ ; on a:

$$\rho_{k\sigma}(q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \exp\{ik \cdot (R_i - R_j)\} \rho_{ij\sigma}(q, \omega) \quad \text{I-81}$$

d'où la densité d'états totale:

$$\rho_{\sigma}(q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_k \rho_{k\sigma}(q, \omega) \quad \text{I-82}$$

Prenant la transformée de Fourier de I-79 et sommant sur tous les  $k$ , on obtient:

$$m_{\sigma}^p(q) = \frac{1}{N} \sum_i m_{ii\sigma}^p(q) = (-1)^p \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\sigma}(q, \omega) \{\omega - \Lambda_{\sigma}(q)\}^p d\omega \quad \text{I-83}$$

$m_{\sigma}^0(q)$  est le nombre total d'électrons que peut contenir, par site, la bande de densité d'états  $\rho_{\sigma}(q, \omega)$ ;  $m_{\sigma}^1(q)$  donne la valeur moyenne de l'énergie par rapport au centre de la bande et  $m_{\sigma}^2(q)$  est relié à l'écart quadratique moyen (...). Utilisant I-83, les expressions I-80 pour les deux premiers moments donnent:

$$m_{\sigma}^0(1) = \langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle$$

$$m_{\sigma}^0(2) = \langle 1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle$$

I-84

$$m_{\sigma}^1(1) = m_{\sigma}^1(2) = -\frac{1}{N} \sum_{ij} \tau_{ij\sigma} \langle (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} - \tilde{n}_{j\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^{\dagger} \tilde{\alpha}_{j\sigma} \rangle$$

Le fait que  $m_{\sigma}^1(q)$  est non nul indique que les centres des bandes, initialement en  $\Lambda_{\sigma}(q)$  (limite atomique), se sont décallés. Au premier ordre cependant, les bandes  $\rho_{\sigma}(q, \omega)$  ont les mêmes poids ( $\langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle$  et  $\langle 1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle$ ) que dans la limite de largeur de bande nulle (cf. I-44). Notons ici qu'en toute rigueur, les valeurs moyennes  $\langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle$  et  $\langle n_{i\sigma}^{\alpha} \rangle$  sont distinctes. En fait, elles sont reliées par la transformation canonique I-48. On peut montrer cependant<sup>10</sup> que  $\langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle = \langle n_{i\sigma}^{\alpha} \rangle + O(\eta^2)$  et les confondre ne constitue pas, à tout le moins qualitativement, une erreur importante. Dans toutes les discussions qui suivent, nous ne ferons aucune distinction entre les significations de ces deux valeurs moyennes.

I-3 c) Solution approchée. Système unidimensionnel avec saut sur proches voisins uniquement.

D'un point de vue pratique, il n'est guère possible d'évaluer tous les moments  $m_{ij\sigma}^p(q)$  apparaissant dans la série I-73 et l'on doit procéder à certaines approximations. Parmi celles-ci, la plus simple consiste à tronquer directement les opérateurs  $\tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{i\sigma}$  et  $(1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma}$ :

$$\tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{i\sigma} \rightarrow \langle \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle \tilde{\alpha}_{i\sigma}$$

$$(1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma} \rightarrow \langle 1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \rangle \tilde{\alpha}_{i\sigma}$$

de telle sorte que:

$$\mu_{i\sigma}^n(q) \rightarrow \{(q - 1) + (3 - 2q) \langle \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \rangle\} \cdot [ [\dots [\tilde{\alpha}_{i\sigma}, h_0], h_0], \dots ], h_0 ] \quad \text{I-85}$$

où  $h_0$  est maintenant donné par:

$$h_0 \rightarrow \sum_{ij\sigma} \tau_{ij\sigma} \langle (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha)(1 - \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha) + \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{n}_{j\sigma}^\alpha \rangle \tilde{\alpha}_{i\sigma}^+ \tilde{\alpha}_{j\sigma} \quad \text{I-86}$$

Cette approximation consiste essentiellement à découpler à tous les ordres de fonctions de Green (cf. I-71) les opérateurs de type  $A_\uparrow$  et  $A_\downarrow$  de spins opposés. Nous n'avons pu lui trouver une justification autre que mathématique; néanmoins elle conduit, comme nous le verrons ultérieurement, à des résultats dont l'interprétation physique est simple et cohérente. Soulignons immédiatement un résultat que nous allons donner dans quelques instants: les moments d'ordre 0 ( $m_{ij\sigma}^0(q)$ ) sont identiques à ceux de la limite atomique et cette approximation est par conséquent asymptotiquement exacte (largeur de bande  $\rightarrow 0$ ).

Pour un système unidimensionnel on obtient, lorsqu'on ne retient que les intégrales de transfert entre proches voisins:

$$h_0 = \sum_{i\sigma} \tau_{\sigma} f_{\sigma i, i+1} \{ \tilde{\alpha}_{i\sigma}^+ \tilde{\alpha}_{i+1\sigma} + \tilde{\alpha}_{i+1\sigma}^+ \tilde{\alpha}_{i\sigma} \} \quad \text{I-87}$$

$$\tau_{\sigma} = \tau_{i, i+1\sigma}$$

$$f_{\sigma i, i+1} = f_{\sigma i+1, i} = \langle (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha)(1 - \tilde{n}_{i+1\sigma}^\alpha) + \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \tilde{n}_{i+1\sigma}^\alpha \rangle$$

$f_{\sigma i, i+1}$  peut être interprété comme un paramètre d'ordre à courte distance. Faisons l'hypothèse additionnelle que celui-ci est indépendant du site  $i$  (solution homogène). On pose:

$$f_{\sigma} = f_{\sigma i, i+1} \quad \text{I-88}$$

Avec I-85 et I-86, les moments définis par I-72 se réduisent simplement à:

$$m_{ij\sigma}^n(q) = \{(q - 1) + (3 - 2q) \langle \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \rangle\} \{f_{\sigma} \tau_{\sigma}\}^n \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \delta_{i+n-2p, j} \quad \text{I-89}$$

$$\begin{vmatrix} p \\ n \end{vmatrix} = \frac{n!}{(n-p)!p!}$$

Remplaçant les moments  $m_{ij\sigma}^n(q)$  dans la série I-73 par leurs expressions, on obtient, en réarrangeant les termes:

$$\langle\langle \mu_{i\sigma}^0(q) | \tilde{\alpha}_{i+m\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\{(q-1) + (3-2q)\langle\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha\rangle\}}{\omega - \Lambda_\sigma(q)} \sum_{p=0}^{\infty} X^{2p+m} \begin{vmatrix} p \\ 2p+m \end{vmatrix} \quad \text{I-90}$$

avec:

$$X = f_\sigma \tau_\sigma / \{\omega - \Lambda_\sigma(q)\} \quad \text{I-91}$$

La transformée de Fourier de I-90 donne:

$$\frac{1}{N} \sum_{im} \exp(-ikm) \langle\langle \mu_{i\sigma}^0(q) | \tilde{\alpha}_{i+m\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\{(q-1) + (3-2q)\langle\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha\rangle\}}{\omega - \Lambda_\sigma(q)} \quad \text{I-92}$$

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-ikm) \sum_{p=0}^{\infty} X^{2p+m} \begin{vmatrix} p \\ 2p+m \end{vmatrix}$$

où  $\langle\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha\rangle$  est donné par I-84. Avec le changement d'indice  $2p+m = r$  ( $\Delta r = 2$ ) et de l'identité  $\begin{vmatrix} a & -b \\ c & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & +b \\ c & \end{vmatrix}$ , on obtient, en inversant les sommations:

$$\text{I-92} = \text{coef.} \sum_{r=0}^{\infty} X^r \sum_{m=-r}^r \exp(-ikm) \begin{vmatrix} (r-m)/2 \\ r \end{vmatrix} \quad \text{I-93}$$

c'est-à-dire:

$$\text{I-92} = \text{coef.} \sum_{r=0}^{\infty} X^r \exp(-ikr) \{1 + \exp(-i2k)\}^r \stackrel{\alpha}{=} \sum_{r=0}^{\infty} \{2X \cos(k)\}^r \quad \text{I-94}$$

Notons que dans tous ces développements, nous avons identifié à l'unité la distance interatomique  $R_i - R_{i+1}$ . A l'aide de I-94, la transformée de Fourier I-92 s'écrit donc:

$$\text{I-92} = G_{k\sigma}(q, \omega) = \frac{\{(q-1) + (3-2q)\langle\tilde{n}_{i\sigma}^\alpha\rangle\}}{\omega - \Lambda_\sigma(q) - 2f_\sigma \tau_\sigma \cos(k)} \quad \text{I-95}$$

d'où l'on tire la densité d'états:

$$\begin{aligned} \rho_{\sigma}(q, \omega) &= \frac{-1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_k G_{k\sigma}(q, \omega + i0^+) \right\} & \text{I-96} \\ &= \{ (q - 1) + (3 - 2q) \langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle \} \cdot \frac{1}{N} \sum_k \delta \{ \omega - \Lambda_{\sigma}(q) - 2f_{\sigma} \tau_{\sigma} \cos(k) \} \end{aligned}$$

Remplaçant la sommation par une intégration, la densité d'états prend la forme plus explicite suivante:

$$\rho_{\sigma}(q, \omega) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \{ (q - 1) + (3 - 2q) \langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle \} \cdot \{ (2f_{\sigma} \tau_{\sigma})^2 - (\omega - \Lambda_{\sigma}(q))^2 \}^{-1/2} & |\omega - \Lambda_{\sigma}(q)| \leq 2f_{\sigma} \tau_{\sigma} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad \text{I-97}$$

qui met clairement en évidence la dépendance de la largeur de bande ( $4f_{\sigma} \tau_{\sigma}$ ) sur le paramètre d'ordre à courte distance  $f_{\sigma}$ . Les différents moments  $m_{\sigma}^p(q)$  s'obtiennent de I-83 soit avec la densité d'états  $\rho_{\sigma}(q, \omega)$ , soit avec les expressions des  $m_{i\sigma}^p(q)$  donnés en I-89. On obtient:

$$\begin{aligned} m_{\sigma}^{2p}(q) &= \{ (q - 1) + (3 - 2q) \langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle \} \cdot \{ f_{\sigma} \tau_{\sigma} \}^{2p} \cdot \begin{cases} p \\ 2p \end{cases} \\ m_{\sigma}^{2p+1}(q) &= 0 \end{aligned} \quad \text{I-98}$$

La densité d'états est donc une fonction symétrique centrée sur  $\Lambda_{\sigma}(q)$ . Les bandes ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) peuvent, comme dans la limite atomique, être remplies de  $m_{\sigma}^0(q)$  électrons (cf. I-84). L'approximation utilisée conduit donc à négliger tout effet de corrélations sur les déplacements des centres de bandes. Seule la largeur de celles-ci est modulée par des effets d'ordre à courte distance ( $f_{\sigma}$ ).

#### I-4 Discussion.

##### I-4 a) Configurations et ordre de charges.

Réécrivons  $h_0$  (cf. I-64) afin de bien mettre en évidence sa décomposition en termes des excitations élémentaires de  $\tilde{H}_0$ :

$$h_0 = \sum_{ij\sigma} \tau_{ij\sigma} \{ (1 - \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{i\sigma}^{\dagger} \} \{ (1 - \tilde{n}_{j\sigma}^{\alpha}) \tilde{\alpha}_{j\sigma} \} + \sum_{ij\sigma} \tau_{ij\sigma} \{ \tilde{n}_{i\sigma}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{i\sigma}^{\dagger} \} \{ \tilde{n}_{j\sigma}^{\alpha} \tilde{\alpha}_{j\sigma} \} \quad \text{I-99}$$

c'est-à-dire, dans une représentation symbolique où les crochets représentent des configurations de paires de sites:

$$h_0 = \sum_{ij\sigma} \tau_{ij\sigma} \left\{ \begin{bmatrix} 1_{j\sigma} & 0_{i\sigma} \\ 0_{j\bar{\sigma}} & 0_{i\bar{\sigma}} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0_{j\sigma} & 1_{i\sigma} \\ 0_{j\bar{\sigma}} & 0_{i\bar{\sigma}} \end{bmatrix} \right\} + \sum_{ij\sigma} \tau_{ij\sigma} \left\{ \begin{bmatrix} 1_{j\sigma} & 0_{i\sigma} \\ 1_{j\bar{\sigma}} & 1_{i\bar{\sigma}} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0_{j\sigma} & 1_{i\sigma} \\ 1_{j\bar{\sigma}} & 1_{i\bar{\sigma}} \end{bmatrix} \right\}$$

I-100

Au premier ordre, seules les configurations qui figurent dans cette expression sont mélangées. Les excitations d'une configuration à une autre se font sans variation d'énergie totale du système et  $[\tilde{H}_0, h_0] = 0$  conformément au critère I-50. Toutes excitations du type:

$$\begin{bmatrix} 1_{j\sigma} & 0_{i\sigma} \\ 0_{j\bar{\sigma}} & 1_{i\bar{\sigma}} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0_{j\sigma} & 1_{i\sigma} \\ 0_{j\bar{\sigma}} & 1_{i\bar{\sigma}} \end{bmatrix}$$

I-101

sont interdites. Notons qu'une telle transition coûte en énergie  $G$  (cf. I-41) et contribue donc à la formation de pics additionnels dans la densité spectrale. Elle apparaîtrait dans un traitement au second ordre de  $H^{10}$ . L'absence d'excitations semblables à I-101 se reflète sur la masse effective des électrons par l'intermédiaire du paramètre d'ordre à courte distance  $f_{\bar{\sigma}}$ . En effet, pour une configuration générale de la forme

$$\left[ \begin{array}{ccccccc} & & 0_{i-1\sigma} & 1_{i\sigma} & 0_{i+1\sigma} & & \\ \dots & & & & & & \\ & & 1_{i-1\bar{\sigma}} & 0_{i\bar{\sigma}} & 1_{i+1\bar{\sigma}} & & \end{array} \right]$$

I-102

on a  $f_{\bar{\sigma}} = f_{\sigma} = 0$  (cf. I-87) de telle sorte que la masse effective des électrons  $\uparrow$  et  $\downarrow$  est infinie (cf. I-95) et il n'y a pas de saut d'un site à l'autre. Les largeurs de bandes sont toutes nulles et les fonctions de Green I-95 se réduisent à leurs expressions de la limite atomique (cf. I-44). Par conséquent, à  $T = 0$ ,  $\langle \tilde{n}_{i\uparrow}^{\alpha} \rangle = \langle \tilde{n}_{i\downarrow}^{\alpha} \rangle = 1 - \langle \tilde{n}_{i\downarrow}^{\alpha} \rangle = 0$  et la configuration d'ordre de charges I-102 est instable.

#### I-4 b) Excitations thermiques et paires électron-trou.

Schématiquement, les densités d'états à la transition

(orbitales atomiques  $\epsilon_d$  et  $\epsilon_f$  dégénérées;  $\Delta = 0$ ) sont données dans la figure suivante:

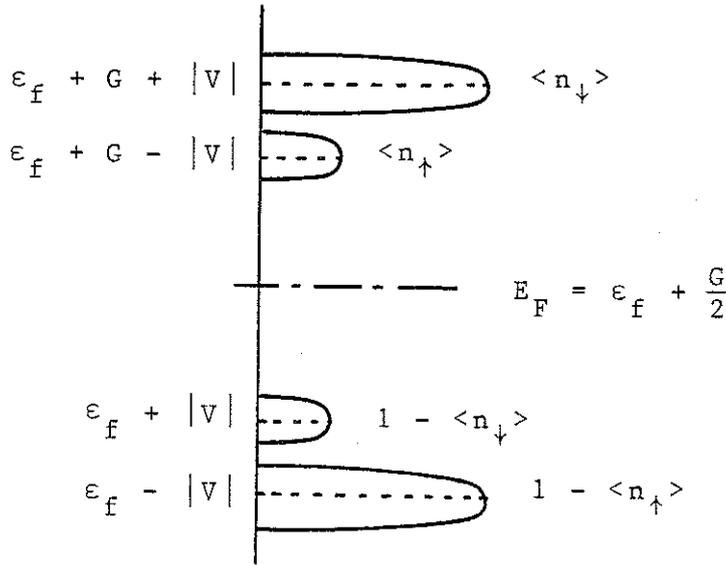


Figure I-3

Introduisons les définitions suivantes:

$$g_{\sigma}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \bar{\rho}_{\sigma}(q, \omega) d\omega \quad ; \quad \bar{\rho}_{\sigma}(q, \omega) = \rho_{\sigma}(q, \omega) / m_{\sigma}^0(q) \quad \text{I-103}$$

De I-97, on obtient les valeurs moyennes  $\langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle$  qui, à l'aide de ces définitions, s'écrivent:

$$\langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle = (1 - \langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle) g_{\sigma}(2) + \langle \tilde{n}_{\sigma}^{\alpha} \rangle g_{\sigma}(1)$$

c'est-à-dire, plus explicitement:

$$\begin{bmatrix} 1 & g_{\uparrow}(2) - g_{\uparrow}(1) \\ g_{\downarrow}(2) - g_{\downarrow}(1) & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \tilde{n}_{\uparrow}^{\alpha} \rangle \\ \langle \tilde{n}_{\downarrow}^{\alpha} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\uparrow}(2) \\ g_{\downarrow}(1) \end{bmatrix} \quad \text{I-104}$$

Lorsqu'il y a en moyenne un électron par site ( $\langle \tilde{n}_{\uparrow}^{\alpha} \rangle + \langle \tilde{n}_{\downarrow}^{\alpha} \rangle = 1$ ), le niveau de Fermi ( $T = 0$ ) doit satisfaire l'équation

suivante:

$$\frac{g_{\uparrow}(2)\{1 + g_{\downarrow}(1) - g_{\downarrow}(2)\} + g_{\downarrow}(2)\{1 + g_{\uparrow}(1) - g_{\uparrow}(2)\}}{1 - \{g_{\uparrow}(2) - g_{\uparrow}(1)\}\{g_{\downarrow}(2) - g_{\downarrow}(1)\}} = 1 \quad \text{I-105}$$

De façon générale ( $\Delta \neq 0$ ), il est impossible de résoudre cette équation analytiquement. La solution est cependant simple dans le cas qui nous intéresse  $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_f = 0$ . En effet, on a alors  $s^2 = |q|^2 = 1/2$  et donc  $\tau_{\uparrow} = \tau_{\downarrow} = \tau$  (cf. I-87 et I-47). Dans la limite atomique,  $f_{\uparrow} = f_{\downarrow} = 1$ ; admettons, pour simplifier, que cette égalité reste vérifiée lorsqu'il y a itinérance et posons  $f_{\uparrow} = f_{\downarrow} = f$ . Dans ces conditions, les densités d'états normalisées  $\bar{\rho}_{\sigma}(q, \omega)$  ont des propriétés analytiques identiques. Emettons l'hypothèse que le potentiel chimique  $\mu$  se situe au barycentre de ces bandes (voir figure I-3):  $\mu = (\lambda_{\uparrow} + \lambda_{\downarrow} + G)/2 = \epsilon_f + G/2$ ; on montre qu'alors  $\bar{\rho}_{\sigma}(1, \mu + \omega) = \bar{\rho}_{\sigma}(2, \mu - \omega)$  et que, se servant de l'identité suivante  $J(\mu + \omega) + J(\mu - \omega) = 1$ , :

$$g_{\sigma}(1) = 1 - g_{\bar{\sigma}}(2) \quad \text{I-106}$$

Ces relations vérifient l'équation I-105 et l'hypothèse faite sur la position du potentiel chimique s'avère donc juste. Ce dernier est indépendant de la température et par conséquent,  $E_F = \mu$ . Lorsque  $G/2f\tau \gg 1$ , le niveau de Fermi est nécessairement supérieur aux deux bandes centrées en  $\epsilon_f \pm |V|$  (voir figure I-3) et l'expression de l'énergie à  $T = 0$  se réduit simplement à (cf. I-83 et I-98):

$$E(\langle \tilde{n}_{\downarrow}^{\alpha} \rangle) = \sum_{\sigma} \{m_{\sigma}^1(2) + m_{\sigma}^0(2)\Lambda_{\sigma}(2)\} = \epsilon_f + |V|(2\langle \tilde{n}_{\uparrow}^{\alpha} \rangle - 1) \quad \text{I-107}$$

expression dans laquelle nous avons utilisé la contrainte  $\langle \tilde{n}_{\uparrow}^{\alpha} \rangle + \langle \tilde{n}_{\downarrow}^{\alpha} \rangle = 1$ . L'énergie est minimale pour  $\langle \tilde{n}_{\uparrow}^{\alpha} \rangle = 0$  et on se retrouve avec la configuration de bandes de la figure I-4.

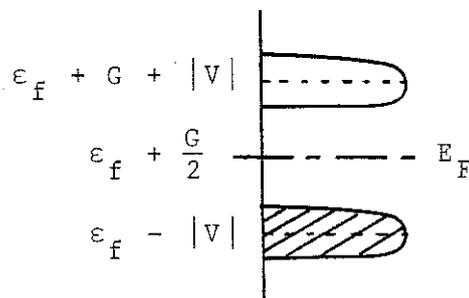


Figure I-4

De I-104 et I-106, on obtient:

$$\langle \tilde{n}_\sigma^\alpha \rangle = \left\{ 1 + \frac{1 - g_\sigma(2)}{1 - g_\sigma^-(2)} \right\}^{-1} \quad \text{I-108}$$

et un développement au deuxième ordre en  $f\tau/KT$  donne, de la définition de  $g_\sigma(2)$  et de l'expression de la densité d'états (cf. I-97 et I-103):

$$\langle \tilde{n}_\uparrow^\alpha \rangle = \frac{1}{1 + \exp(2|V|/KT)\{1 - \pi(f\tau/KT)^2\}} \quad f\tau < KT \quad \text{I-109}$$

Lorsque  $f\tau > |V|/2$ , il y a recouvrement des bandes et le peuplement de la bande  $\rho_\uparrow(2, \omega)$  devient important. A titre d'exemple, lorsque  $KT \sim 2|V|$ ,  $\langle \tilde{n}_\uparrow^\alpha \rangle \sim .3$ ; la situation est résumée dans la figure suivante:

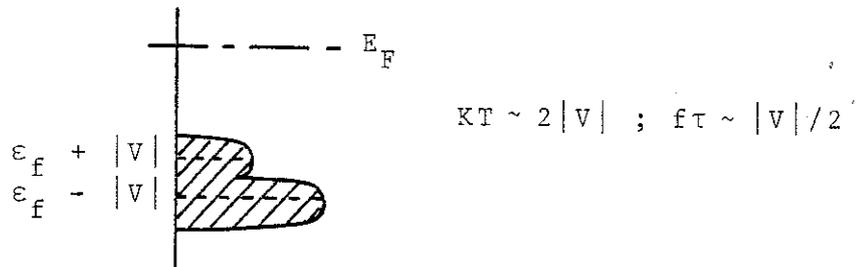


Figure I-5

Ici comme dans le cas de la figure I-4 ( $KT = 0$ ), les bandes  $\rho_\sigma(1, \omega)$  n'interviennent pas et le comportement du système pour une valeur finie de  $G$  diffère peu, comme dans la limite atomique, du cas  $G \rightarrow \infty$ . L'interprétation des résultats est la suivante: l'état fondamental à  $T = 0$  de l'Hamiltonien I-1, dans une représentation équivalente où on a remplacé les électrons localisés par des trous ( $f_i \rightarrow h_i^\dagger$ )<sup>11</sup>, une mer de paires électron-trou, c'est-à-dire d'excitons, dont l'énergie de liaison maximale (à  $\Delta = 0$ ) est précisément  $2|V|$ . Lorsque l'excitation thermique est de l'ordre de  $2|V|$ , des paires sont brisées de telle sorte que le nombre moyen d'électrons  $\langle n_d \rangle$  (et  $1 - \langle n_f \rangle = \langle n_h \rangle$ ) reste constant. Plus précisément, lorsque I-13 est satisfait, ce qui est précisément le

cas de l'Hamiltonien I-1 dans la limite atomique, alors  $\langle n_d \rangle (= \langle n_i^d \rangle)$  et  $\langle d_i^\dagger f_i \rangle$  sont donnés par I-14. A  $\Delta = 0$ ,  $s^2 = |q|^2 = 1/2$  et:

$$\langle n_d \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle n_\uparrow^\alpha \rangle + \langle n_\downarrow^\alpha \rangle \} = \frac{1}{2}$$

I-110

$$|\langle d_i^\dagger f_i \rangle| = \frac{1}{2} \{ 1 - 2 \langle n_\uparrow^\alpha \rangle \}$$

La dernière de ces valeurs moyennes  $|\langle d_i^\dagger f_i \rangle| = |\langle d_i^\dagger h_i^\dagger \rangle|$  caractérise le nombre de paires électron-trou; notons que cette quantité diminue lorsque la température augmente alors que  $\langle n_d \rangle$  reste constant.

En présence d'itinérance, les quantités  $\langle \alpha_{i\sigma}^\dagger \alpha_{i\bar{\sigma}} \rangle$  ne s'annulent plus et le nombre d'électrons  $\langle n_d \rangle$  n'est plus donné par I-14 mais plutôt par la valeur moyenne de I-7. Cependant, dans la limite de faible largeur de bande telle que nous l'avons traitée, ces valeurs moyennes sont nulles et là encore,  $\langle n_d \rangle$  et  $\langle d_i^\dagger f_i \rangle (= \langle d_i^\dagger h_i^\dagger \rangle)$  sont obtenus de I-14 à condition bien sûr d'effectuer la substitution  $\langle n_{i\sigma}^\alpha \rangle \rightarrow \langle \tilde{n}_{i\sigma}^\alpha \rangle$ . Ici comme dans la limite atomique, l'excitation thermique permet le peuplement de la bande  $\rho_\sigma(2, \omega)$ , peuplement qui s'accompagne d'une diminution du nombre de paires électron-trou tout en laissant  $\langle n_d \rangle$  inchangé (cf. I-110). Cependant, la température nécessaire pour obtenir une population donnée ( $\langle \tilde{n}_\uparrow^\alpha \rangle$  fixe) est plus faible en présence d'itinérance et l'énergie cinétique a pour effet d'abaisser l'énergie de liaison des paires. L'hybridation effective qui permet d'obtenir, dans la limite atomique et à une température donnée T, le même peuplement du niveau  $\uparrow$  que celui de la bande  $\rho_\uparrow(2, \omega)$  donné en I-109 est en fait:

$$|\bar{V}(T)| \sim |V| - \frac{\pi}{2} (f\tau)^2 / KT$$

ce qui montre clairement cet effet.

#### I-5 Magnétisme. Approximation du champ moyen.

Dans la limite de faible largeur de bande, on ne peut guè-

re aller plus loin dans les développements que ceux déjà effectués dans les sections précédentes. Cette limitation est due essentiellement au fait qu'à partir du deuxième ordre, interviennent dans les expressions des fonctions de Green des fonctions de corrélation dont l'évaluation, même dans les cas simples, est délicate. Notre but maintenant est d'étudier l'incidence des différents mécanismes d'interaction sur le comportement du système lorsque la largeur de bande des électrons de conduction est du même ordre de grandeur que les paramètres qui caractérisent ces mécanismes. Dans ces conditions, l'approximation du champ moyen est justifiable et constitue une bonne approche du problème. L'Hamiltonien avec spins considéré ici inclut le terme d'interaction intra-site de Hubbard (cf. In-1 et In-2). Plus explicitement, il s'écrit:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \{ \epsilon_f f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + V d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + V^* f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \} + G \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma}^d n_{i\sigma'}^f + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\bar{\sigma}}^f \quad \text{I-111}$$

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k t_k \exp\{i k \cdot (R_i - R_j)\}$$

expression qui se réduit, dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock à:

$$H = \sum_{ij\sigma} \{ t_{ij} + G \langle n_i^f \rangle \delta_{ij} \} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \{ \epsilon_f + G \langle n_i^d \rangle + U \langle n_{i\bar{\sigma}}^f \rangle \} n_i^f + V \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + V^* \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \quad \text{I-112}$$

où:

$$\begin{aligned} \langle n_i^f \rangle &= \langle n_{i\uparrow}^f \rangle + \langle n_{i\downarrow}^f \rangle \\ \langle n_i^d \rangle &= \langle n_{i\uparrow}^d \rangle + \langle n_{i\downarrow}^d \rangle \end{aligned} \quad \text{I-113}$$

#### I-5 a) Fonctions de Green.

Les commutateurs utiles sont:

$$[d_{i\sigma}, H] = \sum_j \{ t_{ij} + G \langle n_i^f \rangle \delta_{ij} \} d_{j\sigma} + V f_{i\sigma} \quad \text{I-114}$$

$$[f_{i\sigma}, H] = \{\varepsilon_f + G\langle n_i^d \rangle + U\langle n_{i\bar{\sigma}}^f \rangle\} f_{i\sigma} + V^* d_{i\sigma} \quad \text{I-115}$$

De ces expressions, on obtient les différentes fonctions de Green (formalisme de Zubarev<sup>5</sup>):

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{in} + \sum_j \{t_{ij} + G\langle n_i^f \rangle \delta_{ij}\} \langle\langle d_{j\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle + V \langle\langle f_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ \omega \langle\langle f_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{in} + E_{i\sigma} \langle\langle f_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle + V^* \langle\langle d_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ \omega \langle\langle f_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= E_{i\sigma} \langle\langle f_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle + V^* \langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ \omega \langle\langle d_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \sum_j \{t_{ij} + G\langle n_i^f \rangle \delta_{ij}\} \langle\langle d_{j\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle + V \langle\langle f_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle \end{aligned} \quad \text{I-116}$$

où  $E_{i\sigma}$  est défini par:

$$E_{i\sigma} = \varepsilon_f + G\langle n_i^d \rangle + U\langle n_{i\bar{\sigma}}^f \rangle \quad \text{I-117}$$

De la troisième équation de I-116, on a:

$$\langle\langle f_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{V^* \langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle}{\omega - E_{i\sigma}} \quad \text{I-118}$$

ce qui nous permet d'éliminer le terme croisé de la première expression de I-116. Cela donne:

$$\left\{ \omega - \frac{|V|^2}{\omega - E_{i\sigma}} \right\} \langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \delta_{in} + \sum_j \{t_{ij} + G\langle n_i^f \rangle \delta_{ij}\} \langle\langle d_{j\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle \quad \text{I-119}$$

Faisons l'hypothèse supplémentaire d'homogénéité et posons:

$$\langle n_d \rangle = \langle n_i^d \rangle \quad ; \quad \langle n_f \rangle = \langle n_i^f \rangle \quad ; \quad E_\sigma = E_{i\sigma} \quad \text{I-120}$$

Dans ces conditions, le système est invariant par translation et  $k$  est un bon nombre quantique. On peut donc écrire:

$$\langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_k \exp\{ik \cdot (R_i - R_j)\} G_{k\sigma}(\omega) \quad \text{I-121}$$

et I-119 donne, à l'aide de la transformée de  $t_{ij}$  (cf. I-111):

$$\left\{ \omega - t_k - G\langle n_f \rangle - \frac{|V|^2}{\omega - E_\sigma} \right\} G_{k\sigma}(\omega) = 1 \quad \text{I-122}$$

et donc:

$$\langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_k \frac{\exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_n)\}}{\{\omega - t_k - G\langle n_f \rangle - \frac{|V|^2}{\omega - E_\sigma}\}} \quad \text{I-123}$$

Une conséquence immédiate de l'invariance par translation est que  $\langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle d_{i\sigma} | d_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  (ie.  $t_k = t_{-k}$ ). On obtient donc de I-118:

$$\langle\langle d_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{V \langle\langle d_{n\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle}{\{\omega - E_\sigma\}} \quad \text{I-124}$$

où on a utilisé l'égalité suivante  $\langle\langle d_{i\sigma} | f_{n\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle f_{n\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  qui peut être démontrée de la théorie générale sur les fonctions de Green<sup>12</sup>. A l'aide de I-124, la troisième expression de I-116 donne:

$$\langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{\omega - E_\sigma - \Sigma_\sigma(\omega)} \quad \text{I-125}$$

où la self-énergie  $\Sigma_\sigma(\omega)$  vaut:

$$\Sigma_\sigma(\omega) = \frac{|V|^2 \{\omega - E_\sigma\} \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle}{\omega - E_\sigma + |V|^2 \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle} \quad \text{I-126}$$

#### I-5 b) Densités d'états.

La densité d'états des électrons itinérants est définie par:

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{G_{k\sigma}(\omega + i0^+)\} \quad \text{I-127}$$

Or de I-122 on obtient (la démonstration en est donnée dans l'Appendice I-A):

$$\rho_{dk\sigma}(\omega) = \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{G_{k\sigma}(\omega + i0^+)\} = |\omega - E_\sigma| \delta\{(\omega - t_k - G\langle n_f \rangle)(\omega - E_\sigma) - |V|^2\}$$

I-128

d'où l'on tire:

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} |\omega - E_\sigma| \delta\{(\omega - t - G\langle n_f \rangle)(\omega - E_\sigma) - |V|^2\} \delta(t - t_k) dt$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{d0}(\omega) \delta\left\{\omega - t - G\langle n_f \rangle - \frac{|V|^2}{\omega - E_{\sigma}}\right\} dt \\
 &= \rho_{d0}\{\Omega_{\sigma}(\omega)\}
 \end{aligned}
 \tag{I-129}$$

où:

$$\Omega_{\sigma}(\omega) = \omega - G\langle n_f \rangle - \frac{|V|^2}{\omega - E_{\sigma}}
 \tag{I-130}$$

et où  $\rho_{d0}(\omega)$  est la densité d'états de la bande de conduction du système non-perturbé:

$$\rho_{d0}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - t_k)
 \tag{I-131}$$

La densité d'états des électrons localisés est donnée

par:

$$\rho_{f\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{\langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega+i0^+}\}
 \tag{I-132}$$

où  $\langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle$  est donné en I-125. Afin d'évaluer I-132, écrivons la self-énergie  $\Sigma_{\sigma}(\omega)$  sous la forme:

$$\Sigma_{\sigma}(\omega+i0^+) = \bar{\Sigma}_{\sigma}(\omega) - i\pi\bar{\Sigma}'_{\sigma}(\omega)
 \tag{I-133}$$

Puisque la self-énergie ne dépend pas du site  $i$  (cf. I-126 et I-123) la densité d'états s'exprime donc par:

$$\rho_{f\sigma}(\omega) = \frac{\bar{\Sigma}'_{\sigma}(\omega)}{\{\omega - E_{\sigma} - \bar{\Sigma}_{\sigma}(\omega)\}^2 + \{\pi\bar{\Sigma}'_{\sigma}(\omega)\}^2}
 \tag{I-134}$$

Soit encore:

$$\langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega+i0^+} = \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} - i\pi\langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle'_{\omega}
 \tag{I-135}$$

Combinant I-126, I-133 et I-135, on montre que l'expression de la densité d'états I-134 se réduit à:

$$\rho_{f\sigma}(\omega) = \frac{|V|^2}{\{\omega - E_{\sigma}\}^2} \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle'_{\omega}
 \tag{I-136}$$

c'est-à-dire, (cf. I-121 et I-127):

$$\rho_{f_{i\sigma}}(\omega) = \frac{|V|^2}{\{\omega - E_{i\sigma}\}^2} \rho_{d_{i\sigma}}(\omega) \quad \text{I-137}$$

Finalement, on obtient directement de I-118 les densités spectrales associées aux fonctions de Green mixtes  $V^* \langle\langle d_{i\sigma} | f_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  et  $V \langle\langle f_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle$ :

$$\frac{-1}{\pi} \text{Im}\{V^* \langle\langle d_{i\sigma} | f_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{\omega+i0^+}\} = \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{V \langle\langle f_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{\omega+i0^+}\} = \frac{|V|^2}{\omega - E_{i\sigma}} \rho_{d_{i\sigma}}(\omega) \quad \text{I-138}$$

I-5 c) Expression de l'énergie moyenne.

De l'expression de l'Hamiltonien I-111, on obtient les deux commutateurs suivants:

$$\begin{aligned} [d_{i\sigma}, H] &= \sum_j t_{ij} d_{j\sigma} + G \sum_{\sigma'} n_{i\sigma'}^f d_{i\sigma} + V f_{i\sigma} \\ [f_{i\sigma}, H] &= \epsilon_f f_{i\sigma} + G \sum_{\sigma'} n_{i\sigma'}^d f_{i\sigma} + U n_{i\sigma}^f f_{i\sigma} + V^* d_{i\sigma} \end{aligned} \quad \text{I-139}$$

Multiplions à gauche ces deux équations respectivement par  $d_{i\sigma}^\dagger$  et  $f_{i\sigma}^\dagger$  et sommons sur tous les indices:

$$\begin{aligned} \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger [d_{i\sigma}, H] &= \sum_{ij\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + G \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma'}^f n_{i\sigma}^d + V \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \\ \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger [f_{i\sigma}, H] &= \epsilon_f \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f + G \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma'}^f n_{i\sigma}^d + U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f + V^* \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \end{aligned} \quad \text{I-140}$$

de telle sorte que:

$$\begin{aligned} G \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma'}^f n_{i\sigma}^d + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger [d_{i\sigma}, H] + \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger [f_{i\sigma}, H] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{ij\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - \sum_{i\sigma} (\epsilon_f n_{i\sigma}^f + V d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + V^* f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}) \right\} \end{aligned} \quad \text{I-141}$$

et donc on obtient, comme énergie moyenne par site<sup>13</sup>:

$$\begin{aligned} E = \frac{\langle H \rangle}{N} &= \frac{1}{2N} \left\{ \sum_{ij\sigma} t_{ij} \langle d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \rangle + \sum_{i\sigma} (\epsilon_f \langle n_{i\sigma}^f \rangle + V \langle d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \rangle + V^* \langle f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rangle) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i\sigma} (\langle d_{i\sigma}^\dagger [d_{i\sigma}, H] \rangle + \langle f_{i\sigma}^\dagger [f_{i\sigma}, H] \rangle) \right\} \end{aligned} \quad \text{I-142}$$

mais:

$$\omega \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle = 1 + \langle\langle [d_{i\sigma}, H] | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle$$

$$\omega \langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle = 1 + \langle\langle [f_{i\sigma}, H] | f_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle$$

I-143

d'où l'on tire:

$$\langle d_{i\sigma}^\dagger [d_{i\sigma}, H] \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \omega \left\{ \frac{-1}{\pi} \text{Im} \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{\omega+i0^+} \right\} d\omega$$

$$\langle f_{i\sigma}^\dagger [f_{i\sigma}, H] \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \omega \left\{ \frac{-1}{\pi} \text{Im} \langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{\omega+i0^+} \right\} d\omega$$

I-144

De I-121 on montre que:

$$\frac{-1}{\pi} \text{Im} \langle\langle d_{i\sigma} | d_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{\omega+i0^+} = \frac{1}{N} \sum_k \exp\{ik \cdot (R_i - R_j)\} \rho_{dk\sigma}(\omega)$$

I-145

Combinant I-144 et I-145 et les résultats I-137 et I-138 obtenus dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock, on obtient:

$$E = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (t_k + \omega) \rho_{dk\sigma}(\omega) d\omega + \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (\epsilon_f + \omega) \rho_{f\sigma}(\omega) d\omega + |V|^2 \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \frac{\rho_{d\sigma}(\omega)}{\omega - E_{\sigma}} d\omega \right\}$$

I-146

Comme dans l'Appendice I-A, on montre que:

$$\frac{1}{N} \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (t_k + \omega) \rho_{dk\sigma}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \{ \Omega_{\sigma}(\omega) + \omega \} \rho_{d\sigma}(\omega) d\omega$$

I-147

de telle sorte que finalement, à l'aide de I-137:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \rho_{d\sigma}(\omega) \left\{ \Omega_{\sigma}(\omega) + \omega + \frac{(\epsilon_f + \omega) |V|^2}{(\omega - E_{\sigma})^2} + \frac{2|V|^2}{\omega - E_{\sigma}} \right\} d\omega$$

I-148

### I-6 Modèle de bande.

Le modèle de bande de conduction non-perturbée  $\rho_{d0}(\omega)$  que nous avons choisi pour les calculs numériques est un modèle simple de bande rectangulaire:

$$\rho_{d0}(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{W} & |\omega - \varepsilon_d| \leq \frac{W}{2} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad \text{I-149}$$

où  $W$  est la largeur de bande et  $\varepsilon_d$ , la position de son centre. La densité d'états  $\rho_{d\sigma}(\omega)$  (cf. I-129) s'exprime donc comme:

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = \rho_{d0}\{\Omega_{\sigma}(\omega)\} = \begin{cases} \frac{1}{W} & |\Omega_{\sigma}(\omega) - \varepsilon_d| \leq \frac{W}{2} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad \text{I-150}$$

c'est-à-dire, en explicitant:

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \omega_{1-}^{\sigma} \leq \omega \leq \omega_{1+}^{\sigma} \quad \omega_{2-}^{\sigma} \leq \omega \leq \omega_{2+}^{\sigma} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad \text{I-151}$$

où les  $\omega_{ij}^{\sigma}$  ( $j = \pm$ ) sont solutions de:

$$\Omega_{\sigma}(\omega) - \varepsilon_d \pm \frac{W}{2} = 0 \quad \text{I-152}$$

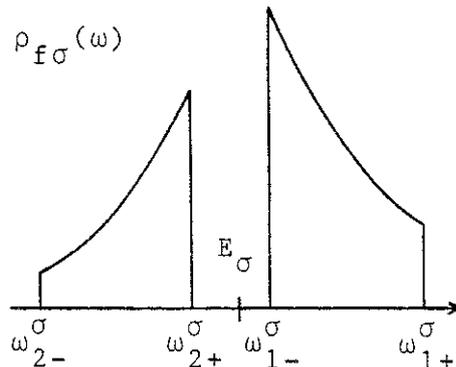
De I-130 on obtient:

$$\omega_{ij}^{\sigma} = \frac{1}{2} \{ E_{\sigma} + \varepsilon_d + G \langle n_f \rangle + \frac{W}{2} j + (3 - 2i) \sqrt{(E_{\sigma} - \varepsilon_d - G \langle n_f \rangle - j \frac{W}{2})^2 + 4|V|^2} \} \quad \text{I-153}$$

Ces quantités vérifient la relation suivante:

$$(\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\sigma}) + (\omega_{1+}^{\sigma} - \omega_{1-}^{\sigma}) = W \quad \text{I-154}$$

indiquant simplement que la densité d'états  $\rho_{d\sigma}(\omega)$  ne peut contenir qu'un seul électron par atome. Les densités d'états  $\rho_{d\sigma}(\omega)$  et  $\rho_{f\sigma}(\omega)$  sont représentées schématiquement dans la figure suivante:



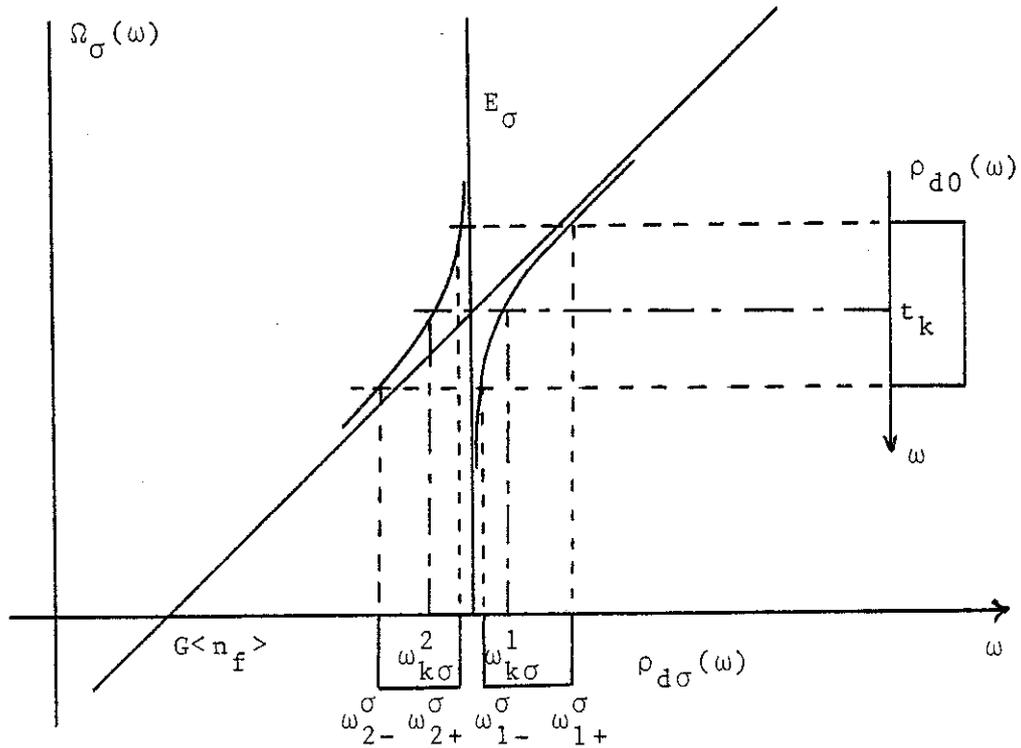


Figure I-6

Les électrons localisés acquièrent, sous l'influence de l'hybridation, une dépendance sur  $k$  et obéissent donc à une loi de dispersion. Cependant cette dépendance devient très faible lorsque le gap effectif  $\epsilon_d + G\langle n_f \rangle - W/2 - E_\sigma$  est important. En fait on a alors (cf. I-153)  $\omega_{2+}^\sigma \approx \omega_{2-}^\sigma \approx E_\sigma$  et la largeur de bande inférieure  $\omega_{2+}^\sigma - \omega_{2-}^\sigma \approx 0$ . D'autre part, la fonction de Green des électrons itinérants a des pôles ( $\omega_{k\sigma}^2$ , voir figure I-6 et Appendice I-A) à l'intérieur de cette bande et le caractère localisé de ceux-ci varie comme  $(\omega_{2+}^\sigma - \omega_{2-}^\sigma)/W$ ; il devient négligeable lorsque le gap est grand. Bref, lorsque le gap augmente, la densité d'états totale du système a tendance à se scinder en deux bandes bien définies caractéristiques d'un système d'électrons itinérants et localisés parfaitement découplés. La polarisation des électrons de conduction est une autre conséquence de l'hybridation (dépendance sur  $\sigma$  de la densité d'états  $\rho_{d\sigma}(\omega)$ ). Dans le cas où il y a en moyenne un électron par site, le moment induit est parallèle à celui des électrons localisés et le couplage effectif de spins est alors

ferromagnétique. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion des résultats numériques.

I-7 Solution.

Introduisons les définitions des moments magnétiques moyens par site pour les deux types d'électrons:

$$\begin{aligned}\mu_d &= \langle n_{\uparrow}^d \rangle - \langle n_{\downarrow}^d \rangle \\ \mu_f &= \langle n_{\uparrow}^f \rangle - \langle n_{\downarrow}^f \rangle\end{aligned}\tag{I-155}$$

Le système d'équations à résoudre de façon self-consistante est, à  $T = 0$ :

$$\begin{aligned}\langle n_d \rangle &= \int_{-\infty}^{E_F} \{ \rho_{d\uparrow}(\omega) + \rho_{d\downarrow}(\omega) \} d\omega \\ \langle n_f \rangle &= \int_{-\infty}^{E_F} \{ \rho_{f\uparrow}(\omega) + \rho_{f\downarrow}(\omega) \} d\omega \\ \mu_d &= \int_{-\infty}^{E_F} \{ \rho_{d\uparrow}(\omega) - \rho_{d\downarrow}(\omega) \} d\omega \\ \mu_f &= \int_{-\infty}^{E_F} \{ \rho_{f\uparrow}(\omega) - \rho_{f\downarrow}(\omega) \} d\omega\end{aligned}\tag{I-156}$$

système soumis à la contrainte suivante sur le nombre moyen d'électrons par site:

$$\langle n_d \rangle + \langle n_f \rangle = 1\tag{I-157}$$

Nous avons donc un système de 5 équations, 5 inconnues à savoir  $\langle n_d \rangle$ ,  $\langle n_f \rangle$ ,  $\mu_d$ ,  $\mu_f$  et  $E_F$ . Lorsque  $\mu_f = 0$ ,  $\rho_{f\uparrow}(\omega) = \rho_{f\downarrow}(\omega)$  et la solution non-magnétique est toujours une solution possible du système d'équations I-156. Remarquons que tous les termes de l'Hamiltonien I-111 conservent la projection du spin total du système et par conséquent, lorsque I-156 admet une solution magnétique  $\mu_f$ , il admet aussi comme solution  $-\mu_f$ . Nous nous limiterons donc, dans ce qui suit, au cas  $\mu_f \geq 0$ . Enfin lorsque I-156 possède plusieurs solutions, seule celle qui minimise l'énergie totale du système  $E$  (cf. I-148) est à retenir.

I-8 Critère de stabilité de la solution magnétique.

Plaçons nous dans le cas de la solution non-magnétique  $\mu_f = 0$ ,  $\langle n_{\uparrow}^f \rangle = \langle n_{\downarrow}^f \rangle = \langle n_f \rangle / 2$ ,  $\langle n_{\uparrow}^d \rangle = \langle n_{\downarrow}^d \rangle = \langle n_d \rangle / 2$ . Dans ce cas, le système d'équations I-156 se réduit à:

$$\begin{aligned} \langle n_d \rangle &= 2 \int_{-\infty}^{E_F} \rho_d(\omega) d\omega \\ \langle n_f \rangle &= 2 \int_{-\infty}^{E_F} \rho_f(\omega) d\omega \end{aligned} \quad \text{I-158}$$

où  $\rho_{d,f\uparrow,\downarrow}(\omega) = \rho_{d,f}(\omega)$ . Situons la position du niveau de Fermi. Le nombre total d'électrons que peuvent contenir les deux bandes inférieures est simplement donné par:

$$N = 2 \int_{\omega_{2-}}^{\omega_{2+}} \{ \rho_d(\omega) + \rho_f(\omega) \} d\omega = \frac{2}{W} \{ \omega_{2+} - \omega_{2-} \} + \frac{2|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{\omega_{2-} - E} - \frac{1}{\omega_{2+} - E} \right\} \quad \text{I-159}$$

où  $E_{\uparrow} = E_{\downarrow} = E$ . Il est facile de vérifier l'identité suivante (cf. I-153):

$$|V|^2 = -(\omega_{1-}^{\sigma} - E_{\sigma})(\omega_{2-}^{\sigma} - E_{\sigma}) = -(\omega_{1+}^{\sigma} - E_{\sigma})(\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\sigma}) \quad \text{I-160}$$

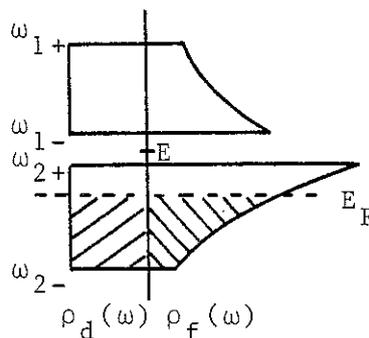
de telle sorte qu'avec  $\omega_{ij}^{\uparrow,\downarrow} = \omega_{ij}$  ( $j = \pm$ ), I-159 se réduit à:

$$N = \frac{2}{W} \{ \omega_{2+} - \omega_{2-} + \omega_{1+} - \omega_{1-} \} = 2 \quad \text{I-161}$$

où l'on a utilisé l'égalité I-154. Ce dernier résultat, comparé à la loi de conservation I-157, implique que nécessairement:

$$E_F < \omega_{2+} \quad \text{I-162}$$

et le système de bandes prend alors la configuration donnée dans la figure suivante:



Dans ces conditions, les deux équations à résoudre simultanément (cf. I-156 et I-157) sont:

$$1 - \langle n_f \rangle = \frac{2}{W}(E_F - \omega_{2-})$$

$$\langle n_f \rangle = \frac{2|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{\omega_{2-} - E} - \frac{1}{E_F - E} \right\} \quad \text{I-163}$$

Supposons maintenant qu'à  $E_F$  et  $\langle n_f \rangle$  constants,  $\langle n_{\downarrow}^f \rangle$  soit changé par une quantité infinitésimale  $\delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle$ :

$$\langle n_{\downarrow}^f \rangle = \frac{\langle n_f \rangle}{2} - \delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle \quad \text{I-164}$$

$\langle n_{\uparrow}^f \rangle$  est alors changé en  $\langle n_{\uparrow}^f \rangle = \langle n_f \rangle / 2 + \delta \langle n_{\uparrow}^f \rangle$  où  $\delta \langle n_{\uparrow}^f \rangle$  est donné par:

$$\delta \langle n_{\uparrow}^f \rangle = \left\{ -\frac{\partial}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{f\uparrow}(\omega) d\omega \right\} \Big|_{\langle n_{\downarrow}^f \rangle = \frac{\langle n_f \rangle}{2}} \delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle \quad \text{I-165}$$

De la première équation du système I-156, on a en plus:

$$1 - \langle n_f \rangle = \frac{1}{W}(2E_F - \omega_{2-}^{\uparrow} - \omega_{2-}^{\downarrow}) \quad \text{I-166}$$

d'où l'on déduit que sous l'influence d'une petite variation  $\delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle$ , le niveau de Fermi se déplace de  $\delta E_F$  donné par:

$$\delta E_F = \left\{ \frac{\partial \omega_{2-}^{\uparrow}}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} \Big|_{\langle n_{\downarrow}^f \rangle = \frac{\langle n_f \rangle}{2}} - \frac{W}{2} \right\} \{ \delta \langle n_{\uparrow}^f \rangle - \delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle \} \quad \text{I-167}$$

où  $\delta \langle n_{\uparrow}^f \rangle - \delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle = \delta \langle n_f \rangle$ . Tant que

$$-\frac{\partial}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{f\uparrow}(\omega) d\omega \Big|_{\langle n_{\downarrow}^f \rangle = \frac{\langle n_f \rangle}{2}} = 1 \quad \text{I-168}$$

les écarts  $\delta \langle n_{\uparrow}^f \rangle$  et  $\delta \langle n_{\downarrow}^f \rangle$  sont identiques et par conséquent  $\delta \langle n_f \rangle = \delta E_F = 0$ . La solution non-magnétique est alors stable. Par contre si I-168 > 1, celle-ci est instable et le système évolue vers la solution magnétique. Cherchons donc la condition pour laquelle, à  $E_F$  et  $\langle n_f \rangle$  constants, I-168 > 1. On a:

$$\int_{-\infty}^{E_F} \rho_{f\uparrow}(\omega) d\omega = \frac{|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{\omega_{2-}^{\uparrow} - E_{\uparrow}} - \frac{1}{E_F - E_{\uparrow}} \right\} \quad \text{I-169}$$

d'où l'on obtient:

$$I-168 = \frac{|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{(E_F - E_{\uparrow})^2} \frac{\partial E_{\uparrow}}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} + \frac{1}{(\omega_{2-} - E_{\uparrow})^2} \frac{\partial (\omega_{2-} - E_{\uparrow})}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} \right\} \quad I-170$$

or:

$$\frac{\partial E_{\uparrow}}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} = U \quad ; \quad \frac{\partial \omega_{2-}^{\uparrow}}{\partial \langle n_{\downarrow}^f \rangle} = \frac{U}{2} \{ 1 - (E_{\uparrow} - X) [(E_{\uparrow} - X)^2 + 4|V|^2]^{-1/2} \} \quad I-171$$

avec  $X = \varepsilon_d - W/2 + G \langle n_f \rangle$ . Notons que les dérivées de ces deux dernières expressions sont évaluées en  $\langle n_{\downarrow}^f \rangle = \langle n_f \rangle / 2$ . Introduisant I-171 dans I-170, on obtient finalement le critère recherché:

$$\frac{U|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{(E_F - E)^2} + \frac{1}{(\omega_{2-} - E) \sqrt{[(E - X)^2 + 4|V|^2]}} \right\} > 1 \quad I-172$$

expression dans laquelle  $\langle n_f \rangle$  et  $E_F$  sont donnés par la solution de I-163

#### I-9 Position du niveau de Fermi.

Nous avons vu que le niveau de Fermi se situe, dans le cas de la solution non-magnétique, entre  $\omega_{2-}^{\uparrow} = \omega_{2-}^{\downarrow} = \omega_{2-}$  et  $\omega_{2+}^{\uparrow} = \omega_{2+}^{\downarrow} = \omega_{2+}$  (cf. I-162). Examinons maintenant le cas magnétique. Auparavant donnons quelques inégalités utiles:

$$\begin{aligned} \omega_{2-}^{\sigma} &\leq \omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \leq \omega_{1-}^{\sigma} \\ \omega_{2+}^{\sigma} &\leq \omega_{2+}^{\bar{\sigma}} \leq \omega_{1+}^{\sigma} \\ \omega_{1+}^{\sigma} &\leq \omega_{1+}^{\bar{\sigma}} \\ \omega_{1-}^{\sigma} &\leq \omega_{1-}^{\bar{\sigma}} \end{aligned} \quad I-173$$

Considérons les deux configurations de la figure I-7 compatibles avec ces inégalités. Deux cas sont à distinguer:

$$\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \leq \omega_{2+}^{\sigma} \quad \text{et} \quad \omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \geq \omega_{2+}^{\sigma}.$$

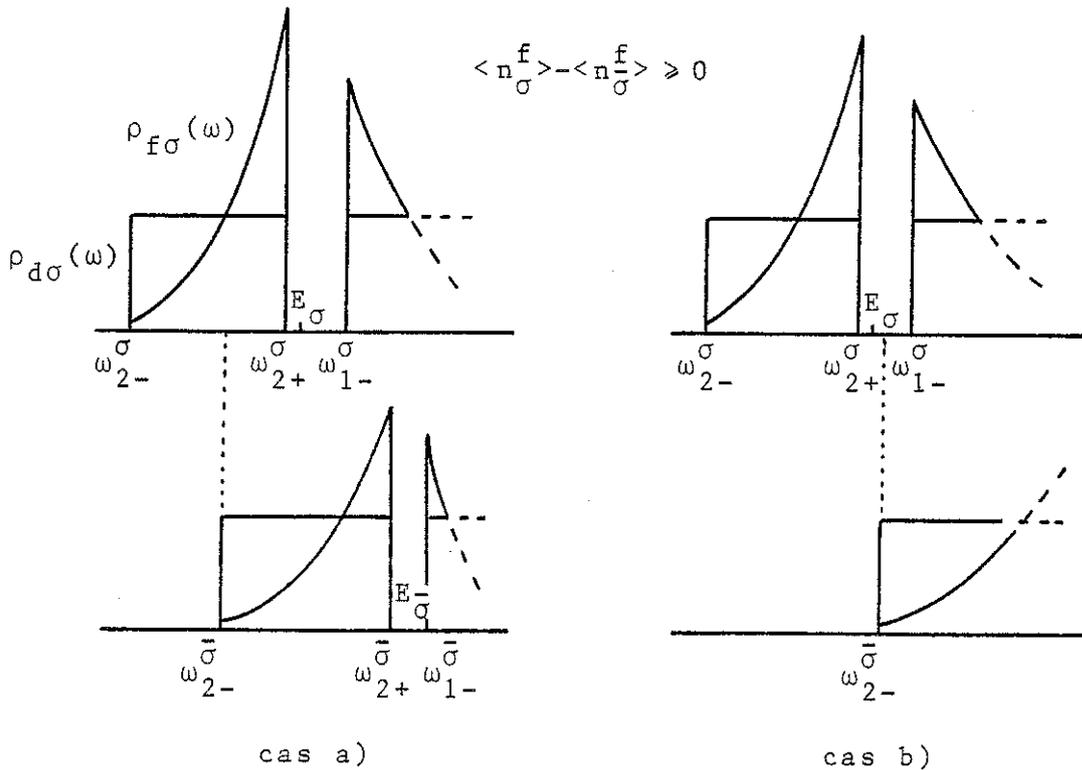


Figure I-7

a)  $\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \ll \omega_{2+}^{\sigma}$

Les nombres maxima d'électrons que peuvent contenir les deux bandes lorsque  $E_F = \omega_{2+}^{\sigma}$  sont respectivement:

$$N_d = \frac{1}{W} (2\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\bar{\sigma}}) \quad \text{I-174}$$

$$N_f = \frac{|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{\omega_{2-}^{\sigma} - E_{\sigma}} - \frac{1}{\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\sigma}} + \frac{1}{\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\bar{\sigma}}} - \frac{1}{\omega_{2+}^{\bar{\sigma}} - E_{\bar{\sigma}}} \right\}$$

A l'aide de I-160, on obtient:

$$N_d + N_f = 1 + \left\{ \frac{\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\bar{\sigma}}}{W} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{(\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\bar{\sigma}})(\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\sigma})} \right\} \quad \text{I-175}$$

Or  $(\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\bar{\sigma}}) > 0$  et  $(\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\bar{\sigma}})(\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\sigma}) > 0$  (cf. I-153). Il apparaît donc que  $N_d + N_f > 1$  et le niveau de Fermi est certainement tel que  $E_F < \omega_{2+}^{\sigma}$ . D'autre part, lorsque  $E_F = \omega_{2-}^{\bar{\sigma}}$ , les nombres maxima d'électrons sont donnés par I-175 moins le nombre d'électrons

contenu dans la gamme d'énergie  $\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \leq \omega \leq \omega_{2+}^{\sigma}$  soit:

$$N'_d = \frac{2}{W}(\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\bar{\sigma}})$$

$$N'_f = \frac{|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\sigma}} - \frac{1}{\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\sigma}} + \frac{1}{\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\bar{\sigma}}} - \frac{1}{\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\bar{\sigma}}} \right\} \quad \text{I-176}$$

Utilisant l'égalité I-160, on montre que le nombre maximum d'électrons  $N''_d + N''_f = N_d + N_f - (N'_d + N'_f)$  vaut:

$$N''_d + N''_f = 1 - \left\{ \frac{\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\bar{\sigma}}}{W} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{(\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\sigma})(\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\bar{\sigma}})} \right\} \quad \text{I-177}$$

Avec des arguments semblables à ceux déjà utilisés, on montre que  $N''_d + N''_f < 1$  et on conclut que  $E_F \geq \omega_{2-}^{\bar{\sigma}}$ .

b)  $\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \geq \omega_{2+}^{\sigma}$

Dans ce cas, si  $E_F = \omega_{2+}^{\sigma}$ :

$$N'''_d = \frac{1}{W}(\omega_{2+}^{\sigma} - \omega_{2-}^{\bar{\sigma}})$$

$$N'''_f = \frac{|V|^2}{W} \left\{ \frac{1}{\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} - E_{\sigma}} - \frac{1}{\omega_{2+}^{\sigma} - E_{\sigma}} \right\} \quad \text{I-178}$$

A l'aide de I-154 et I-160, on montre que:

$$N'''_d + N'''_f = 1$$

et par conséquent  $E_F = \omega_{2+}^{\sigma}$ . En résumé nous avons donc:

$$\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} < \omega_{2+}^{\sigma} \quad \rightarrow \quad \omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \leq E_F < \omega_{2+}^{\sigma} \quad \text{I-179}$$

$$\omega_{2-}^{\bar{\sigma}} \geq \omega_{2+}^{\sigma} \quad \rightarrow \quad E_F = \omega_{2+}^{\sigma}$$

Evidemment, tout ce qui vient d'être démontré est valable si le moment des électrons localisés est  $\mu_f = \langle n_{\sigma}^f \rangle - \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle \geq 0$ . Les différents cas sont schématisés dans la figure I-8.

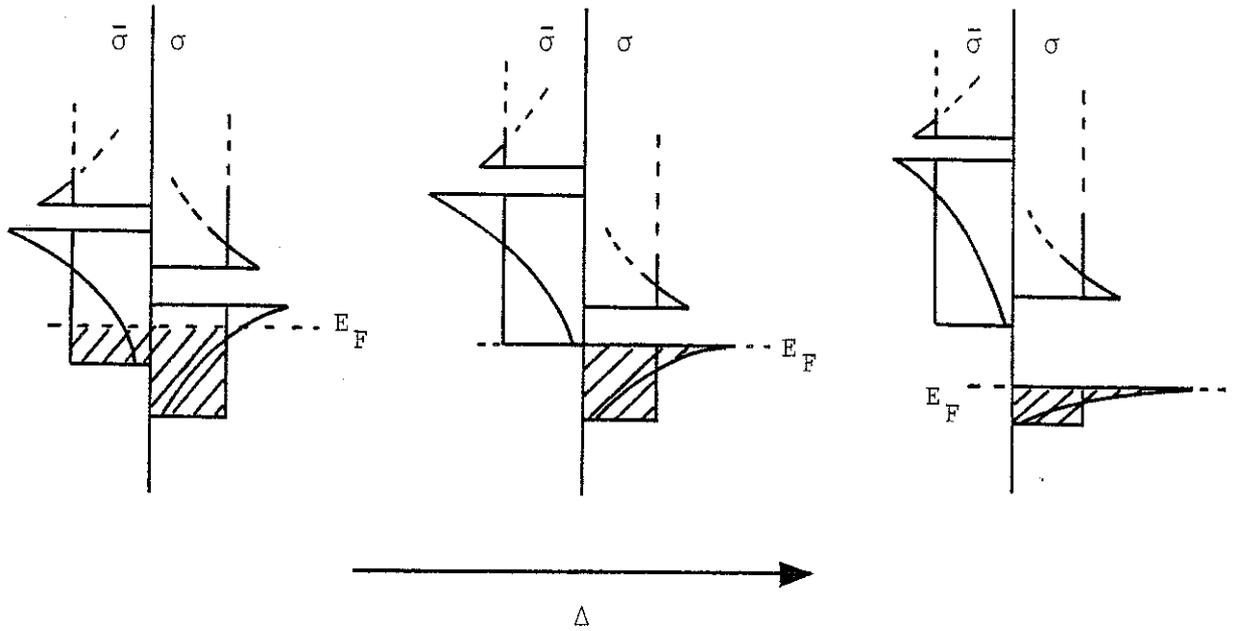


Figure I-8

I-10 Exemples numériques. Diagrammes de phases.

Donnons finalement quelques résultats numériques obtenus de la solution de I-156 pour différentes valeurs des paramètres  $|V|$ ,  $G$  et  $U$ , et pour différentes positions de la bande de conduction (effet simulé de pression). Les quantités présentées dans la première série de figures (figures I-11,12,13,14,15) sont respectivement le nombre moyen d'électrons à caractère localisé par site  $\langle n_f \rangle = \langle n_{\uparrow}^f \rangle + \langle n_{\downarrow}^f \rangle$  de même que les polarisations relatives définies par:

$$Z_d = \frac{\mu_d}{\langle n_d \rangle} = \frac{\langle n_{\uparrow}^d \rangle - \langle n_{\downarrow}^d \rangle}{\langle n_{\uparrow}^d \rangle + \langle n_{\downarrow}^d \rangle}$$

$$Z_f = \frac{\mu_f}{\langle n_f \rangle} = \frac{\langle n_{\uparrow}^f \rangle - \langle n_{\downarrow}^f \rangle}{\langle n_{\uparrow}^f \rangle + \langle n_{\downarrow}^f \rangle}$$

A chacune de ces figures est associé un triplet de valeurs  $|V|$ ,  $G$  et  $U$ . Dans quelques cas, nous donnons l'évolution des bords de bandes  $\omega_{ij}^{\sigma}$  en fonction du gap  $\Delta$  défini ainsi:

$$\Delta = \epsilon_d - W/2$$

le niveau  $\epsilon_f$  étant pris ici comme référence d'énergie. Dans la seconde série de figures (figures I-16,17,18,19) sont présentés quelques diagrammes de phases typiques mettant en évidence les rôles joués par les différents paramètres sur la stabilisation des phases non-magnétique ( $Z_d = Z_f = 0$ ), magnétique ( $Z_d = Z_f = 1$ ) et partiellement polarisée ( $0 < Z_{d,f} < 1$ ). Dans ces figures, le trait plein représente la ligne d'instabilité magnétique (cf. I-172). Pour toutes ces figures, les quantités  $|V|$ ,  $\Delta$ ,  $G$  et  $U$  (de même que les bords de bandes  $\omega_{ij}^\sigma$ ) diffèrent de celles du texte en ce sens qu'elles sont toutes, ici, normalisées ( $\Delta \rightarrow \Delta/W$ ,  $\omega_{ij}^\sigma \rightarrow \omega_{ij}^\sigma/W$ ,  $|V| \rightarrow |V|/W$ ,  $G \rightarrow G/W$ ,  $U \rightarrow U/W$ ).

Afin de donner une interprétation simple des résultats obtenus, examinons dans un premier temps la limite  $|V| = 0$ . Sans hybridation, il n'y a pas de polarisation des électrons itinérants et  $\rho_{d\uparrow}(\omega) = \rho_{d\downarrow}(\omega)$ . Lorsqu'il y a en moyenne un électron par site, tant que le niveau localisé n'est pas entièrement dépeuplé, le niveau de Fermi reste bloqué à  $E_F = E_\uparrow + G\langle n_d \rangle$  et le niveau  $E_\downarrow$  est vide ( $\langle n_\downarrow^f \rangle = 0$ ).  $U$  ne joue aucun rôle sur la stabilité du système électronique et par conséquent, le paramètre important est donc le gap effectif entre le bas de la bande de conduction situé en  $\Delta + G(1 - \langle n_d \rangle)$  et le niveau localisé  $E_\uparrow = G\langle n_d \rangle$ :

$$\Delta_{\text{eff}} = \Delta + G(1 - 2\langle n_d \rangle)$$

La situation est schématiquement représentée dans la figure I-9.

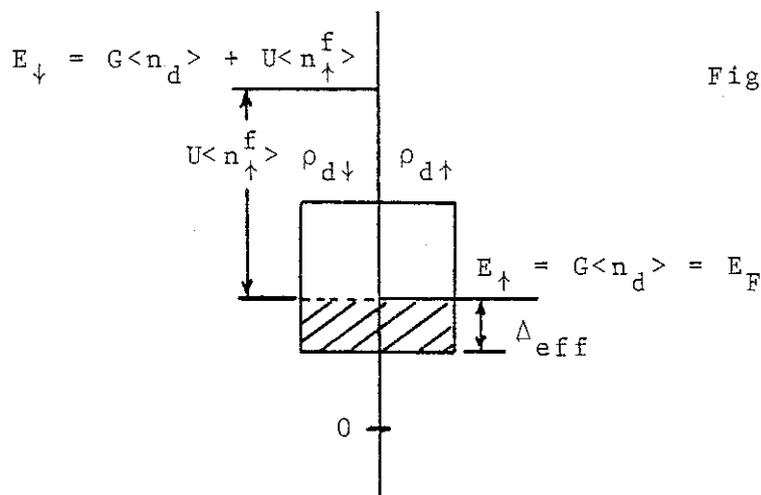


Figure I-9

On distingue trois cas possibles:

$$\frac{-1}{2} \leq \Delta_{\text{eff}} \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} G \geq 1/4 \\ -G \leq \Delta \leq G - \frac{1}{2} \\ G < 1/4 \\ G - \frac{1}{2} \leq \Delta \leq G \end{array} \right. \quad \langle n_f \rangle = \frac{2G-1-2\Delta}{4G-1} \quad E = \frac{(\Delta+G)^2}{4G-1} \quad E_F = G(1 - \langle n_f \rangle)$$

I-180

$$\Delta_{\text{eff}} > 0 \quad \Delta + G \geq 0 \quad \langle n_f \rangle = 1 \quad E = 0 \quad E_F = 0$$

$$\Delta_{\text{eff}} < \frac{-1}{2} \quad G - \Delta \geq \frac{1}{2} \quad \langle n_f \rangle = 0 \quad E = \Delta + \frac{1}{4} \quad E_F = \Delta + \frac{1}{2}$$

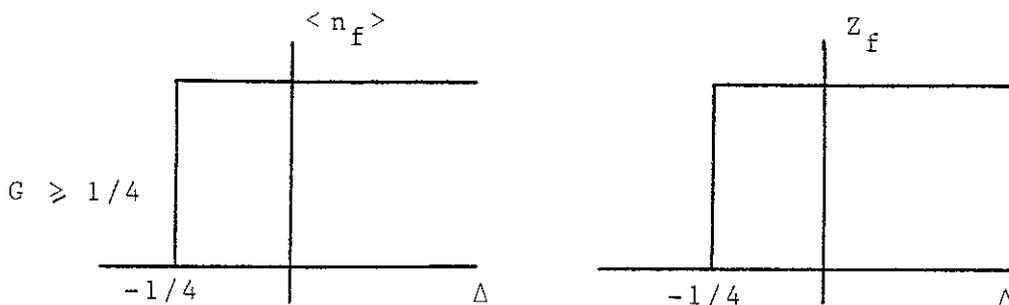
Les solutions qui minimisent l'énergie pour les différentes valeurs du gap sont par conséquent:

$$G \geq \frac{1}{4} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \leq \frac{-1}{4} \quad \langle n_f \rangle = 0 \\ \Delta > \frac{-1}{4} \quad \langle n_f \rangle = 1 \end{array} \right.$$

$$G < \frac{1}{4} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta < G - \frac{1}{2} \quad \langle n_f \rangle = 0 \\ \Delta > -G \quad \langle n_f \rangle = 1 \\ G - \frac{1}{2} \leq \Delta \leq -G \quad \langle n_f \rangle = \frac{2G - 1 - 2\Delta}{4G - 1} \end{array} \right.$$

I-181

Le système subit donc une transition du premier ordre à  $\Delta = -1/4$  lorsque  $G \geq 1/4$  alors que la transition en est une linéaire du second ordre caractérisée par un taux de délocalisation  $2/(4G - 1)$  lorsque  $G < 1/4$ . Le niveau localisé d'énergie  $E_{\downarrow}$  est toujours vide et la polarisation relative  $Z_f = 1$  tant que le niveau  $E_{\uparrow}$  n'est pas entièrement dépeuplé. Les deux cas  $G \gtrless 1/4$  sont représentés dans la figure suivante.



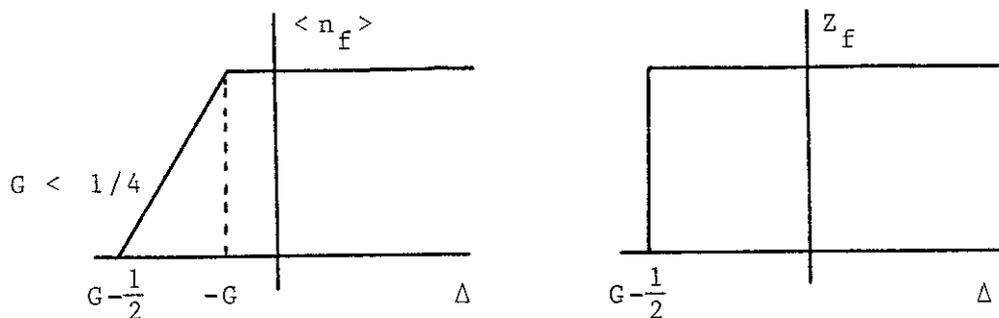


Figure I-10

A titre d'exemple, cette analyse simple explique fort bien les résultats numériques des figures I-11 ( $G = .5$ ;  $U = .05$ ;  $|V| = .01$ ) et I-12 ( $G = .3$ ;  $U = 4$ ;  $|V| = .01$ ) qui montrent des transitions du premier ordre pour  $\Delta = -1/4$ . Ces transitions sont indépendantes de  $G$  ( $G \geq 1/4$ ) et de  $U$  ( $U \gg |V|$ ). Dans les figures I-11 d) et I-12 d), on donne l'évolution du gap effectif  $\Delta_{\text{eff}}$  en fonction du gap  $\Delta$  pour ces deux derniers cas. Cette analyse est encore valable dans le cas des diagrammes de phases de la figure I-16: lorsque le rapport  $U/|V|$  devient important, le gap critique qui sépare les deux phases est indépendant de  $G$  et de  $U$  et vaut  $\Delta \approx -1/4$  pour  $G \geq 1/4$  (figure I-16 b),  $G = .3$ ) et indépendant de  $U$  mais dépendant de  $G$  pour  $G < 1/4$  (figure I-16 a),  $G = .1$ ,  $G - 1/2 = -.4 \leq \Delta \leq -G = -.1$ ). Naturellement, elle perd son sens lorsque  $|V|$  est grand (ex: figure I-19); états itinérants et localisés sont alors fortement mélangés et un état de polarisation intermédiaire apparaît. Cependant, comme dans la limite  $|V| = 0$ , une augmentation de  $G$  tend à détruire cette zone de valence intermédiaire et de polarisation partielle. La raison en est simple: le gap effectif diminue sous l'influence de l'interaction de Falicov ce qui favorise le dépeuplement de la bande  $f$  dépeuplement d'autant plus rapide que  $G$  est grand. Par conséquent, la zone  $\Delta_1 \leq \Delta \leq \Delta_2$  pour laquelle une valence intermédiaire existe se rétrécit pour finalement disparaître lorsque  $G$  est suffisamment important (ex: figure I-17).

Afin de comprendre le rôle de  $U$ , plaçons nous dans le cas de polarisation totale  $Z_f = 1$ ,  $\langle n_{\uparrow}^f \rangle = \langle n_f \rangle$ ,  $\langle n_{\downarrow}^f \rangle = 0$  et  $E_F =$

$\omega_{2+}^{\uparrow}$ . Lorsque la bande  $\rho_{f\uparrow}(\omega)$  se dépeuple, la bande  $\rho_{f\downarrow}(\omega)$  s'abaisse ( $E_{\downarrow} \propto \langle n_{\uparrow}^f \rangle$ ; cf. I-137) pour finalement croiser le niveau de Fermi. C'est le début de la dépolarisation. L'expression de  $\rho_{f\downarrow}(\omega)$  est alors donnée par:

$$\rho_{f\downarrow}(\omega) = \frac{|V|^2/W}{\{\omega - G(1 - \langle n_{\uparrow}^f \rangle) - U\langle n_{\uparrow}^f \rangle\}^2} \quad \omega_{2-}^{\downarrow} \leq \omega \leq E_F$$

La dépolarisation est d'autant plus rapide que la densité d'états sous le niveau de Fermi est grande c'est-à-dire que  $U$  est faible. Par conséquent, l'interaction de Hubbard favorise la stabilisation d'une polarisation intermédiaire (ex: figures I-13 et I-15).  $U$  et  $G$  ont donc des effets opposés sur la stabilité du système électronique. Cela apparaît clairement dans l'ensemble des diagrammes de phases des figures I-16 à I-19.

Remarquons finalement (cf. figures I-11 à I-15) que la polarisation relative induite des électrons de conduction ( $Z_d$ ) est de même signe que celle des électrons  $f$  ( $\mu_d > 0$ ;  $\mu_f > 0$ ). En aucun cas le moment total  $\mu_d + \mu_f$  ne s'annule exception faite, bien sûr, de la région non-magnétique  $\langle n_{\uparrow}^d \rangle = \langle n_{\downarrow}^d \rangle = \langle n_d \rangle / 2$ ,  $\langle n_{\uparrow}^f \rangle = \langle n_{\downarrow}^f \rangle = \langle n_f \rangle / 2$ . Il appert donc que, lorsqu'il y a en moyenne un électron par site (cf. I-157), le couplage effectif entre les moments des électrons localisés et itinérants est à caractère ferromagnétique. Ceci n'empêche pas une réduction possible de la polarisation des électrons  $f$ , réduction dont l'origine est 1) l'effet d'hybridation (présence d'états liés virtuels au dessus du niveau de Fermi) et 2) l'effet de compensation par transfert d'électrons  $f$  ( $\sigma$ ) à la bande de conduction ( $\bar{\sigma}$ ) (cf. figure I-8). Cette diminution de  $\mu_f$  s'accompagne, via la loi de conservation I-157, d'une modification de  $\mu_d$  mais celle-ci est toujours telle que  $\mu_d > 0$  et par conséquent, le moment total  $\mu_d + \mu_f > 0$ .

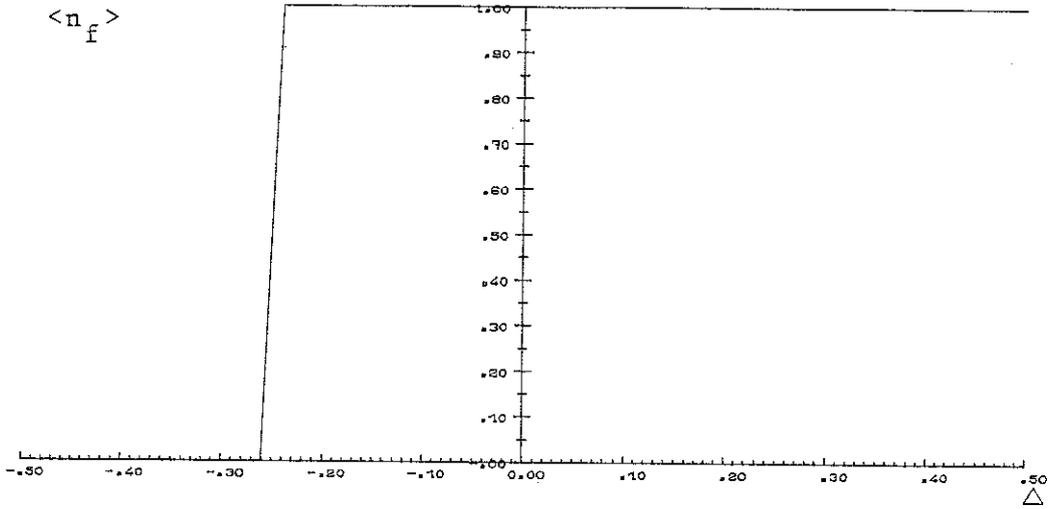
#### I-11 Discussion.

De la première partie de ce chapitre il ressort que dans la limite de largeur de bande nulle ou faible (une extension au cas  $U \neq 0$  conduirait aux mêmes conclusions), l'approximation du champ

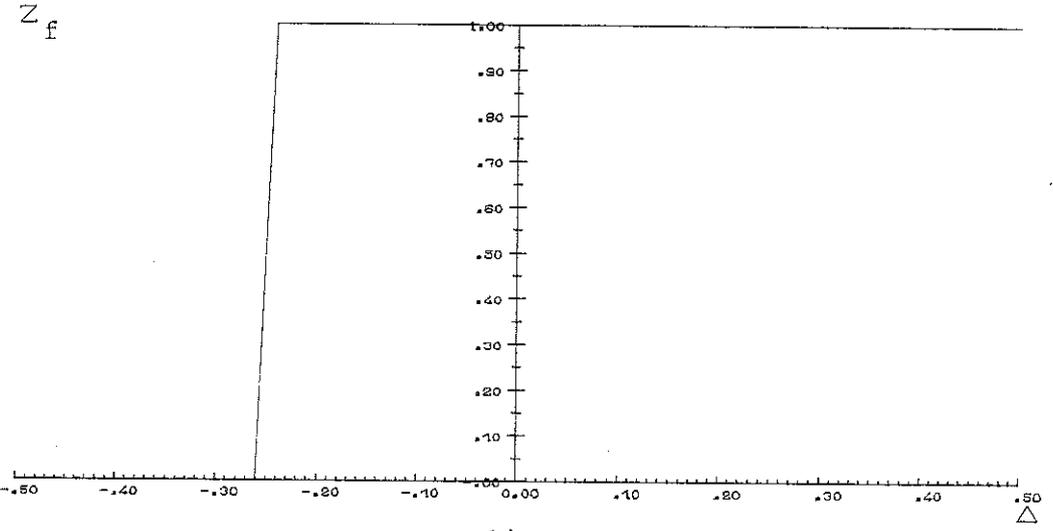
moyen mène, du moins en ce qui a trait à la nature de la transition (cf. sous-sections I-1 b) et I-1 c)), à une interprétation erronée du comportement du système étudié.

La masse effective des électrons (d et f) est alors importante et le temps caractéristique de transfert d'un site à un autre est beaucoup plus faible que le temps moyen d'occupation d'un site. En plus, cette masse effective est pondérée par des effets de corrélation (cf. sous-section I-4 a)) et par conséquent le spectre d'énergie est très sensible aux effets d'interaction intra-atomique et aux effets de corrélation inter-sites. Dans l'autre limite la situation est inversée et l'approximation Hartree-Fock est alors pleinement fondée. Il nous semble impossible d'établir un critère simple permettant de justifier une telle approximation pour des valeurs intermédiaires de largeur de bande de telle sorte que les diagrammes de phases présentés dans la seconde partie de ce chapitre doivent être interprétés avec prudence.

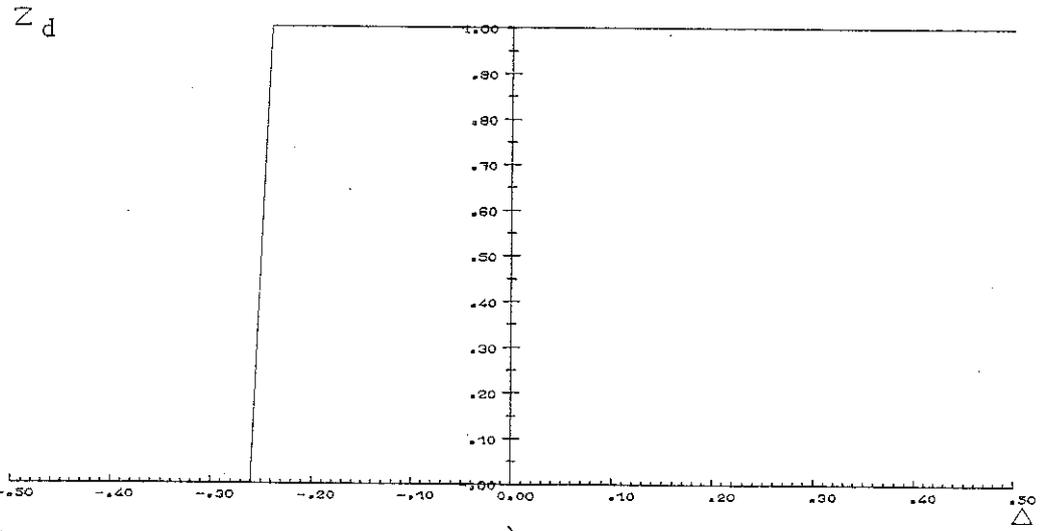
Lorsque  $G/W$ ,  $U/W$  et  $U/|V|$  sont simultanément faibles (le dernier de ces rapports nous assure que l'élargissement de la bande f confère aux électrons à caractère f une masse effective suffisamment faible pour que l'approximation du champ moyen effectuée sur le terme d'interaction de Hubbard soit acceptable), les résultats obtenus reflètent assez fidèlement le contenu physique du modèle décrit par l'Hamiltonien I-111, sous réserve bien entendu du caractère très idéalisé du modèle de bande utilisé (ici bande rectangulaire; cf. I-149). A l'autre extrémité ( $G/W$ ,  $U/W$  et  $U/|V| \gg 1$ ), ces résultats sont fort discutables eu égard à la discussion que nous venons d'exposer sur la pertinence de l'approximation Hartree-Fock. Pour des valeurs intermédiaires d'un ou de plusieurs de ces rapports, les diagrammes et courbes obtenus (figures I-11 à I-19) ne donnent qu'une indication qualitative de l'état exact des phases ainsi que de la nature des transitions qui permettent de passer, sous effet de pression appliquée ( $\Delta$ ), de l'une à l'autre de celles-ci.



a)

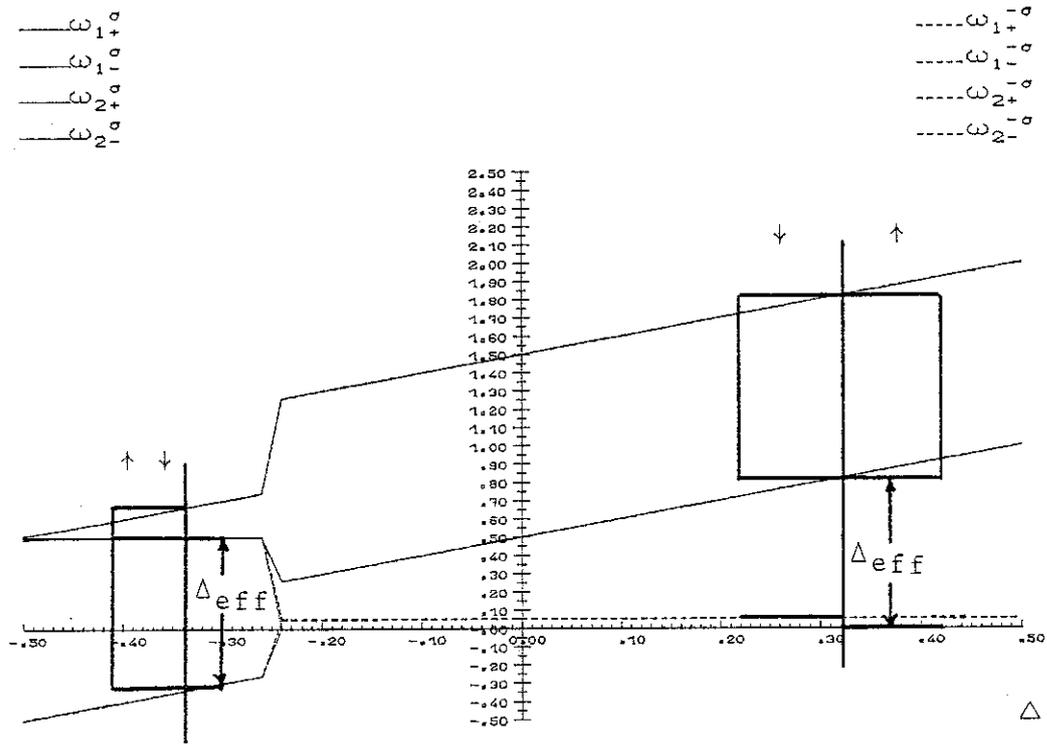


b)



c)

Figure I-11



$$G = .50$$

$$V = .01$$

$$U = .05$$

Figure I-11 d)

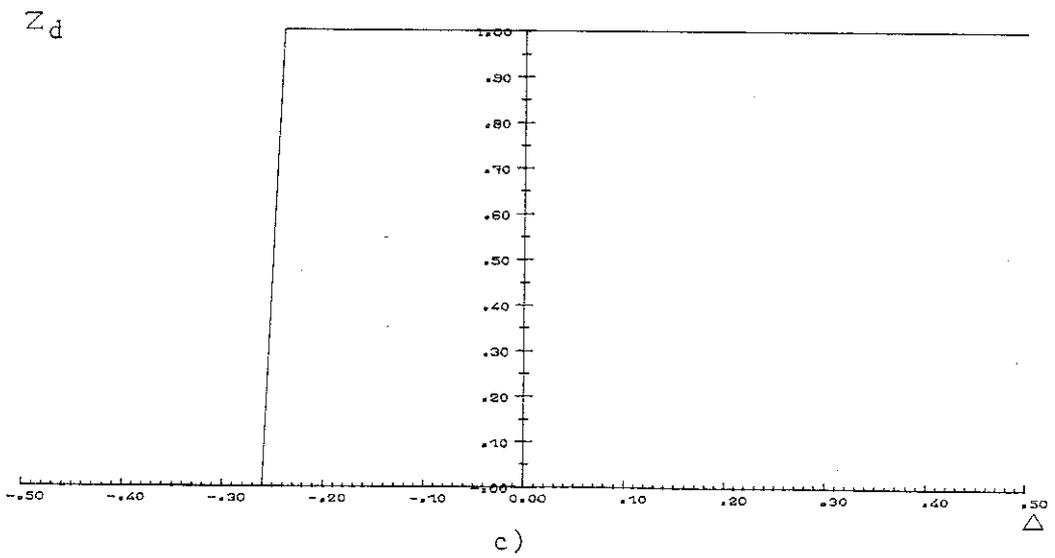
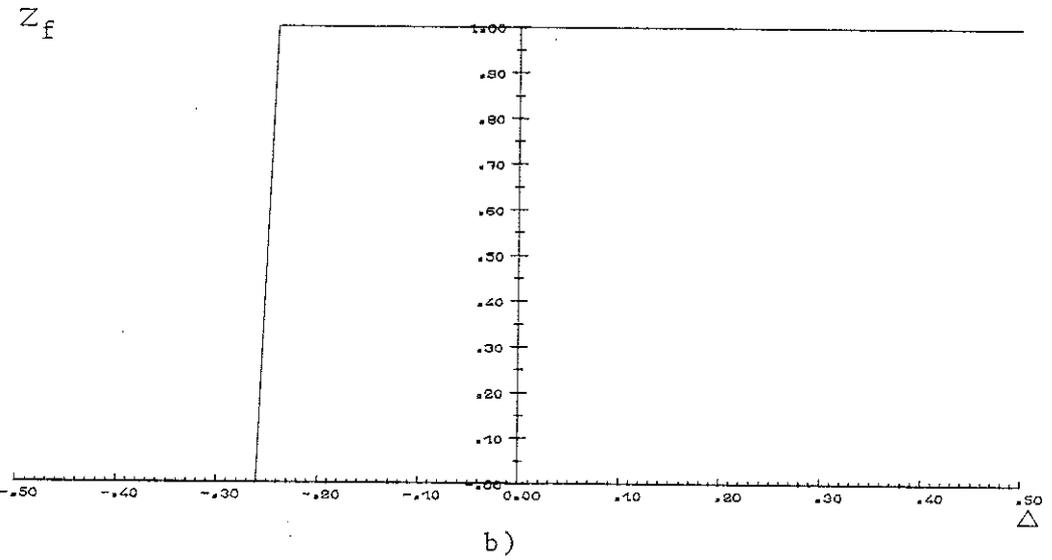
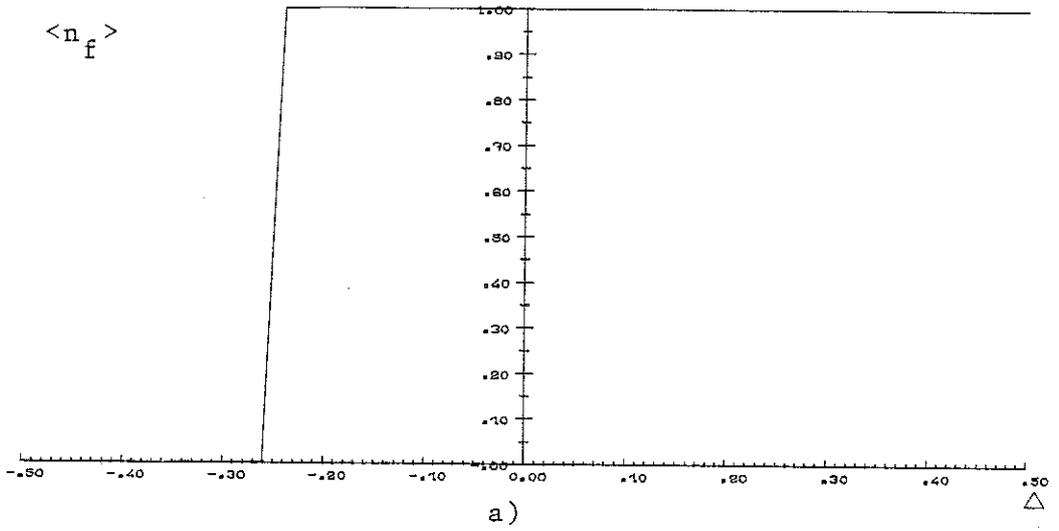
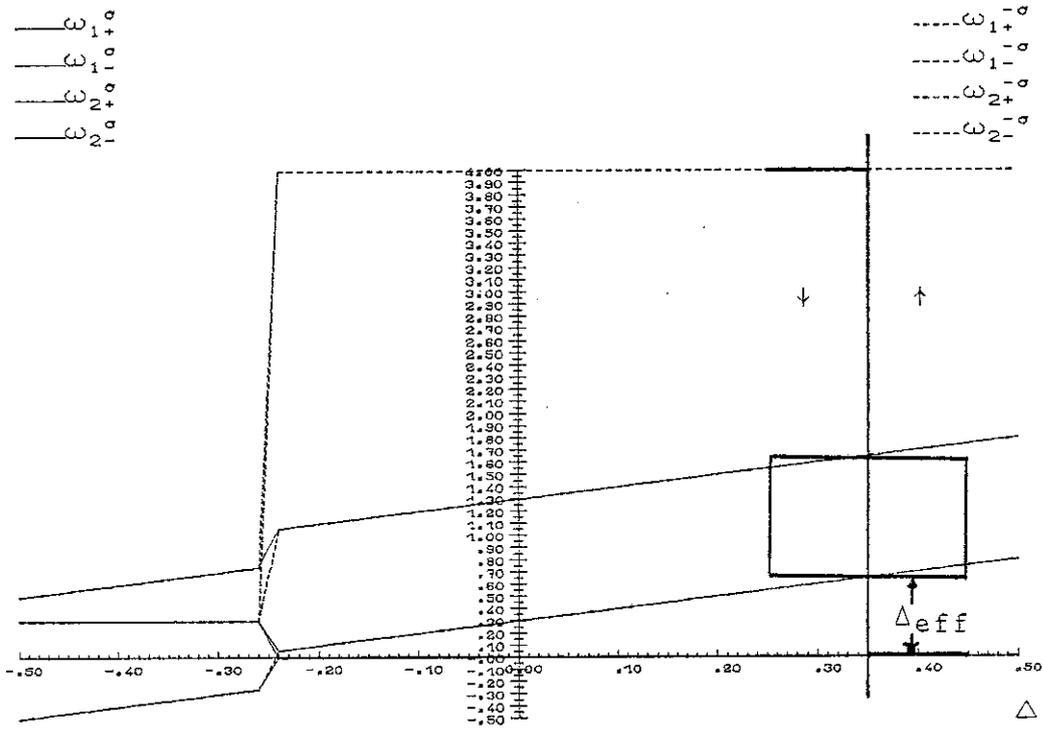


Figure I-12

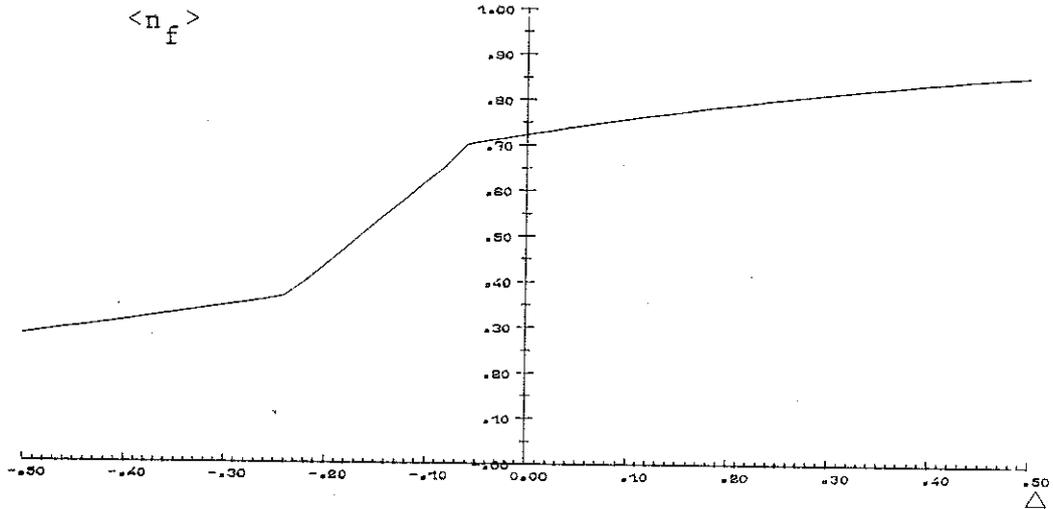


$$G = .30$$

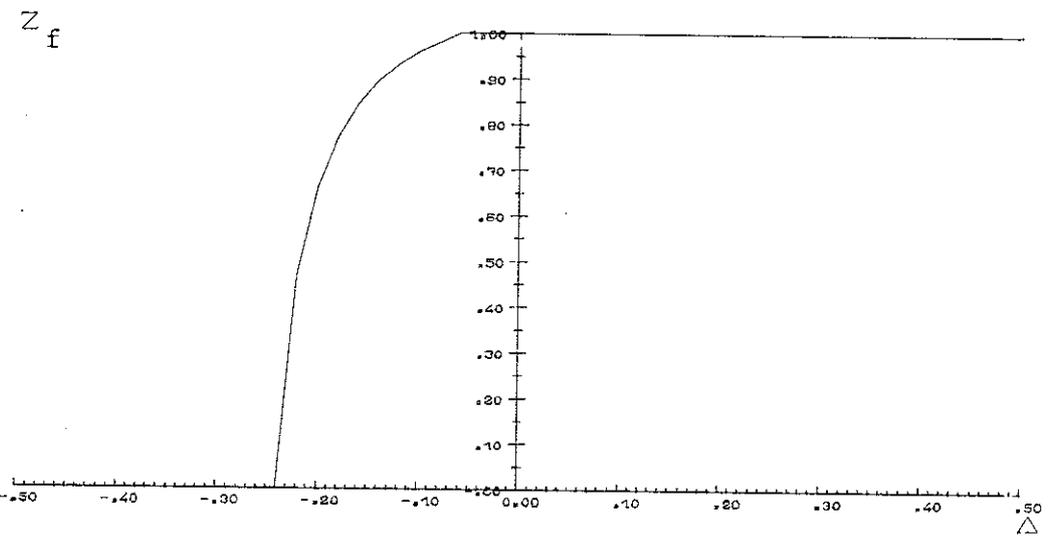
$$V = .01$$

$$U = 4.00$$

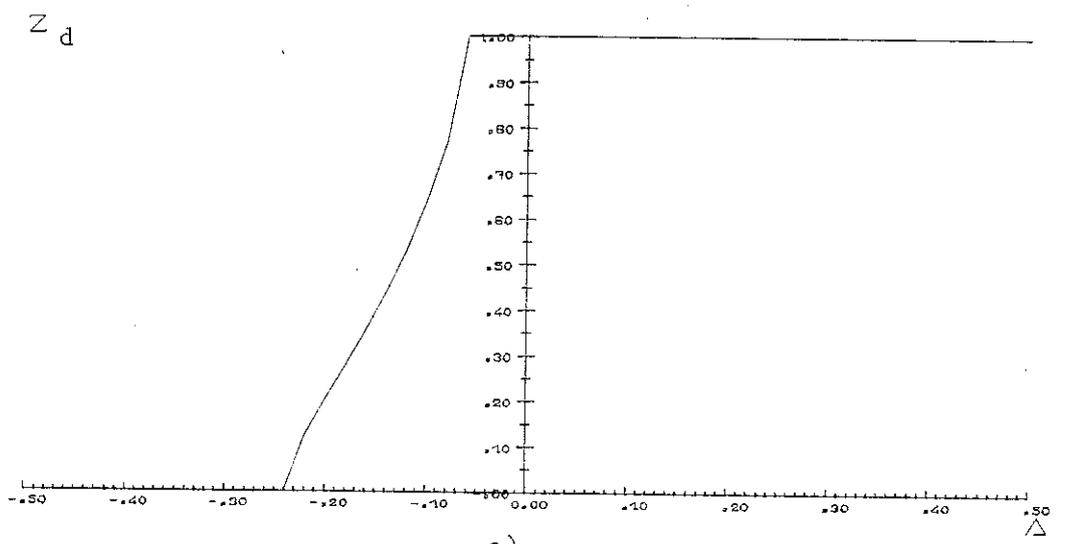
Figure I-12 d)



a)

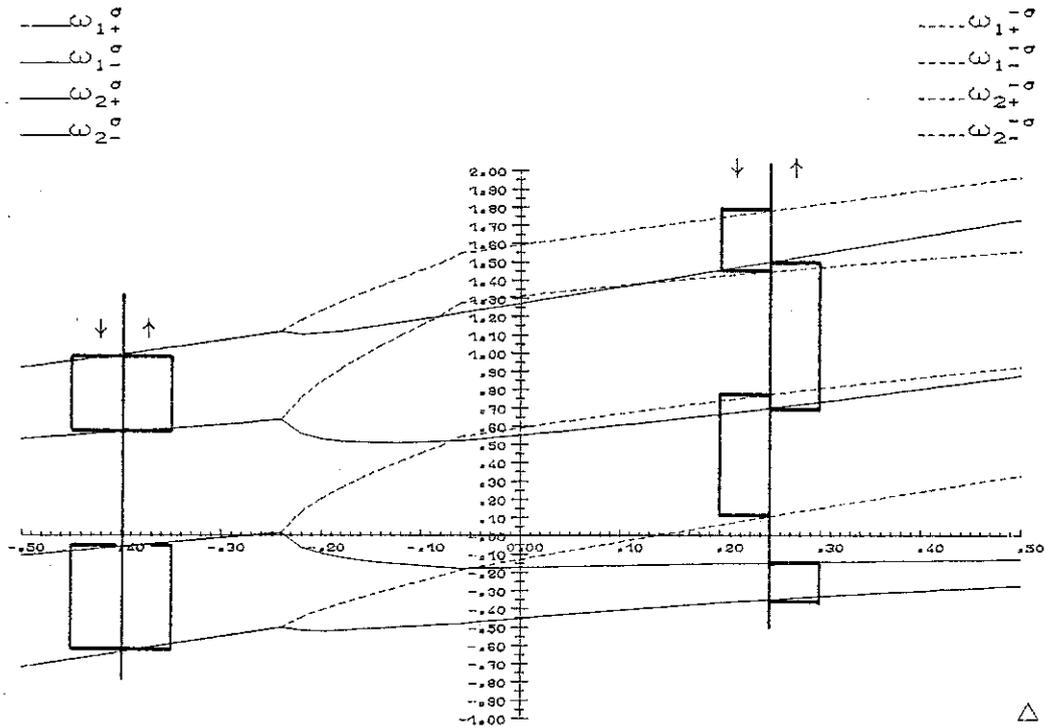


b)



c)

Figure I-13



$$G = .10$$

$$V = .50$$

$$U = 1.50$$

Figure I-13 d)

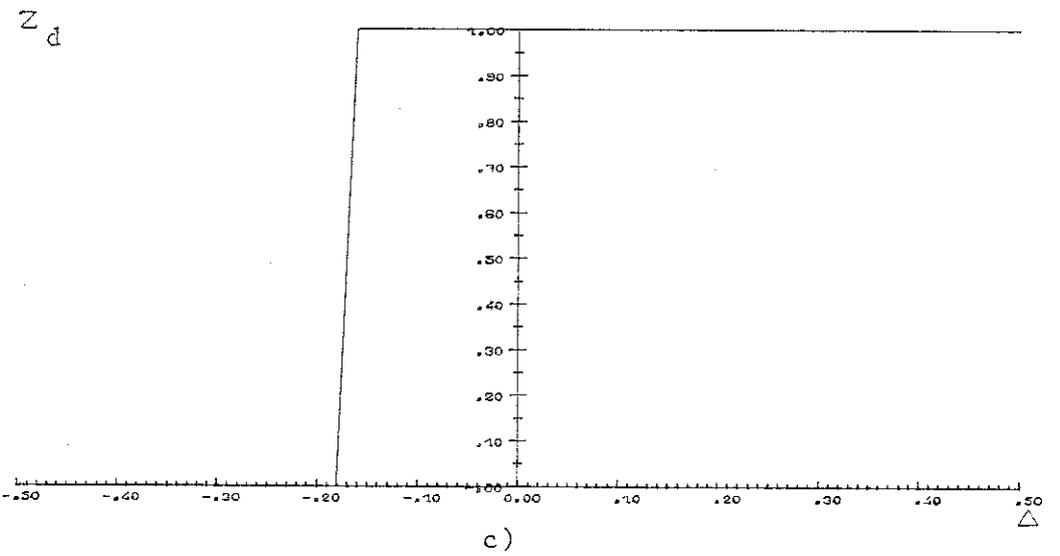
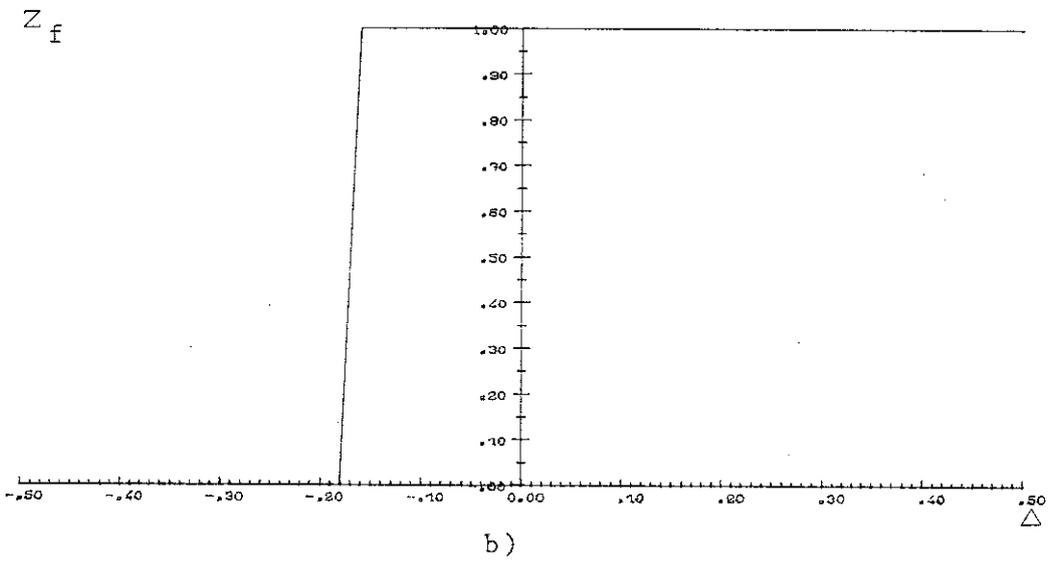
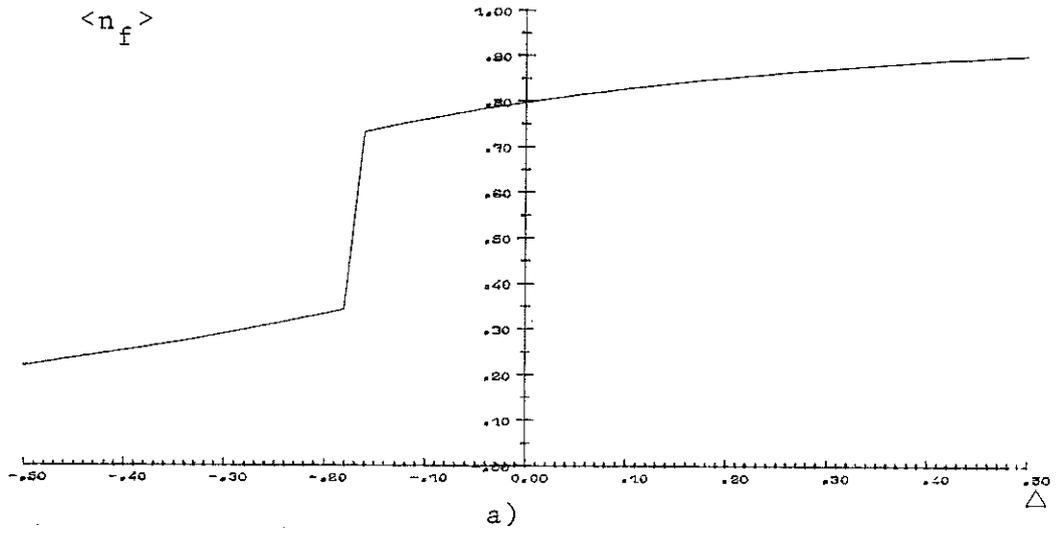
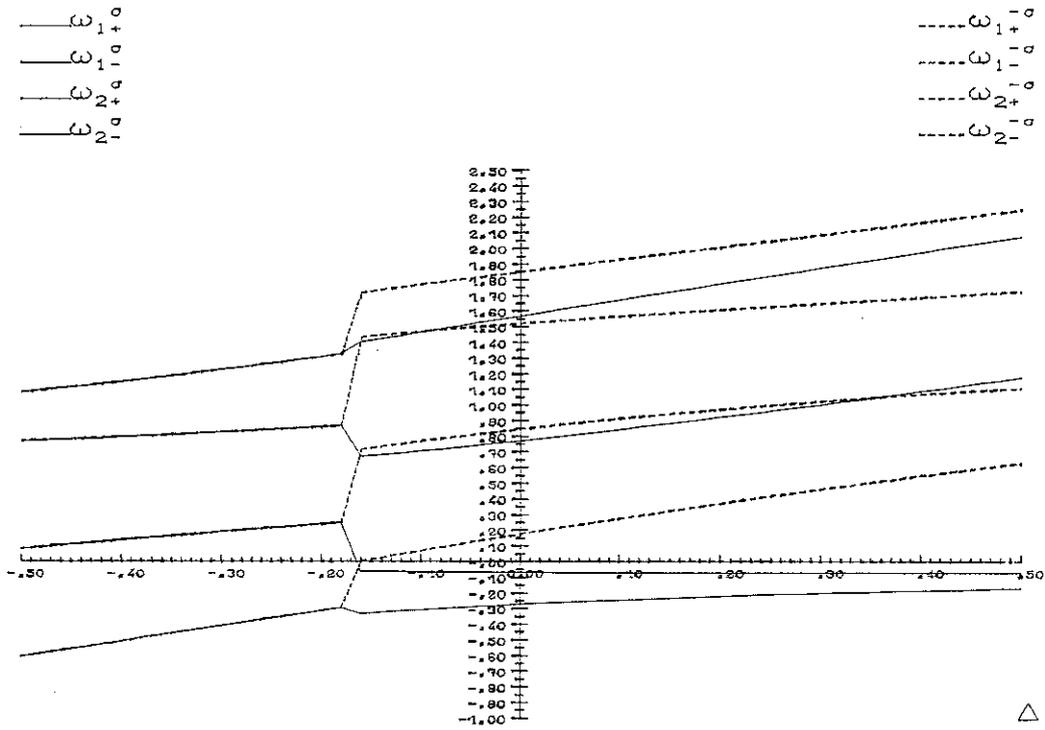


Figure I-14



$$G = .50$$

$$V = .50$$

$$U = 1.50$$

Figure I-14 d)

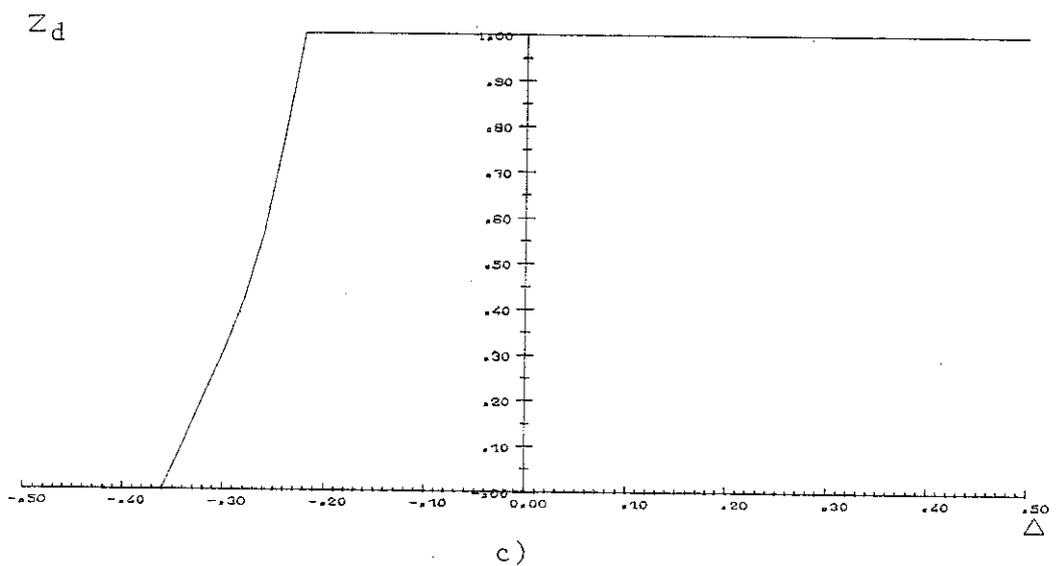
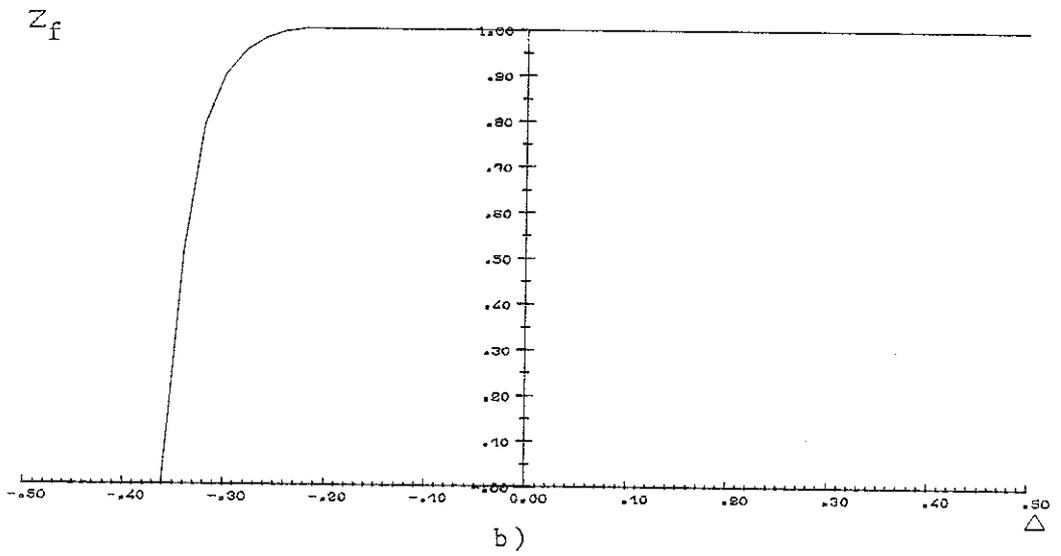
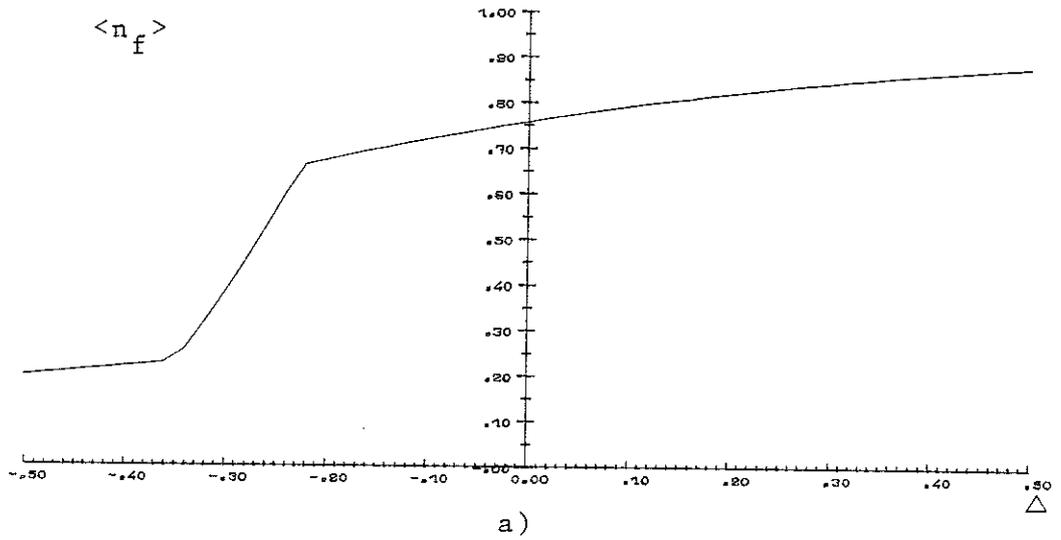
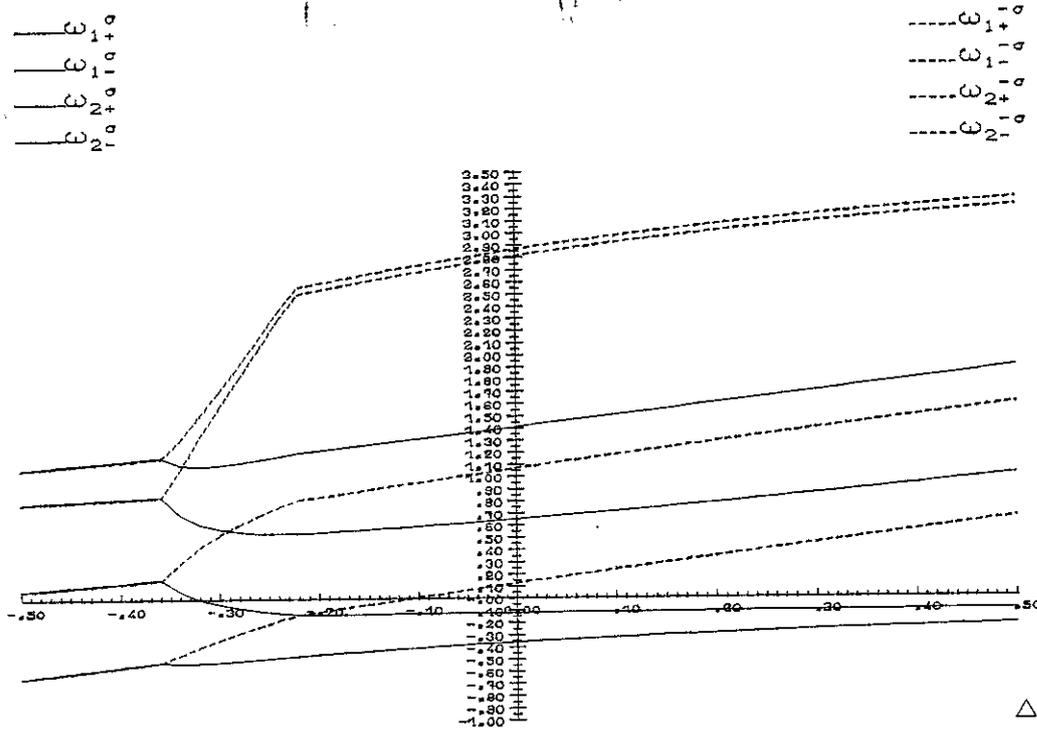
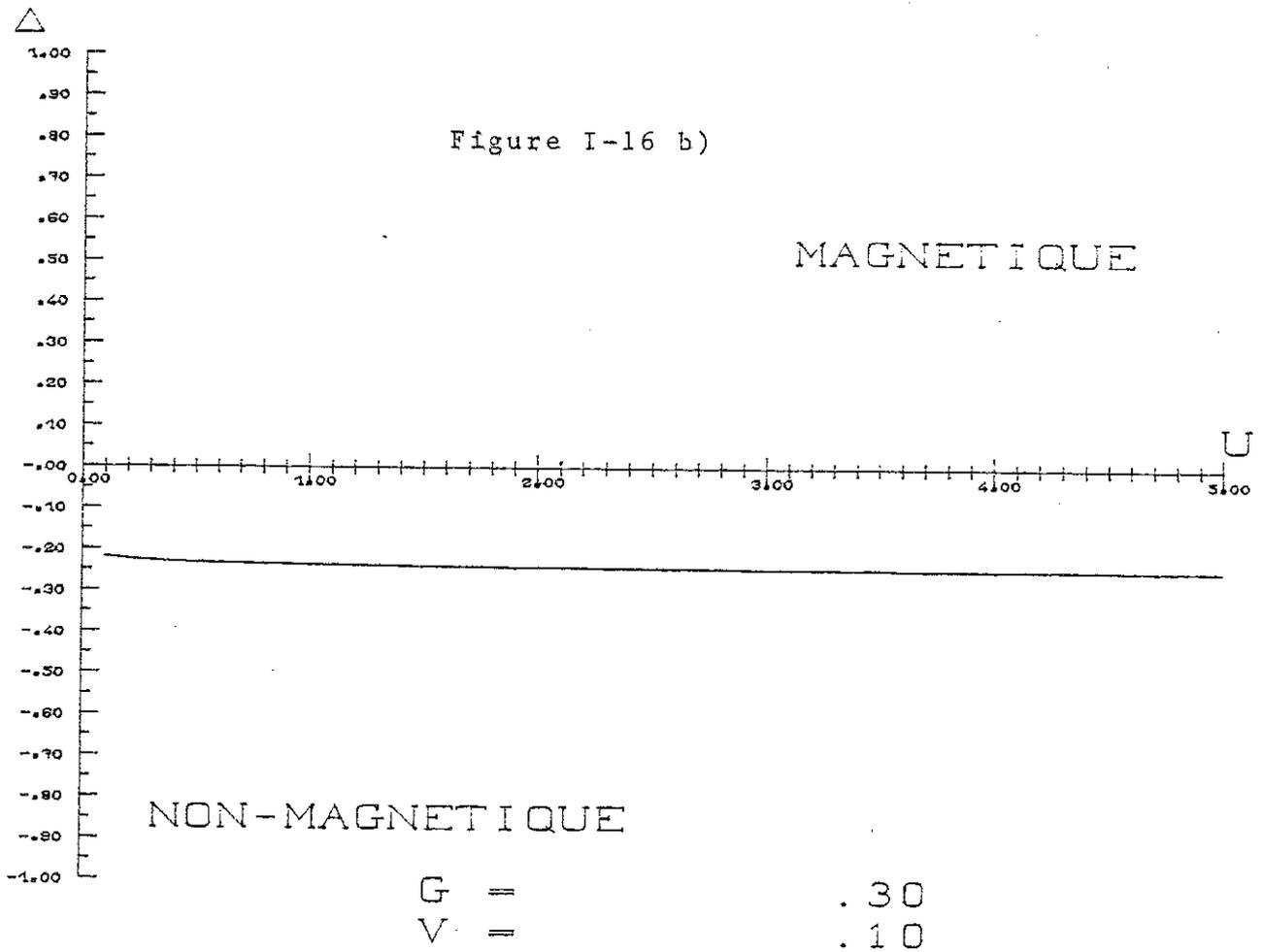
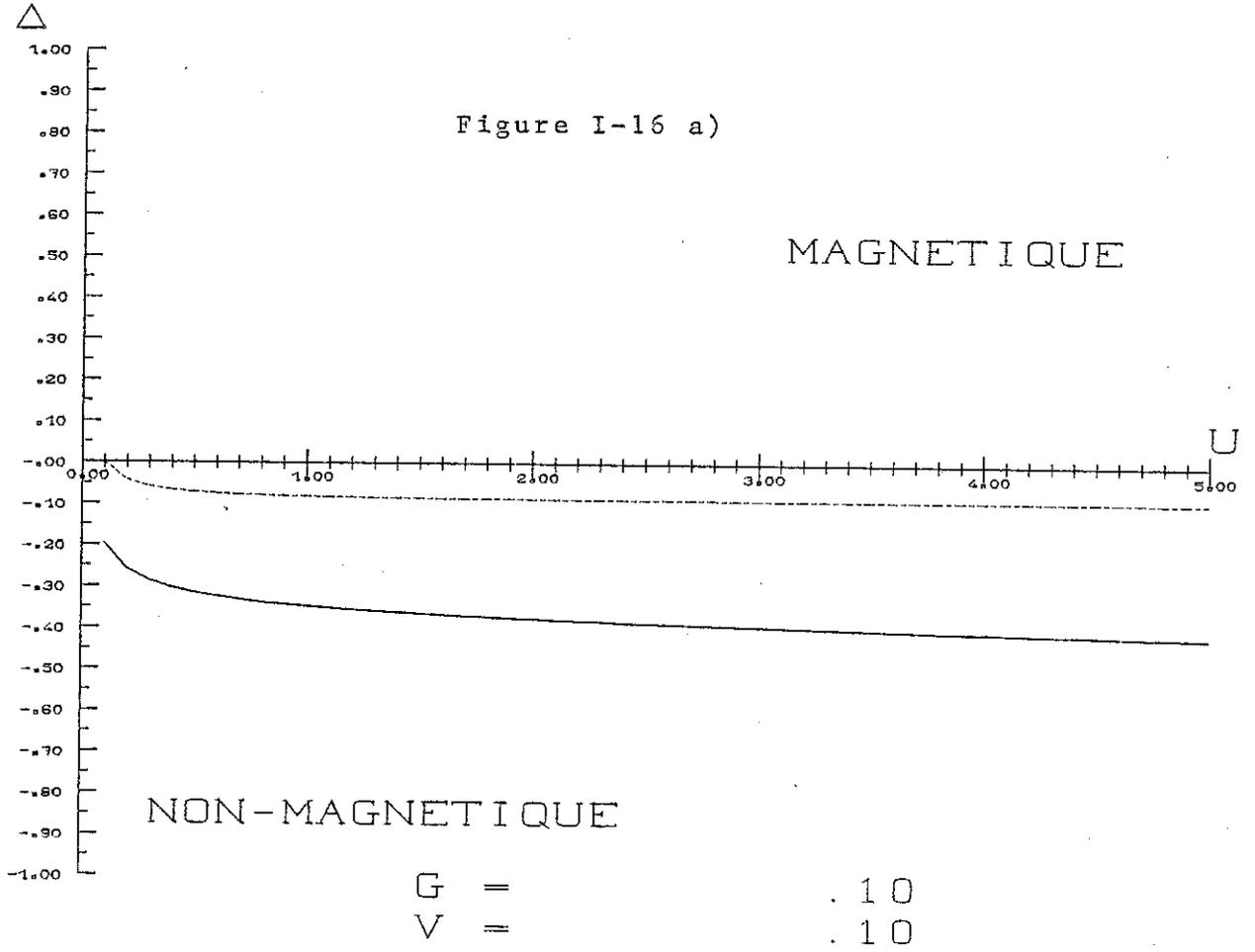


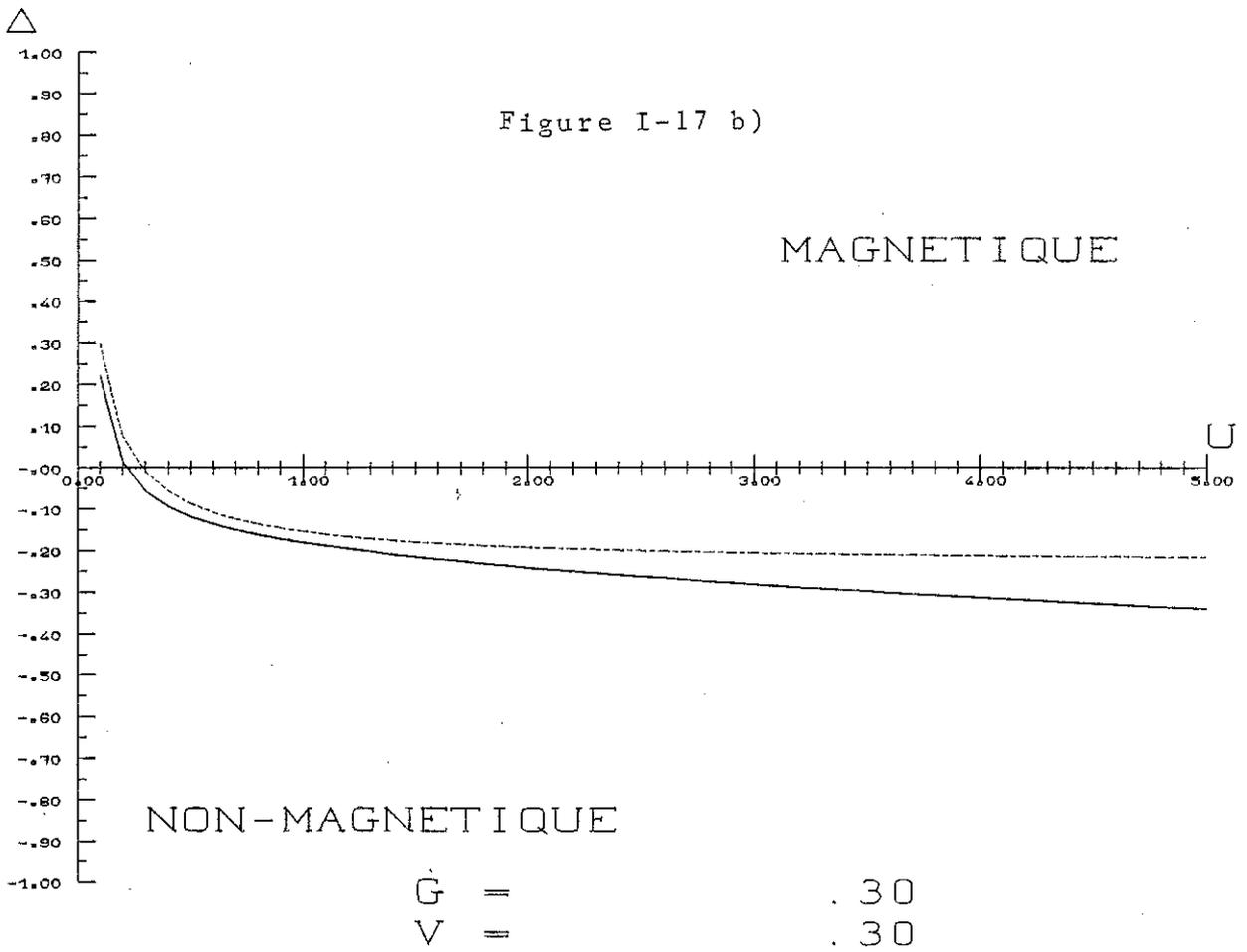
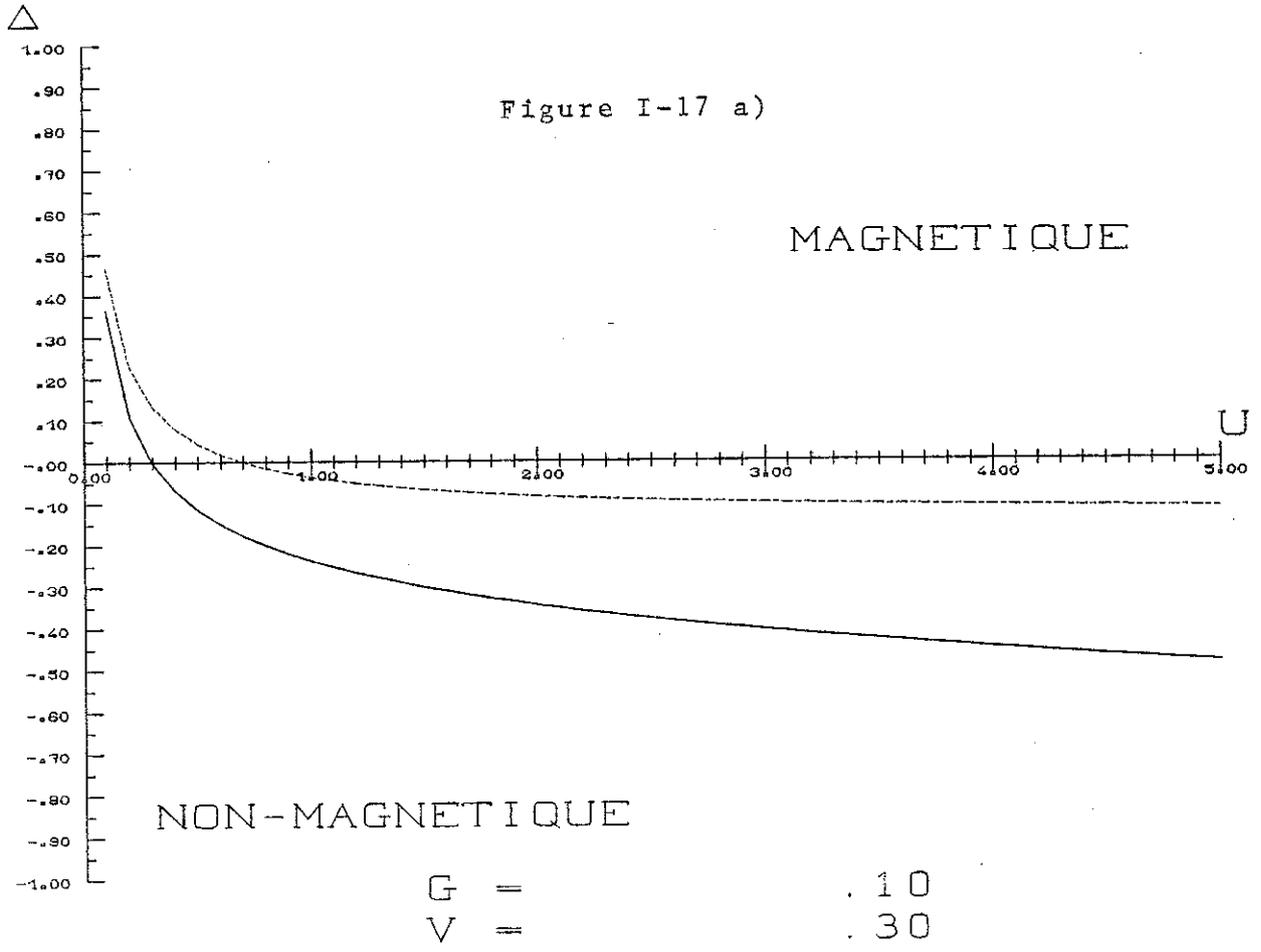
Figure I-15

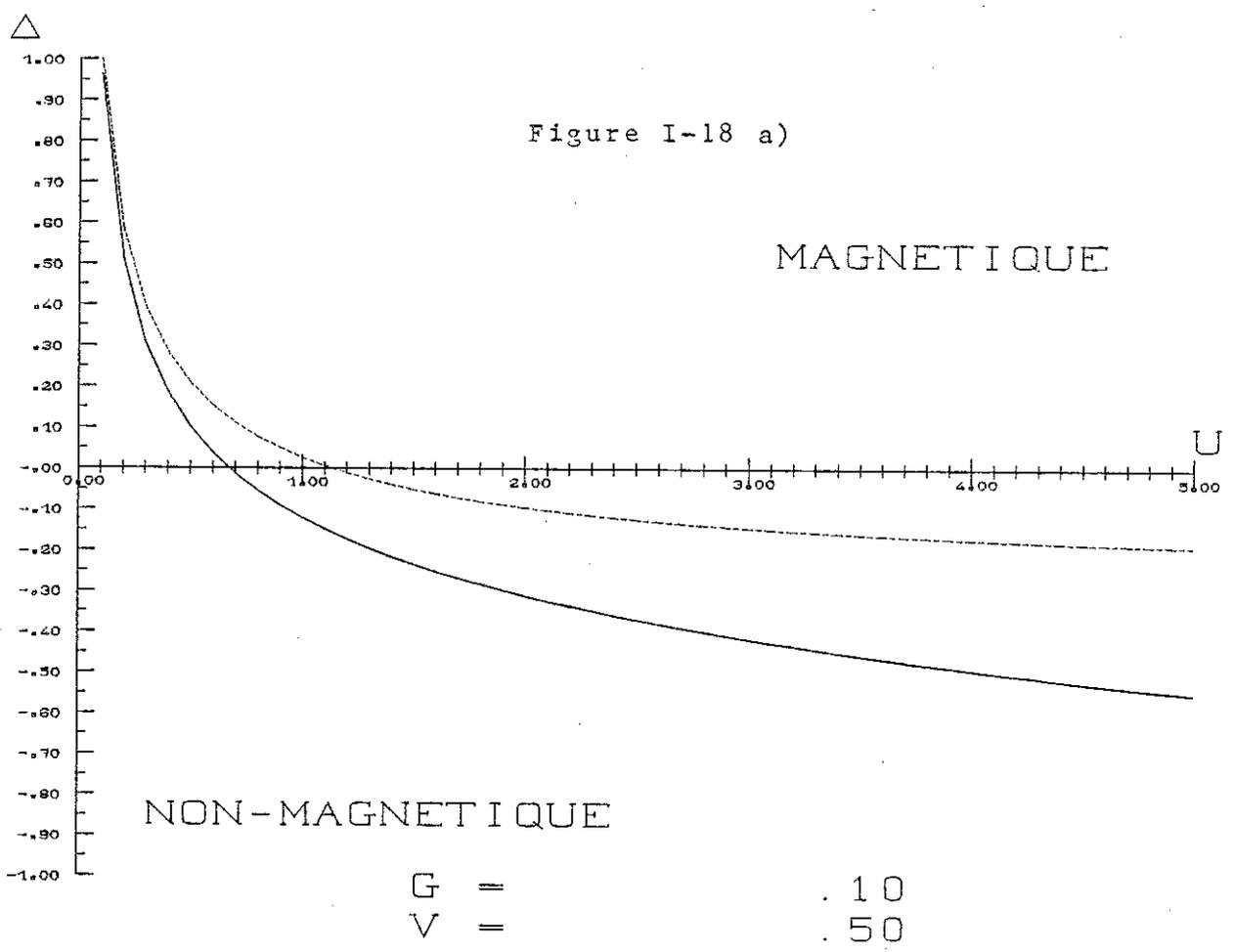
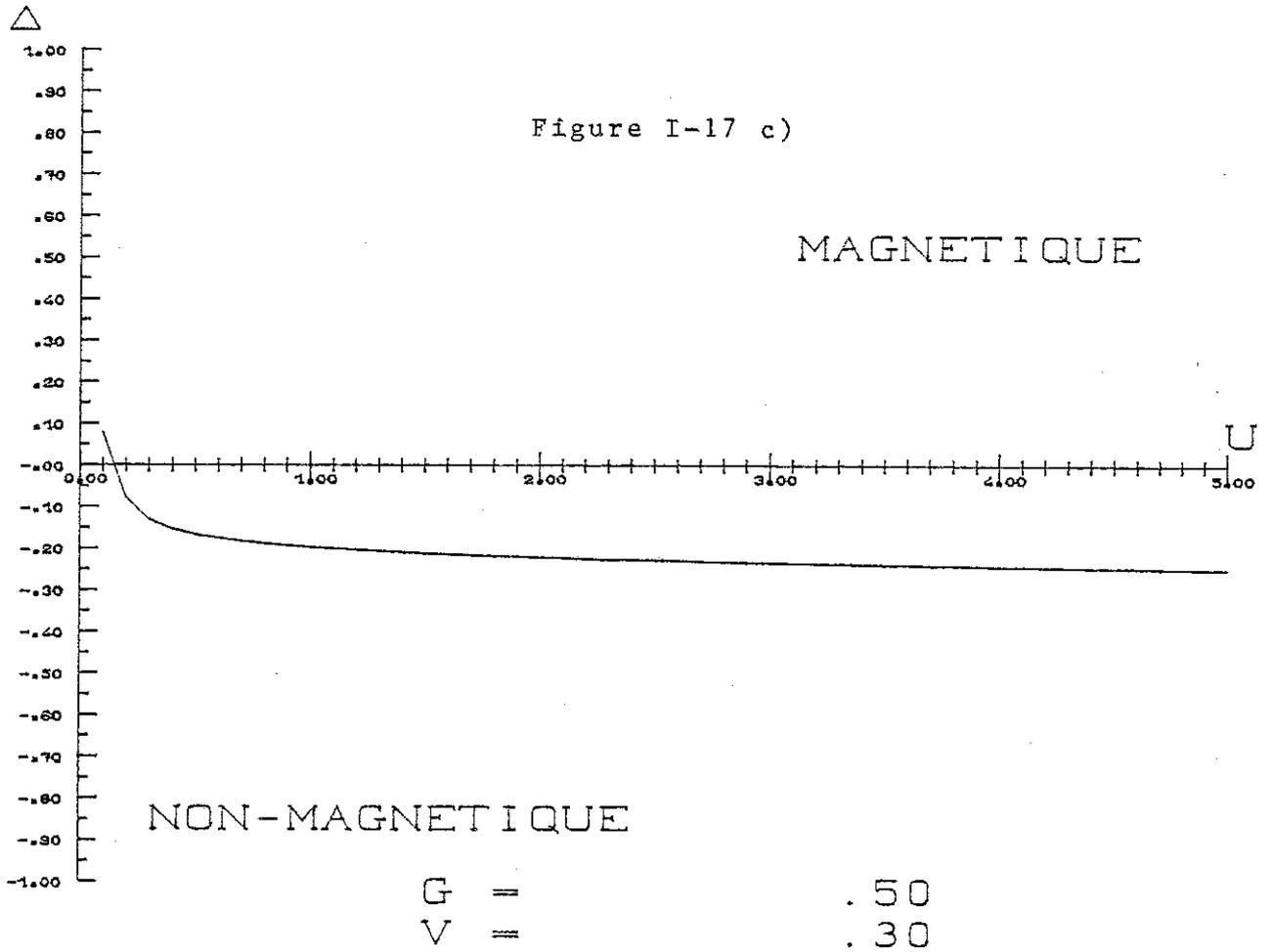


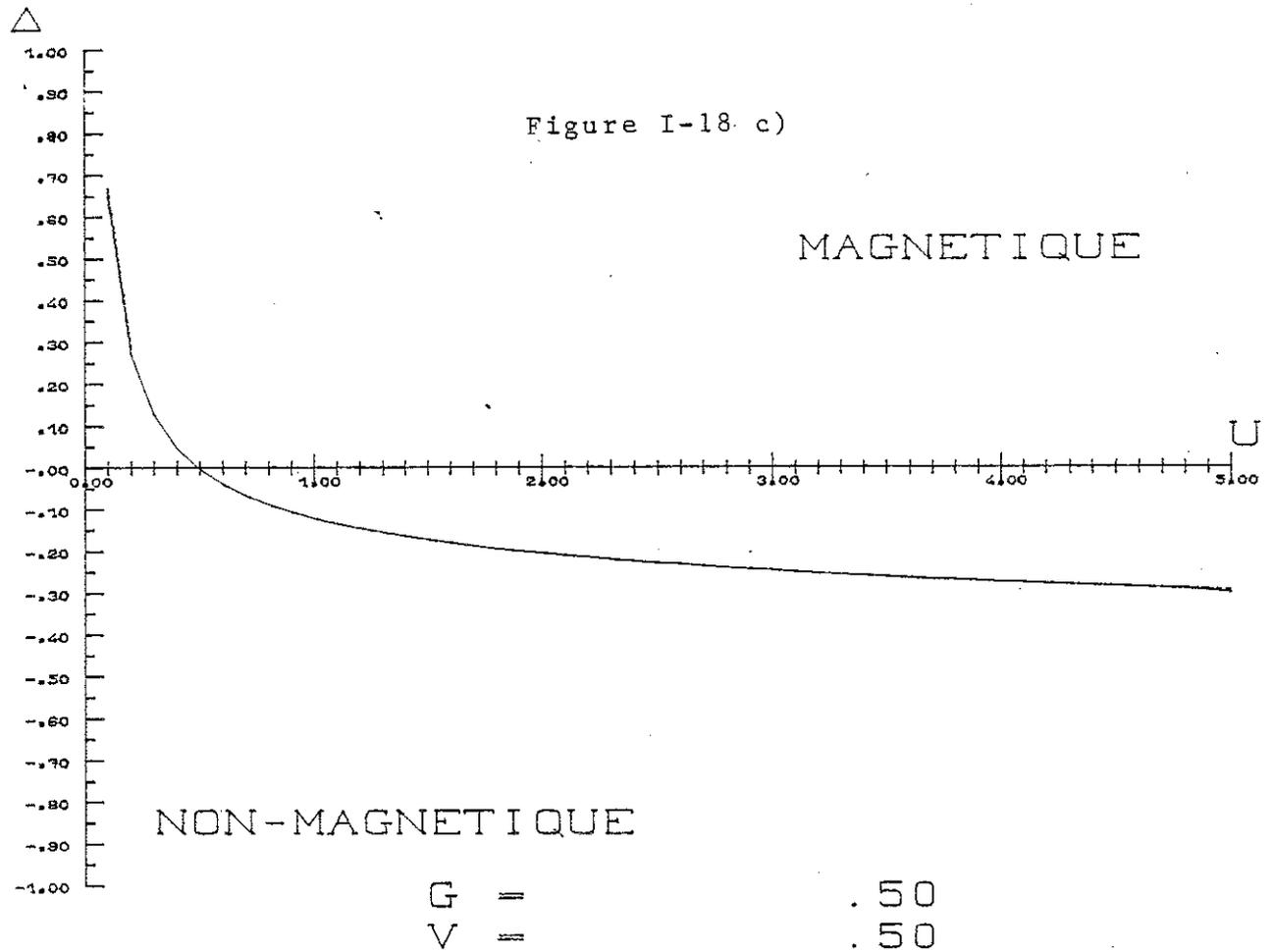
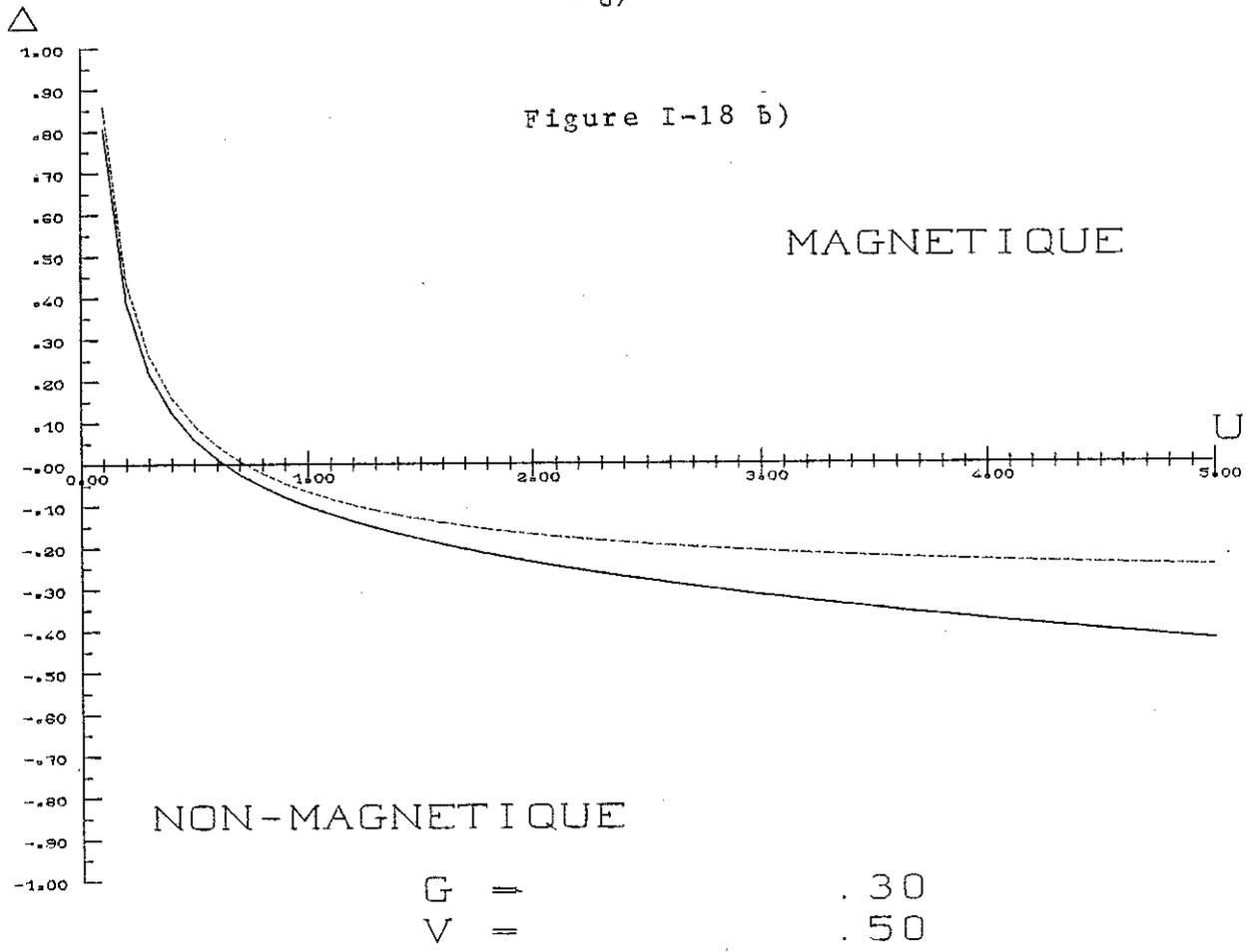
G = .30  
 V = .50  
 U = 3.50

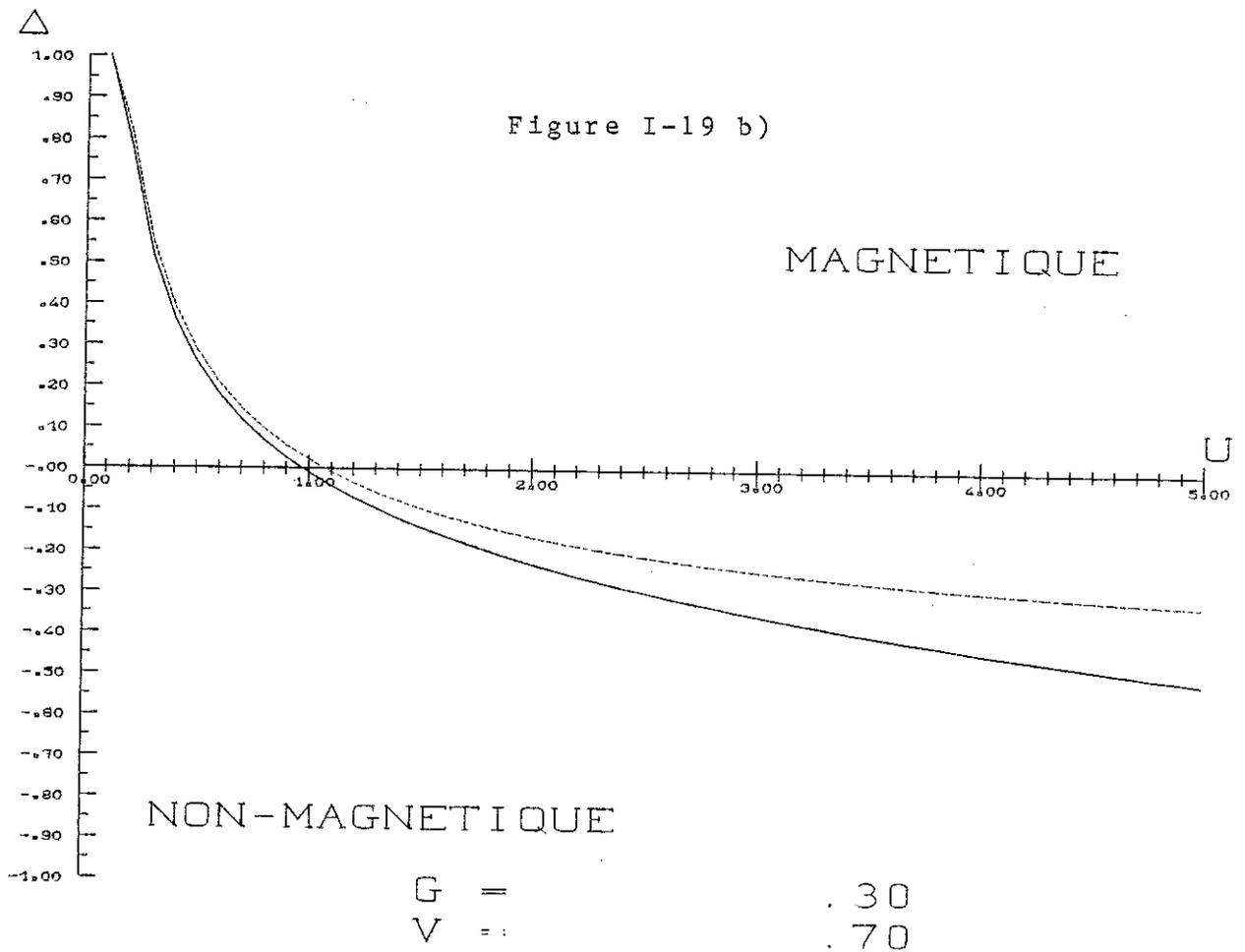
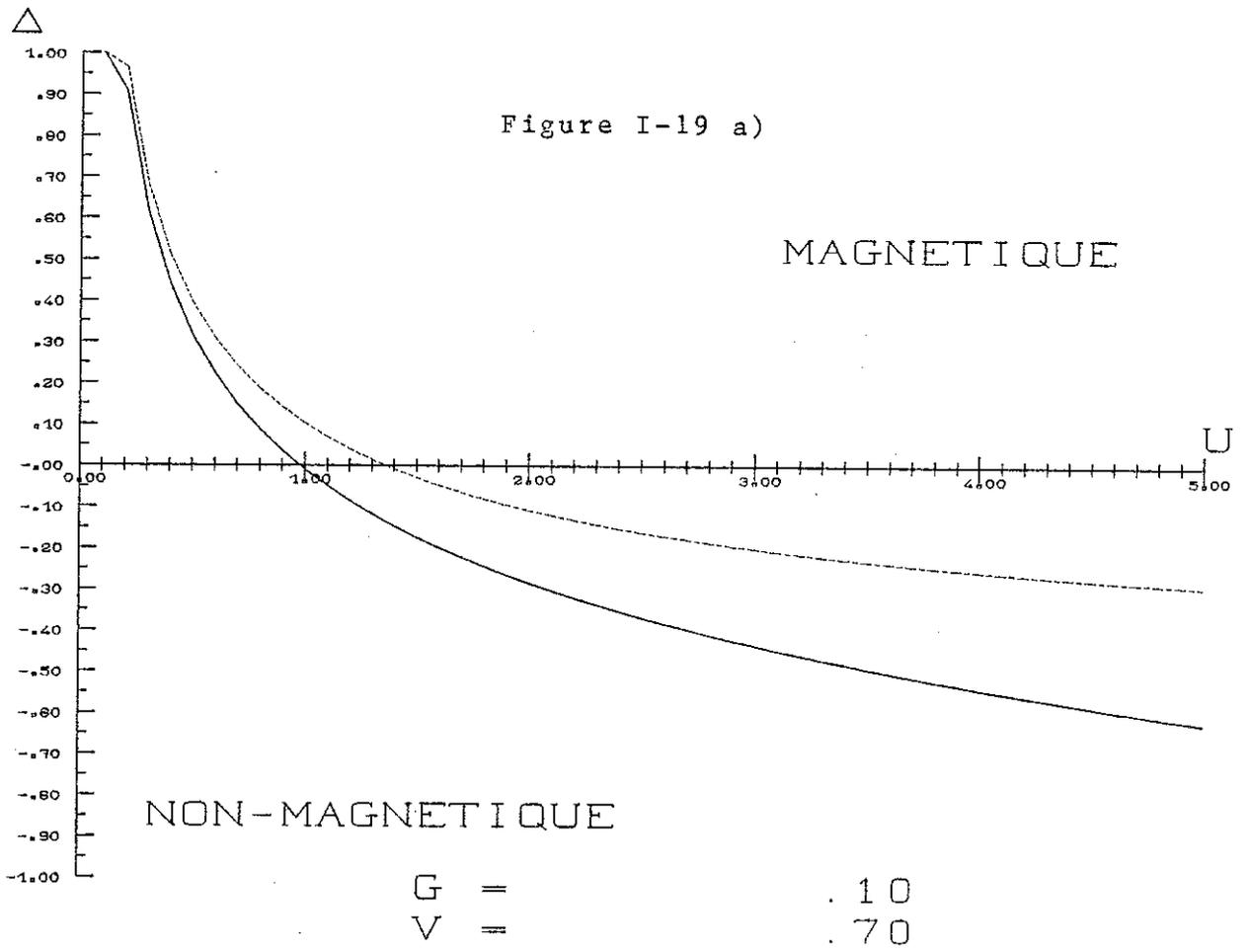
Figure I-15 d)

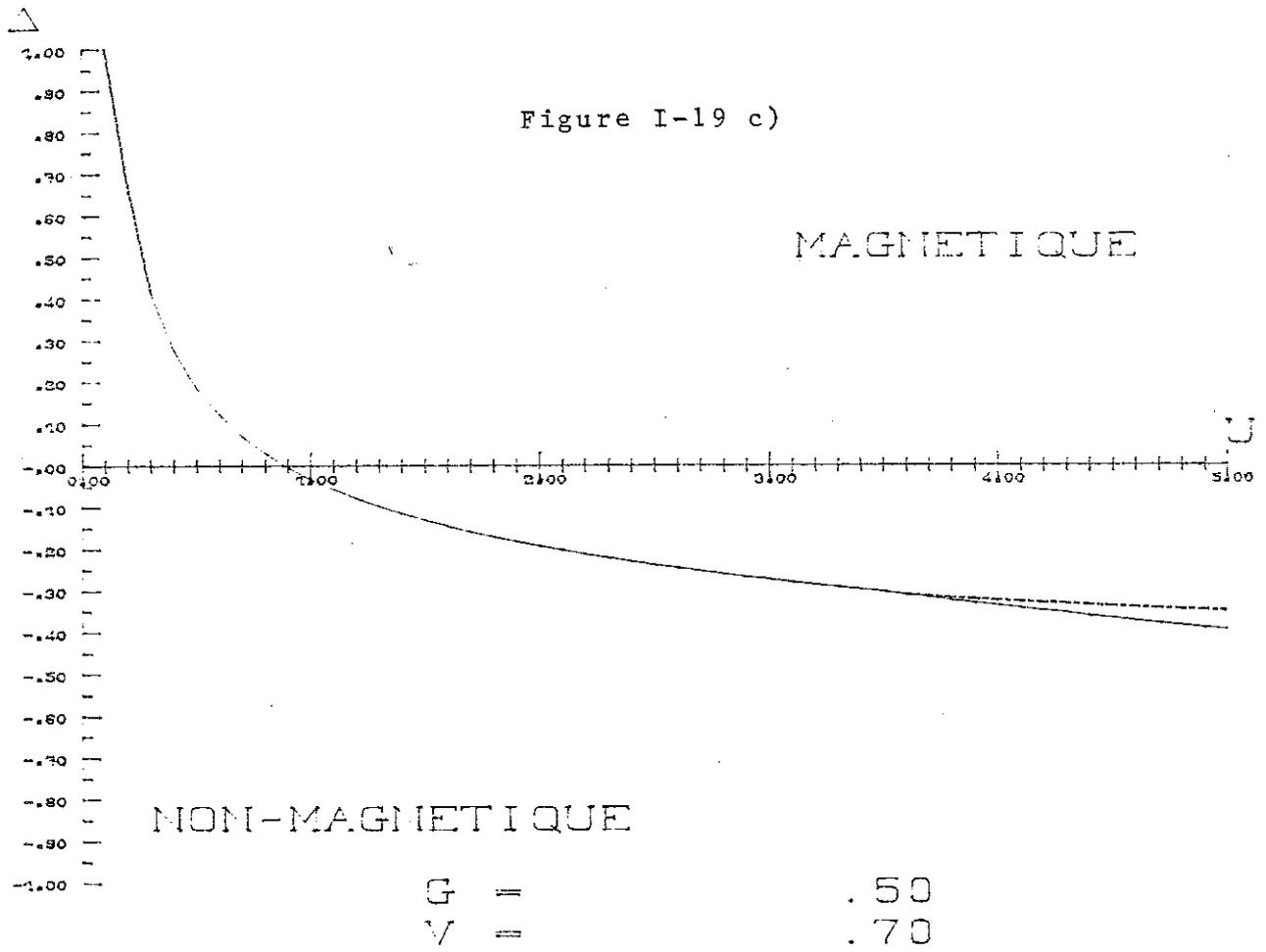












I-A Appendice.

De I-122 on obtient:

$$G_{k\sigma}(\omega) = \frac{A_{k\sigma}^1}{\omega - \omega_{k\sigma}^1} + \frac{A_{k\sigma}^2}{\omega - \omega_{k\sigma}^2} \quad \text{A-1}$$

où:

$$A_{k\sigma}^i = \lim_{\omega \rightarrow \omega_{k\sigma}^i} (\omega - \omega_{k\sigma}^i) G_{k\sigma}(\omega) \quad \text{A-2}$$

et où  $\omega_{k\sigma}^i$  est solution de l'équation suivante:

$$(\omega - t_k - G\langle n_f \rangle)(\omega - E_\sigma) - |V|^2 = 0 \quad \text{A-3}$$

c'est-à-dire:

$$\omega_{k\sigma}^i = \frac{1}{2} \{ E_\sigma + t_k + G\langle n_f \rangle + (-1)^{i+1} \sqrt{(E_\sigma - t_k - G\langle n_f \rangle)^2 + 4|V|^2} \} \quad \text{A-4}$$

De la théorie des distributions on a:

$$\delta\{F(\omega)\} = \sum \frac{1}{n |F'(\omega_n)|} \delta\{\omega - \omega_n\} \quad \text{A-5}$$

où:

$$F(\omega_n) = 0 \quad \text{A-6}$$

$$F'(\omega_n) = \left. \frac{dF(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_n} \neq 0$$

De A-4 on montre que:

$$\omega_{k\sigma}^2 \leq E_\sigma \leq \omega_{k\sigma}^1 \quad \text{A-7}$$

Combinant A-1, A-5, A-6 et A-7, on trouve que:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{k\sigma}(\omega + i0^+)\}$$

est bien donné par I-128.

CHAPITRE II

ALLIAGES  $Sm_{1-x}B_xS$



Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre un modèle qui permet de comprendre, du moins qualitativement, les résultats expérimentaux obtenus sur des alliages du type  $\text{Sm}_{1-x}\text{B}_x\text{S}$ . Avant de décrire la méthode de calcul utilisée et le modèle proposé, définissons la position du problème.

Il est bien connu que la délocalisation de l'électron  $f$  du Sm dans SmS peut être obtenue soit par application d'une pression, soit par substitution de l'anion  $\text{S}_m^{2+}$  par des ions tetra, tri et divalents<sup>1,13-17</sup>. Les alliages  $\text{Sm}_{1-x}\text{B}_x\text{S}$  ainsi obtenus (avec  $\text{B}^{4+} = \text{Th}$ ;  $\text{B}^{3+} = \text{Y, La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ;  $\text{B}^{2+} = \text{Ca, Yb, Eu}$ ) forment un ensemble de composés dont les caractéristiques sont les suivantes:

1) Ce sont tous des composés de structure cristalline du type NaCl possédant des constantes de réseaux plus petites que celle du SmS.

2) Dans tous les cas, l'ion substituant est plus petit que l'ion substitué ( $\text{Sm}^{2+}$ ).

3) Exception faite du EuS, les constantes de réseaux des composés BS purs sont plus faibles que celle du SmS sous pression, juste avant la pression critique ( $p_c \approx 6.5 \text{ kbars}$ ;  $a_{\text{SmS}} \approx 5.9 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>.

4) Les mesures effectuées sur les constantes de réseaux ont montré qu'à l'exception des cas de substitutions suivants: La, Ca, Yb et Eu, ces alliages présentent, à température ambiante et sous pression atmosphérique, des transitions du premier ordre en fonction de la concentration  $x$ .

Puisque ces alliages ont tous des mailles plus faibles que celle du SmS, on en déduit que les atomes Sm subissent une pression simulée qui, si elle est suffisamment importante, peut entraîner la délocalisation d'électrons  $f$  par abaissement de la bande de conduction (effet du champ cristallin). Il appert encore (cf. 3)) que la pression critique externe nécessaire pour induire la transition doit être réduite par effet de substitution.

En particulier, la concentration critique pour laquelle l'alliage subit une transition isolant-métal peut être définie comme étant la concentration de substituants nécessaires pour ramener cette pression critique à la pression atmosphérique. Cette concentration critique doit être d'autant plus faible que la différence des constantes de réseaux  $\Delta a = a_{SmS} - a_{BS}$  est grande.

Remarquons que tout ceci n'est valable que si l'origine de la délocalisation des électrons f peut être ramenée à des effets de pressions simulées seules (effets de taille). Or cette hypothèse n'est généralement pas en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les ions divalents Ca et Yb, bien qu'ayant des tailles favorables, n'induisent aucun changement de valence et les constantes de réseaux des alliages  $Sm_{1-x}(Ca, Yb)_xS$  suivent une simple loi de Vegard. Jayaraman et al. ont montré que le gap entre la bande de conduction et le niveau localisé f du Sm dans les alliages  $Sm_{1-x}(Yb, Ca, Eu)_xS$  augmente avec la concentration de telle sorte qu'ils subissent des transitions du premier ordre pour des pressions appliquées supérieures à la pression critique du SmS pur ( $x \approx 30\%$ ,  $p_c \approx 9\text{kbars}$  pour  $Sm_{1-x}Yb_xS$ )<sup>17</sup>. Ajoutons encore que des études systématiques sur la concentration critique en fonction de la différence de constantes de réseaux  $\Delta a$  ont montré que dans un premier temps cette concentration diminue lorsque  $\Delta a$  augmente ( $B = Ce, Pr, Nd$ ), passe par un minimum de l'ordre de 20% pour  $\Delta a \approx .3\text{\AA}$ , puis croît pour des substitutions par Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu<sup>13</sup> (cf. figure II-1). Bref, ces résultats expérimentaux montrent clairement que les mécanismes de délocalisation ne peuvent être réduits qu'à des effets de pression induite.

Les positions relatives des bandes de conduction du SmS et du BS doivent certainement jouer un rôle important dans le processus de délocalisation. A titre d'exemple, la densité d'états d'un alliage  $Sm_{1-x}B_xS$  est, si la bande d du SmS est plus élevée que celle du BS, plus étendue que celle du SmS pur. Ceci se traduit par une réduction du gap entre le niveau localisé et la bande de conduction de l'alliage; réduction qui, même en l'absence de tout effet de taille ( $\Delta a = 0$ ), est favorable à la déloca-

lisation des électrons f. Ce mécanisme de transfert d'électrons devrait être particulièrement important dans le cas d'alliages obtenus par substitution trivalente. En effet, le potentiel attractif dans lequel se déplacent les électrons de conduction est plus important dans les composés trivalents que dans les composés divalents.

Cette réduction du gap est probablement à l'origine de la différence de comportement des alliages  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$  et  $\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$ <sup>17</sup>. Le premier subit une transition du premier ordre à une concentration de 15% de Nd alors qu'aucun changement de valence du Sm ne se produit dans le second. Notons ici que les constantes de réseaux des composés  $\text{Nd}^{3+}\text{S}$  et  $\text{Yb}^{2+}\text{S}$  purs sont presque identiques.

Le transfert d'électrons, quelqu'en soit l'origine, a pour conséquence la renormalisation des positions du niveau localisé et des états itinérants et ce de deux manières distinctes: 1) par l'intermédiaire du champ cristallin (l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  étant plus petit que le  $\text{Sm}^{2+}$ ) et, 2) par le biais de l'interaction de répulsion  $U_{df}$  entre électrons localisés et électrons de conduction. Ces déplacements de niveaux d'énergie sont tels qu'ils s'opposent à tout transfert additionnel d'électrons; ceci ne fait que traduire la self-consistance du système électronique.

Position relative des bandes d et constantes de réseaux des matériaux SmS et BS purs, effet de champ cristallin, interaction de répulsion d-f, voilà les ingrédients essentiels qu'un modèle théorique doit contenir s'il veut prétendre décrire, à tout le moins qualitativement, les résultats expérimentaux. Nous traitons dans ce chapitre un tel modèle dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (CPA)<sup>18</sup> et présentons quelques résultats numériques obtenus pour deux types d'interactions de répulsion d-f: interaction intra-atomique (modèle de Falicov-Kimball<sup>4</sup>) et inter-atomique (modèle d'Avignon-Ghatak<sup>19</sup>). Nous mettons plus particulièrement en évidence les rôles joués par les effets de taille et par les effets de désordre associés aux substitutions des cations  $\text{Sm}^{2+}$  par des ions B<sup>(2+,3+)</sup>.

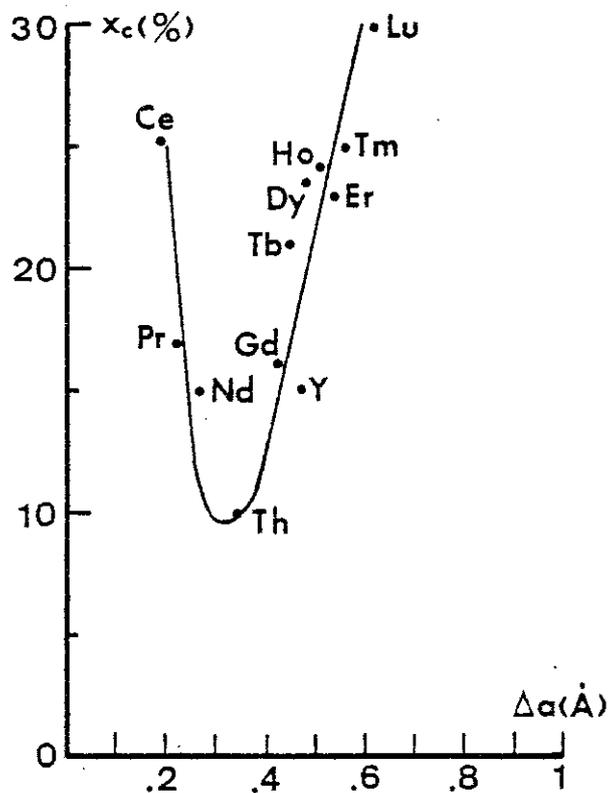


Figure II-1

II-1 Modèle.

II-1 a) Aspect\_général.

Le modèle utilisé est basé sur les hypothèses suivantes.

1) Les composés SmS et BS ont des bandes de mêmes propriétés analytiques et de mêmes largeurs. 2) Seul le SmS possède des états localisés f. Nous utilisons la simplification déjà discutée dans l'Introduction que, à un état f occupé, correspond la configuration  $f^6$  du  $\text{Sm}^{2+}$  et, à un état f vide, la configuration trivalente  $f^5$ .

3) L'interaction de répulsion  $U_{ff}$  entre électrons f sur un même site est supposée telle qu'aucun site de Sm n'est doublement occupé. Cela signifie en particulier que les électrons f sont décrits par des états non-dégénérés et donc que les solutions envisagées ici sont, du moins en ce qui concerne ces électrons, magnétiques. 4) Par contre, nous ignorons dans le modèle tout couplage magnétique entre électrons localisés et électrons itinérants. Il n'y a donc pas de polarisation des électrons de conduction et les bandes d de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont par conséquent dégénérées. Le modèle considéré est donc un modèle "sans spin".

La question à savoir si le sous-système {SmS} de l'alliage doit être interprété comme un mélange dynamique de  $Sm^{2+}$  et de  $Sm^{3+}$  ou encore comme un système homogène de sites équivalents ayant tous la même valence (valence moyenne) n'a pas reçu de réponse satisfaisante ni sur le plan théorique ni, du moins à ce jour, sur le plan expérimental.<sup>20</sup> Face à ce dilemme nous avons choisi, et ce principalement à cause de sa simplicité, l'image homogène. Le système  $Sm_{1-x}B_xS$  se voit donc réduit à un alliage binaire; tous les sites de samarium sont, en moyenne, également peuplés d'électrons f ( $n_f^{Sm}$ ). L'Hamiltonien d'un tel système dépend de la concentration; son expression est donnée par:

$$H(x) = \sum_{i \neq j} |i_d\rangle t_{ij}^d \langle j_d| + \sum_i \{ |i_f\rangle \xi_f^i \langle i_f| + |i_d\rangle \xi_d^i \langle i_d| \} + H_{cris} + H_{d-f} \quad \text{II-1}$$

où  $|i_d\rangle$  et  $|i_f\rangle$  réfèrent aux orbitales atomiques d et f d'énergies  $\xi_d^i$  et  $\xi_f^i$  associées au site i. Le premier terme de II-1 est le terme de bande (bande d). Il est supposé indépendant de la concentration de telle sorte que le transfert de l'électron du site i au site j est décrit de la même façon quelque soit la nature des atomes occupant ces sites (Sm ou B). Notons ici que c'est uniquement pour des raisons de symétrie que nous avons ajouté un niveau f à l'atome B ( $\xi_f^B$ ). A la fin du traitement mathématique, nous laisserons tendre  $\xi_f^B$  vers l'infini de telle sorte que ce niveau soit toujours supérieur au niveau de Fermi et donc vide. En conséquence, il ne jouera aucun rôle sur la stabilité du système électronique.

Cette procédure est purement artificielle; elle permet tout simplement d'appliquer sans modification les développements mathématiques propres au traitement CPA pour des systèmes à deux bandes.

II-1 b) Champ cristallin.

La troisième contribution à  $H(x)$  est celle du champ cristallin. Il dépend de l'extension spatiale des orbitales atomiques. Dans les monochalcogénures de terres-rares, l'origine de la bande de conduction est principalement l'hybridation des orbitales 5d-6s. Cependant, comme nous l'avons vu dans l'Introduction, les états en bas de bande ont essentiellement le caractère d; nous supposerons qu'il en est de même de la bande de conduction de l'alliage. Le terme  $H_{\text{cris}}$  représente de façon approchée les effets de taille sur cette bande; effets dont l'origine est la dépendance du champ cristallin sur le volume. Nous admettrons ici que ce champ dépend linéairement de la constante de réseau. Cette hypothèse est largement étayée par les résultats de la figure II-2 montrant le comportement de celui-ci pour différents composés. Par conséquent, nous posons:

$$H_{\text{cris}} = \sum_i |i_d\rangle C_i(x) \langle i_d| \quad \text{II-2}$$

où:

$$C_i(x) = C(a_i) + \lambda\{a(x) - a_i\} \quad \text{II-3}$$

$a_i$  est la constante de réseau du matériau (i)S pur ( $\text{BS}$  ou  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$ ) et  $a(x)$  est la valeur moyenne de la constante de réseau de l'alliage à la concentration  $x$ .  $C(a_i)$  est la valeur du champ cristallin dans le composé (i)S. Dans tout ce qui suit, on suppose que cette partie de  $C_i(x)$  est déjà incluse dans la définition des orbitales atomiques  $\xi_d^B$  et  $\xi_d^{\text{Sm}}$ .  $\lambda$  est un paramètre indépendant de la concentration et l'expression de  $a(x)$  est donnée par une simple loi de Vegard:

$$a(x) = (1 - x)\{(1 - n_f^{\text{Sm}})a_{\text{Sm}3+\text{S}} + n_f^{\text{Sm}}a_{\text{Sm}2+\text{S}}\} + xa_{\text{BS}} \quad \text{II-4}$$

où  $a_{\text{Sm}3+\text{S}}$ ,  $a_{\text{Sm}2+\text{S}}$  et  $a_{\text{BS}}$  sont respectivement les constantes de

réseaux des matériaux  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$ ,  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$  et BS purs. La quantité  $n_f^{\text{Sm}}$  représente la valeur moyenne du nombre d'électrons f par site de samarium.

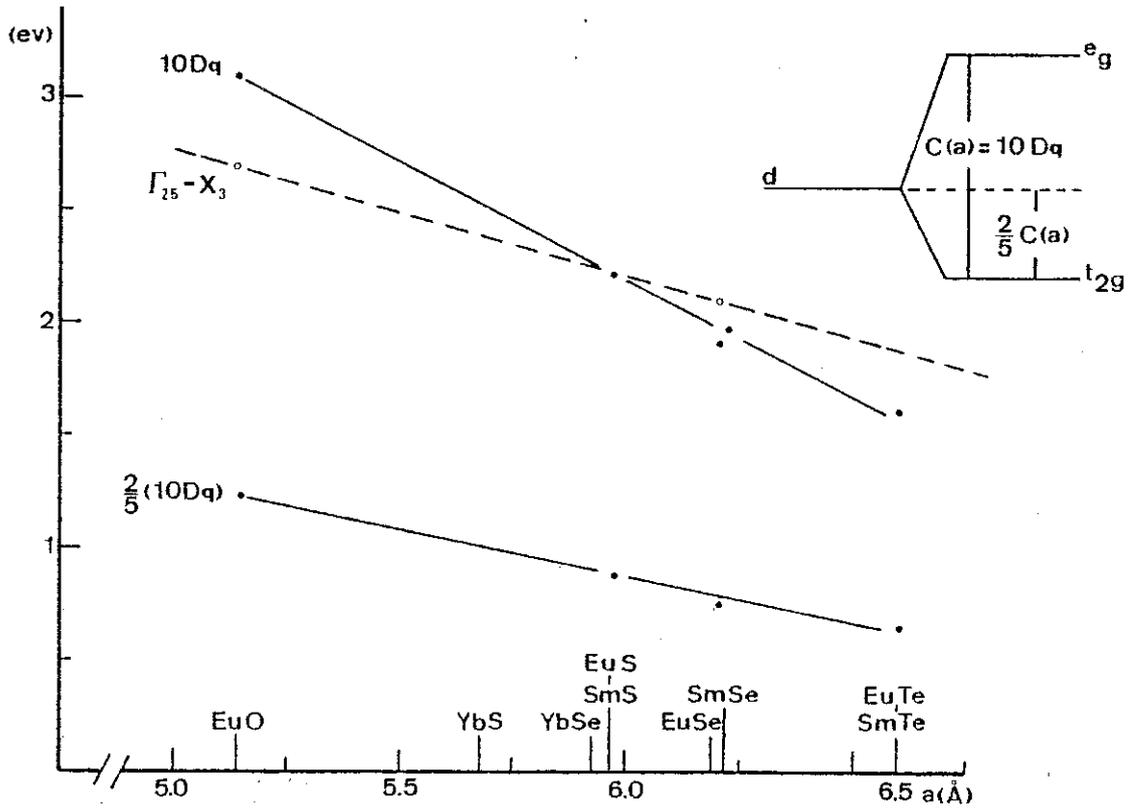


Figure II-2

II-1 c) Interaction de répulsion d-f.

Finalement, le dernier terme de II-1 représente l'interaction de répulsion entre électrons localisés et itinérants. Selon le modèle d'interaction choisi, on a :

$$H_{d-f} = \sum_{ij} G_{ij} n_f^i n_d^j \quad \text{II-5}$$

$$G_{ij} = \begin{cases} U_{df}^F \delta_{ij} & \text{modèle de Falicov}^4 \\ U_{df}^{AG}/N & \text{modèle d'Avignon-Ghatak}^{19} \end{cases}$$

$n_d^i$  et  $n_f^i$  sont respectivement les nombres d'occupation des bandes f et d sur le site i et N est le nombre total de sites du système. Dans les deux cas, les paramètres d'interaction sont supposés indépendants de la concentration. Dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock, le modèle de Falicov donne, conformément à la notation utilisée en II-1:

$$H_{d-f}^F = U_{df}^F \sum_i \{ |i_d\rangle n_f^i \langle i_d| + |i_f\rangle n_d^i \langle i_f| \} \quad \text{II-6}$$

où  $n_f^i$  et  $n_d^i$  ( $= \langle n_f^i \rangle$  et  $\langle n_d^i \rangle$ ) sont les valeurs moyennes des nombres d'occupation par site de Sm ou de B selon que i est un site Sm ou B. Au même niveau d'approximation, le modèle d'Avignon-Ghatak donne:

$$H_{d-f}^{AG} = U_{df}^{AG} \sum_i \{ |i_d\rangle n_f \langle i_d| + |i_f\rangle n_d \langle i_f| \} \quad \text{II-7}$$

où  $n_d$  et  $n_f$  sont les nombres moyens d'occupation des bandes d et f par site de l'alliage. Ils sont reliés à  $n_d^{Sm,B}$  et  $n_f^{Sm,B}$  par les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} n_d &= (1-x)n_d^{Sm} + xn_d^B \\ n_f &= (1-x)n_f^{Sm} + xn_f^B \end{aligned} \quad \text{II-8}$$

#### II-1 d) Hamiltonien effectif.

Compte tenu de II-3, II-6 et II-7, l'Hamiltonien II-1 se réduit à:

$$H(x) = \sum_{i=j} |i_d\rangle t_{ij} \langle j_d| + \sum_i \{ |i_d\rangle \epsilon_d^i \langle i_d| + |i_f\rangle \epsilon_f^i \langle i_f| \} \quad \text{II-9}$$

où:

$$\begin{aligned} \epsilon_d^{Sm}(x) &= \xi_d^{Sm} - \lambda \{ a(x) - a_{Sm^2+S} \} + U_{df}^{AG} n_f \quad (\text{ou} + U_{df}^F n_f^{Sm}) \\ \epsilon_d^B(x) &= \xi_d^B - \lambda \{ a(x) - a_{BS} \} + U_{df}^{AG} n_f \quad (\text{ou} + U_{df}^F n_f^B) \\ \epsilon_f^{Sm}(x) &= \xi_f^{Sm} + U_{df}^{AG} n_d \quad (\text{ou} + U_{df}^F n_d^{Sm}) \\ \epsilon_f^B(x) &= \xi_f^B + U_{df}^{AG} n_d \quad (\text{ou} + U_{df}^F n_d^B) \end{aligned} \quad \text{II-10}$$

On peut décrire immédiatement les différences de propriétés de l'Hamiltonien effectif II-9 selon qu'on utilise comme modèle d'interaction de répulsion le modèle de Falicov ou le modèle d'Avignon-Ghatak. Dans ce but, explicitons à l'aide de II-4 et de II-8 les différents niveaux atomiques II-9. On obtient:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_d^{Sm} &= \xi_d^{Sm} + U_{df}^F n_f^{Sm} - \lambda \{ (1-x)(1-n_f^{Sm})(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) + x(a_{BS} - a_{Sm2+S}) \} \\
 \epsilon_d^B &= \xi_d^B + U_{df}^F n_f^B - \lambda(1-x) \{ (1-n_f^{Sm})(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) - (a_{BS} - a_{Sm2+S}) \} \\
 \epsilon_f^{Sm} &= \xi_f^{Sm} + U_{df}^F n_d^{Sm} \\
 \epsilon_f^B &= \xi_f^B + U_{df}^F n_d^B
 \end{aligned}
 \tag{II-11}$$

pour le modèle de Falicov et:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_d^{Sm} &= \xi_d^{Sm} + U_{df}^{AG} n_f^{Sm} - \lambda \{ (1-x)(1-n_f^{Sm})(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) + x(\tilde{a}_{BS}^+ - a_{Sm2+S}) \} \\
 \epsilon_d^B &= \xi_d^B + U_{df}^{AG} n_f^B - \lambda(1-x) \{ (1-n_f^{Sm})(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) - (\tilde{a}_{BS}^- - a_{Sm2+S}) \} \\
 \epsilon_f^{Sm} &= \xi_f^{Sm} + U_{df}^{AG} n_d^{Sm} + U_{df}^{AG} x(n_d^B - n_d^{Sm}) \\
 \epsilon_f^B &= \xi_f^B + U_{df}^{AG} n_d^B + U_{df}^{AG} (1-x)(n_d^{Sm} - n_d^B)
 \end{aligned}
 \tag{II-12}$$

pour le modèle d'Avignon-Ghatak. Les quantités  $\tilde{a}_{BS}^\pm$  apparaissant dans II-12 sont définies par:

$$\tilde{a}_{BS}^\pm = a_{BS} - \frac{U_{df}^{AG} (n_f^{Sm} \pm n_f^B)}{|\lambda|}
 \tag{II-13}$$

Rappelons qu'à la fin des développements mathématiques, nous poserons  $\xi_f^B \rightarrow \infty$  de telle sorte que  $n_f^B = 0$ . Pour fin de discussion, admettons ici que cette procédure est déjà effectuée. Dans ces conditions,  $\tilde{a}_{BS}^+ = \tilde{a}_{BS}^- = \tilde{a}_{BS}$ . Dans la limite de l'alliage dilué ( $x \rightarrow 0$ ;  $n_d^{Sm} = 0$ ), les deux ensembles d'équations II-11 et II-12 sont identiques à condition bien sûr de remplacer dans le premier la constante de réseau  $a_{BS}$  par  $\tilde{a}_{BS}$  (cf. II-13). Il est important de noter cependant qu'une constante  $a_{BS}$  originalement défavorable (ie.  $a_{BS} > a_{Sm2+S}$ ; pression simulée négative) à la délocalisation des électrons f peut le devenir si le paramètre d'interaction  $U_{df}^{AG}$  est suffisamment important ( $U_{df}^{AG}$  tel que  $\tilde{a}_{BS} < a_{Sm2+S}$ ).

La situation est totalement différente dans l'autre limite ( $x \rightarrow 1$ ). Dans le cas du modèle d'Avignon-Ghatak, le déplacement du niveau localisé  $f$  du Sm dépend uniquement de la contribution du BS au nombre total d'électrons et en aucune façon de  $a_{BS}$ . Par contre, cette constante de réseau joue un rôle important dans le second modèle: le déplacement de  $\epsilon_f^{Sm}(x \rightarrow 1)$  dépend, par l'intermédiaire de  $n_d^{Sm}$ , de la densité d'états partielle de la bande  $d$  du Sm elle même fonction de  $a_{BS}$  (voir l'expression de  $\epsilon_d^{Sm}(x)$  donnée par II-11). Bref, dans un cas (modèle de Falicov) les effets de taille s'ajoutent aux effets purement électroniques (position relative des bandes  $d$  des composés SmS et BS purs) alors que dans l'autre, ils sont complètement absents. Par conséquent, l'origine de la stabilité du système électronique dans la limite  $x \rightarrow 1$  diffère notablement selon le modèle d'interaction choisi. Nous reviendrons sur ces questions ultérieurement.

## II-2 Approximation du potentiel cohérent.

Traisons maintenant l'Hamiltonien réduit II-9 dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent. Afin de simplifier l'écriture, nous omettrons désormais de spécifier entre parenthèses la dépendance sur la concentration des différentes quantités. La généralisation de la méthode CPA à un système de deux bandes ne présente aucune difficulté; il suffit d'utiliser une notation matricielle<sup>18</sup>. Introduisons les définitions suivantes:

$$\epsilon^i = \begin{bmatrix} \epsilon_d^i & 0 \\ 0 & \epsilon_f^i \end{bmatrix} ; \quad \begin{aligned} |i\rangle &= \{ |i_d\rangle, |i_f\rangle \} \\ |k\rangle &= \{ |k_d\rangle, |k_f\rangle \} \end{aligned} \quad \text{II-14}$$

où  $|k\rangle$  et  $|i\rangle$  sont reliés par la transformation de Wannier. Dans l'espace réciproque, l'Hamiltonien II-9 s'écrit:

$$H = \sum_k |k\rangle K \epsilon_k \langle k| + \sum_i |i\rangle \epsilon^i \langle i| \quad \text{II-15}$$

où:

$$K = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{II-16}$$

et  $\varepsilon_k$  est la transformée de Fourier de l'intégrale de transfert  $t_{ij}$ :

$$\varepsilon_k = \sum_{j \neq 0} t_{0j} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \quad \text{II-17}$$

La méthode CPA consiste à remplacer l'alliage par un cristal effectif possédant toutes les propriétés de symétrie d'un cristal réel. Cependant, le choix de ce cristal effectif n'est pas unique. Il est fixé par le critère suivant: si un quelconque disperseur du milieu effectif est remplacé par un atome Sm ou B, cela ne doit pas produire, en moyenne, de dispersion supplémentaire de l'onde effective de dispersion incidente sur ce site. En d'autres mots, le milieu effectif doit être tel que la valeur moyenne prise sur toutes les configurations de la matrice de dispersion  $T$  d'un site donné s'annule ( $\langle T \rangle_{\text{conf.}} = 0$ ). Les corrélations entre deux sites, quelque puisse en être l'origine, sont négligées et le CPA est par conséquent une approximation à un site. L'Hamiltonien CPA associé au milieu effectif dépend de l'énergie. Son expression est:

$$H(z) = H_0 + \sum_i |i\rangle \Sigma(z) \langle i| \quad \text{II-18}$$

où  $H_0$  est le terme de bande de II-15. La matrice de self-énergie  $\Sigma(z)$  est ici une inconnue qui doit être déterminée du critère CPA  $\langle T \rangle = 0$ . C'est une matrice diagonale que nous notons:

$$\Sigma(z) = \begin{bmatrix} \Sigma_{dd}(z) & 0 \\ 0 & \Sigma_{ff}(z) \end{bmatrix} \quad \text{II-19}$$

$H(z)$  est un Hamiltonien à un corps et en conséquence, les propriétés électroniques du système peuvent être obtenues de la valeur moyenne sur toutes les configurations de la fonction de Green à une particule  $G(z)$ :

$$G(z) = \{z - H(z)\}^{-1} \quad \text{II-20}$$

De II-18 on obtient:

$$G(\mathbf{k}, z) = \langle \mathbf{k} | G(z) | \mathbf{k} \rangle = \{I - G_0(\mathbf{k}, z) \Sigma(z)\}^{-1} G_0(\mathbf{k}, z) \quad \text{II-21}$$

où  $G(k, z)$  est la composante  $k$  de la fonction de Green  $G(z)$  en représentation de Bloch.  $I$  est la matrice identité (2X2) et  $G_0(k, z)$ , la composante  $k$  de la fonction de Green du système non-perturbé:

$$G_0(k, z) = \langle k | \{z - H_0\}^{-1} | k \rangle = \begin{bmatrix} z - \epsilon_k & 0 \\ 0 & z \end{bmatrix}^{-1} \quad \text{II-22}$$

Combinant II-19, II-21 et II-22, on obtient les éléments de la matrice  $G(k, z)$  sous forme explicite:

$$G(k, z) = \begin{bmatrix} G_{dd}(k, z) & 0 \\ 0 & G_{ff}(k, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z - \epsilon_k - \Sigma_{dd}(z) & 0 \\ 0 & z - \Sigma_{ff}(z) \end{bmatrix}^{-1} \quad \text{II-23}$$

Introduisons la matrice auxiliaire  $F(z)$  définie ainsi:

$$\begin{aligned} F(z) &= \frac{1}{N} \text{Tr} \{G(k, z)\} = \langle i=0 | G(z) | i=0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{d0}(\omega) G(\omega, z) d\omega \end{aligned} \quad \text{II-24}$$

$\rho_{d0}(\omega)$  est la densité d'états non-perturbée de la bande  $d$ :

$$\rho_{d0}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - \epsilon_k) \quad \text{II-25}$$

$F(z)$  est une matrice diagonale dont les éléments sont (cf. II-23 et II-24):

$$\begin{aligned} F_{dd}(z) &= F_{dd}^0 \{z - \Sigma_{dd}(z)\} \\ F_{ff}(z) &= \{z - \Sigma_{ff}(z)\}^{-1} \end{aligned} \quad \text{II-26}$$

où:

$$F_{dd}^0(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{d0}(\omega)}{z - \omega} d\omega \quad \text{II-27}$$

Afin d'expliciter la relation entre  $\Sigma(z)$  et  $F(z)$ , choisissons comme modèle de bande non-perturbée, une bande semi-elliptique. On a:

$$\rho_{d0}(\omega) = \frac{2}{\pi W^2} \sqrt{(W^2 - \omega^2)} \quad |\omega| \leq W \quad \text{II-28}$$

où  $W$  est la demi-largeur de bande. De II-27 on obtient:

$$F_{dd}^{\circ}(z) = \frac{2}{W^2} \{z - \sqrt{z^2 - W^2}\} \quad \text{II-29}$$

et donc, de II-26:

$$F_{dd}(z) = \frac{2}{W^2} \{z - \Sigma_{dd}(z) - \sqrt{(z - \Sigma_{dd}(z))^2 - W^2}\} \quad \text{II-30}$$

expression qui inversée donne:

$$\Sigma_{dd}(z) = z - \frac{1}{F_{dd}(z)} - \frac{W^2}{4} F_{dd}(z) \quad \text{II-31}$$

Regroupant II-26 et II-31, on obtient la relation recherchée:

$$\Sigma(z) = zI - F^{-1}(z) - \frac{W^2}{4} F_{dd}(z)K \quad \text{II-32}$$

où  $I$  et  $K$  ont été définis plus haut. La condition CPA de self-consistance du cristal effectif imposée sur la valeur moyenne de la matrice de dispersion (ie.  $\langle T \rangle = 0$ ) s'écrit<sup>13</sup>:

$$\{\varepsilon - \Sigma(z)\} = \{\varepsilon^{Sm} - \Sigma(z)\}F(z)\{\varepsilon^B - \Sigma(z)\} \quad \text{II-33}$$

où:

$$\varepsilon = (1 - x)\varepsilon^{Sm} + x\varepsilon^B \quad \text{II-34}$$

L'équation CPA II-33 et la relation II-32 permettent d'éliminer la self-énergie  $\Sigma(z)$ . On obtient donc une équation unique pour la matrice auxiliaire  $F(z)$ . Plus explicitement, ses éléments sont donnés par:

$$F_{ff}(z) = \frac{1 - x}{z - \varepsilon_f^{Sm}} + \frac{x}{z - \varepsilon_f^B} \quad \text{II-35}$$

$$F_{dd}^3(z) + \frac{8\Psi}{W}F_{dd}^2(z) + \frac{16}{W^2}\{\Psi^2 - \Gamma^2 + 1/4\}F_{dd}(z) + \frac{16}{W^3}\{\Psi + \Gamma(2x - 1)\} = 0$$

où les paramètres sans dimension  $\Psi$  et  $\Gamma$  sont définis par:

$$\Gamma = \frac{1}{2W}(\varepsilon_d^{Sm} - \varepsilon_d^B)$$

$$\Psi = \frac{1}{2W}(\varepsilon_d^{Sm} + \varepsilon_d^B) - \frac{z}{W} \quad \text{II-36}$$

### II-3 Densités d'états.

La matrice des densités d'états  $\rho(z)$  se déduit directement de la définition de  $F(z)$  (cf. II-24):

$$\rho(z) = \frac{-N}{\pi} \text{Im}\{F(z+0^+)\} \quad \text{II-37}$$

où  $N$  est une matrice diagonale dont les éléments sont les nombres d'électrons que peuvent contenir les bandes  $d$  et  $f$  ( $N_{dd} = 2$ ;  $N_{ff} = 1$ ). Par conséquent, les propriétés électroniques du système dépendent de la seule fonction  $F(z)$ . De II-35 on montre que la densité d'états  $\rho_f(z)$  de la bande  $f$  de l'alliage s'exprime simplement comme somme pondérée des densités d'états des bandes  $f$  des composés  $SmS$  et  $BS$  purs:

$$\rho_f(z) = (1-x)\delta(z - \varepsilon_f^{Sm}) + x\delta(z - \varepsilon_f^B) \quad \text{II-38}$$

alors que  $\rho_d(z)$  s'obtient de la solution de l'équation du troisième ordre en  $F_{dd}(z)$ . Lorsque celle-ci a des racines complexes conjuguées, seule celle qui appartient au demi-plan inférieur du plan complexe est à retenir (la densité  $\rho_d(z)$  est nécessairement définie positive). A cette équation du troisième ordre est associée une équation quartique en  $\Psi$  dont les solutions permettent d'obtenir à l'aide de II-36 les positions des bords de bandes:

$$\begin{aligned} \Psi^4 + \frac{(2x-1)}{4\Gamma}\Psi^3 + \left\{ \left[ \frac{1/4 - \Gamma^2}{\Gamma} \right]^2 - \frac{3}{4} \left[ \frac{1/4 + 2\Gamma^2}{\Gamma} \right]^2 \right\} \Psi^2 - \frac{9(2x-1)}{8} \left\{ \frac{1/4 + 2\Gamma^2}{\Gamma} \right\} \Psi \\ - \left\{ \Gamma \left[ \frac{1/4 - \Gamma^2}{\Gamma} \right]^3 + \frac{27}{64}(2x-1)^2 \right\} = 0 \quad \text{II-39} \end{aligned}$$

pour  $\Gamma \neq 0$ . Pour  $\Gamma = 0$ , la solution est triviale:  $\Gamma = \pm 1$ . Lorsque  $x = 0, 1$ , II-39 se factorise pour donner:

$$(\Psi - 1 \mp \Gamma)(\Psi + 1 \mp \Gamma)(\Psi \pm \left\{ \frac{1/4 + 2\Gamma^2}{2\Gamma} \right\})^2 = 0 \quad \text{II-40}$$

où le signe supérieur réfère au cas  $x = 1$ . II-39 détermine le régime de bande à savoir bande unique ou bande double. Il est carac-

térisé par deux paramètres  $x$  et  $\Gamma$ . En particulier on montre de II-40 que lorsque  $x = 0$  ou  $1$ , à  $|\Gamma| \leq 1/4$  correspond un régime de bande simple et à  $|\Gamma| > 1/4$ , un régime de bande double. Dans le cas du modèle d'interaction d'Avignon-Ghatak,  $\Gamma$  ne dépend ni de la concentration  $x$  ni de  $n_f$  (cf. II-10 et II-36) et le régime de bande est indépendant de la délocalisation des électrons  $f$ . En fait il est fixé uniquement par la position relative des bandes  $d$  des composés  $SmS$  et  $BS$  purs et par la différence de leurs constantes de réseaux. Par contre les positions des bords de bandes, elles, en dépendent de par la définition de  $\Psi$  (cf. II-36).

#### II-4 Densités d'états partielles.

Remplaçons un site quelconque du cristal effectif par un site de  $Sm$  ou de  $B$ . L'Hamiltonien pour ce nouveau système s'écrit (cf. II-18):

$$\tilde{H}_{Sm,B}(z) = H(z) + |i=0\rangle\{\epsilon^{Sm,B} - \Sigma(z)\}\langle i=0| \quad \text{II-41}$$

Comme nous l'avons déjà indiqué, le CPA est une approximation à un site et le choix d'un site particulier  $i$  (ici  $i=0$ ) n'a aucune espèce d'importance. La matrice restreinte  $F^{Sm,B}(z)$  associée à  $\tilde{H}_{Sm,B}(z)$  est définie comme en II-24:

$$\begin{aligned} F^{Sm,B}(z) &= \langle i=0|G^{Sm,B}(z)|i=0\rangle & \text{II-42} \\ &= \langle i=0|\{z - H(z) - |i=0\rangle[\epsilon^{Sm,B} - \Sigma(z)]\langle i=0|\}^{-1}|i=0\rangle \end{aligned}$$

De la définition de  $F(z)$  (cf. II-24), le développement en série de II-42 donne:

$$F^{Sm,B}(z) = F(z) + F(z)\{\epsilon^{Sm,B} - \Sigma(z)\}F^{Sm,B}(z) \quad \text{II-43}$$

c'est-à-dire:

$$F^{Sm,B}(z) = \{I - F(z)[\epsilon^{Sm,B} - \Sigma(z)]\}^{-1}F(z) \quad \text{II-44}$$

A l'aide de II-32, la self-énergie peut être éliminée et on obtient:

$$F^{Sm,B}(z) = (z - \varepsilon^{Sm,B})I - \frac{W^2}{4}F_{dd}(z)K \quad \text{II-45}$$

Les densités partielles  $\rho^{Sm,B}(z)$  sont définies par:

$$\rho^{Sm,B}(z) = \frac{-N}{\pi} \text{Im}\{F^{Sm,B}(z+i0^+)\} \quad \text{II-46}$$

d'où finalement les expressions suivantes (cf. II-14 et II-34):

$$\rho_f^{Sm,B}(z) = \delta(z - \varepsilon_f^{Sm,B}) \quad \text{II-47}$$

$$\rho_d^{Sm,B}(z) = \frac{\frac{W^2}{2}\text{Im}\{F_{dd}(z)\}}{\left[z - \varepsilon_d^{Sm,B} - \frac{W^2}{4}\text{Re}\{F_{dd}(z)\}\right]^2 + \left[\frac{W^2}{4}\text{Im}\{F_{dd}(z)\}\right]^2}$$

Les densités d'états des bandes f et d de l'alliage sont simplement les sommes pondérées de ces densités partielles:

$$\rho_{d,f}(z) = (1-x)\rho_{d,f}^{Sm}(z) + x\rho_{d,f}^B(z) \quad \text{II-48}$$

Dans les exemples numériques que nous allons analyser, l'atome B ne possède pas de niveau localisé f. Pour simuler ce cas de figure il suffit, comme nous l'avons déjà indiqué, de faire  $\xi_f^B \rightarrow \infty$  et la densité totale  $\rho_f(z)$  se réduit à:

$$\rho_f(z) = (1-x)\rho_f^{Sm}(z) = (1-x)\delta(z - \varepsilon_f^{Sm}) \quad \text{II-49}$$

Rappelons que lorsque l'interaction d-f est décrite par le modèle d'Avignon-Ghatak,  $\Gamma$  est indépendant de x et de  $n_f$ . En plus, de II-36 on montre que:

$$\Psi(\varepsilon_d^{Sm} + z) + \Psi(\varepsilon_d^B - z) = 0 \quad \text{II-50}$$

d'où l'on déduit que  $F_{dd}(z)$  obéit à l'équation suivante (cf. II-35):

$$F_{dd}(\varepsilon_d^{Sm} + z, x) + F_{dd}(\varepsilon_d^B - z, 1-x) = 0 \quad \text{II-51}$$

et il s'en suit que les densités d'états partielles  $\rho_d^{Sm}(z)$  et  $\rho_d^B(z)$  de même que la densité totale  $\rho_d(z)$  possèdent les propriétés de symétrie suivantes (cf. II-47):

$$\rho_d^{Sm}(\varepsilon_d^{Sm} + z, x) = \rho_d^B(\varepsilon_d^B - z, 1-x)$$

$$\begin{aligned} \rho_d^{Sm}(\epsilon_d^B - z, 1 - x) &= \rho_d^B(\epsilon_d^{Sm} + z, x) \\ \rho_d(\epsilon_d^B - z, 1 - x) &= \rho_d(\epsilon_d^{Sm} + z, x) \end{aligned} \quad \text{II-52}$$

II-5 Solution à température nulle.

L'ensemble des équations à résoudre simultanément est:

$$\begin{aligned} n_d &= (1 - x)n_d^{Sm} + x n_d^B \\ n_f &= (1 - x)n_f^{Sm} \end{aligned} \quad \text{II-53}$$

où:

$$\begin{aligned} n_d^{Sm, B} &= \int_{-\infty}^{E_F} F \rho_d^{Sm, B}(z) dz \\ n_f^{Sm} &= \int_{-\infty}^{E_F} F f^{Sm}(z) dz \end{aligned} \quad \text{II-54}$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi. Ces nombres moyens d'occupation sont soumis à la loi de conservation du nombre total de particules:

$$n_d + n_f = (1 - x)N_f^{Sm} + x N_d^B \quad \text{II-55}$$

où  $N_f^{Sm}$  et  $N_d^B$  sont les nombres d'électrons des bandes f et d dans les composés  $SmS$  et  $BS$  purs (à pression atmosphérique,  $N_d^{Sm} = 0$  et  $N_f^{Sm} = 1$ ). Lorsque ce système d'équations admet plusieurs solutions, seule celle qui minimise l'énergie totale du système doit être retenue. L'expression de cette énergie est:

$$E = \int_{-\infty}^{E_F} z \rho_d(z) dz + \frac{\lambda}{2} (a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) n_d^2 \quad \text{II-56}$$

expression dans laquelle on a tenu compte de ce que l'énergie due au champ cristallin a été comptée deux fois (voir Appendice II-A).

II-6 Solution analytique pour  $x = 0$ .

Tous les paramètres intervenant dans l'Hamiltonien II-9 (cf. II-10) sont indépendants de la concentration. Cherchons donc

leurs valeurs pour qu'à  $x = 0$ , le modèle simple que nous avons décrit reproduise bien le comportement du SmS pur. Quel que soit le type d'interaction choisi (modèle de Falicov ou d'Avignon-Ghatak) on a, en prenant comme référence d'énergie la position du niveau localisé dans le SmS pur (cf. II-10):

$$\begin{aligned} \varepsilon_d^{Sm} &= \Delta + W - (U_{df} + \Lambda)n_d \\ \varepsilon_f^{Sm} &= U_{df}n_d \end{aligned} \quad \text{II-57}$$

où  $\Delta$  est le gap entre le bas de la bande d et le niveau de référence et  $U_{df}$  est le paramètre d'interaction de répulsion ( $U_{df} = U_{df}^{AG}$  ou  $U_{df}^F$ ). Notons qu'on a implicitement utilisé la loi de conservation II-55 ( $n_d + n_f = 1$ ) dans l'obtention de II-57.  $\Lambda$  représente l'effet de taille dans le SmS; il est défini par:

$$\Lambda = \lambda(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) \quad \text{II-58}$$

Dans cette limite, les densités  $\rho_d^{Sm}(z)$  et  $\rho_d(z)$  sont identiques (cf. II-28; notons que  $N_{dd} = 2$ ):

$$\rho_d(z) = \frac{4}{\pi W^2} \{W^2 - (z - \varepsilon_d^{Sm})^2\}^{1/2} \quad |z - \varepsilon_d^{Sm}| \leq W \quad \text{II-59}$$

et on obtient de II-54:

$$n_d = \frac{2}{\pi} \{ \eta \sqrt{1 - \eta^2} + \text{Arcsin} \eta \} + 1 \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad \text{II-60}$$

où le paramètre sans dimension  $\eta$  est relié au niveau de Fermi  $E_F$  par la relation:

$$\eta = \frac{E_F - \varepsilon_d^{Sm}}{W} \quad \text{II-61}$$

L'énergie du système est donnée par II-56:

$$E = (\Delta + W)n_d - (U_{df} + \frac{\Lambda}{2})n_d^2 - \frac{4W}{3\pi}(1 - \eta^2)^{3/2} \quad \text{II-62}$$

et en particulier on a:

$$\begin{aligned} E(n_d = 0) &= 0 \\ E(n_d = 1) &= \Delta - U_{df} - \frac{\Lambda}{2} + W(1 - \frac{4}{3\pi}) \end{aligned} \quad \text{II-63}$$

La nature des phases pour les différentes valeurs des paramètres  $U_{df}$  et  $\Lambda$  et du gap  $\Delta$  s'obtient en comparant ces énergies avec les extrema de  $E(n_d)$  situés en  $n_d = n_d^*$  où  $n_d^*$  est solution de:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial n_d} \right|_{n_d = n_d^*} = \Delta - (2U_{df} + \Lambda)n_d^* + W\{1 + \eta(n_d^*)\} = 0 \quad \text{II-64}$$

De II-57 et II-60 on montre que ces extrema, lorsqu'ils existent, sont tels que le niveau de Fermi est bloqué au niveau localisé:

$$E_F = \epsilon_f^{Sm} \quad \text{II-65}$$

Pour les différentes gammes de paramètres, le comportement du système est résumé ainsi:

1)  $U_{df} + \Lambda/2 < \pi W/8$ ;  $n_d = 0$  pour  $\Delta > 0$  et  $n_d = 1$  pour  $\Delta < 2U_{df} + \Lambda - W$ . Entre ces deux valeurs du gap, le système subit une transition du second ordre.

2)  $\pi W/8 \leq U_{df} + \frac{\Lambda}{2} \leq W(1 - 4/3\pi)$ ;  $n_d = 0$  pour  $\Delta > 0$ . Le système subit une transition du premier ordre  $n_d = 0 \rightarrow n_d = 1$  pour  $\Delta < 0$ .

3)  $U_{df} + \frac{\Lambda}{2} > W(1 - 4/3\pi)$ ; il y a transition du premier ordre pour une valeur positive du gap:  $\Delta = U_{df} + \frac{\Lambda}{2} - W(1 - 4/3\pi)$ .

Rappelons que le SmS présente sous effet de pression appliquée une transition du premier ordre pour une valeur positive du gap. D'autre part, le SmS est semi-conducteur à pression atmosphérique. Il appert donc que ces faits seront bien reproduits si  $\Lambda$  et  $U_{df}$  sont choisis tels que l'inégalité suivante soit satisfaite:

$$W(1 - \frac{4}{3\pi}) \leq U_{df} + \frac{\Lambda}{2} \leq \Delta + W(1 - \frac{4}{3\pi}) \quad \text{II-66}$$

Pour tous les calculs numériques que nous présentons plus loin, on a posé:

$$\Delta/W = .1$$

$$(2U_{df} + \Lambda)/W = 1.25 \quad \text{II-67}$$

La valeur du paramètre  $\lambda$  a été estimée à partir des courbes de compressibilité du SmS pur ( $\lambda \approx -2\text{ev}/\text{\AA}$ ) et les valeurs des constantes de réseaux du  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$  et du  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$  sont respectivement 5.62 et 5.97  $\text{\AA}$  de telle sorte que  $\Lambda = .7\text{ev}$  (cf. II-58). Pour une demi-largeur de bande  $W = 2\text{ev}$ , on a donc de II-67:  $U_{df} = .9\text{ev}$  et de II-57:  $\epsilon_d^{\text{Sm}} (= \epsilon_d^{\text{Sm}}(x=0)) = 2.2\text{ev}$ .

II-7 Résultats pour x quelconque. Modèle d'Avignon-Ghatak.

Les résultats numériques obtenus pour quelques alliages hypothétiques sont maintenant discutés. Ces alliages peuvent être divisés en deux groupes distincts: alliages obtenus par substitution 1) trivalente ( $N_d^B = 1$ ) et 2) divalente ( $N_d^B = 0$ ). Dans chacun des cas, les calculs CPA ont été effectués pour différentes positions de la bande d du BS pur et pour différentes valeurs de la constante de réseau  $a_{BS}$ . Les résultats, en ce qui concerne les valeurs moyennes des nombres d'occupation, sont présentés sous forme de transferts de charges. Ces quantités sont définies par rapport aux nombres d'occupation de chacune des bandes des systèmes SmS et BS purs. On a:

$$\begin{aligned} \Delta n_d^{\text{Sm}} &= n_d^{\text{Sm}} \\ \Delta n_d^B &= n_d^B - N_d^B \\ \Delta n_f^{\text{Sm}} &= n_f^{\text{Sm}} - 1 \end{aligned} \quad \text{II-68}$$

II-7 a) Substitution trivalente.

Dans la limite de l'alliage dilué ( $x \rightarrow 1$ ), l'électron additionnel (apport de BS:  $N_d^B = 1$ ) fixe le niveau de Fermi au centre de la bande d ( $E_F = \xi_d^B$ ) et la position du niveau localisé à  $\epsilon_f^{\text{Sm}} = U_{df}$  (cf. II-10). Il y aura ou non délocalisation des électrons f selon que  $\xi_d^B$  est plus petit ou plus grand que  $U_{df}$ . En conséquence, la grandeur de l'interaction de répulsion  $U_{df}$  joue le rôle d'un seuil critique et le mécanisme de délocalisation tient ses origines dans des effets purement électroniques à savoir la position relative du niveau  $\xi_d^B$  par rapport à ce seuil. Que  $a_{BS}$  soit

favorable ou pas à la délocalisation n'influence en aucune façon la stabilité du système électronique dans cette limite. Ceci est une conséquence directe du modèle d'interaction d'Avignon-Ghatak (voir la discussion de la section II-1 d)).

Certes ce raisonnement ne tient plus lorsque la concentration  $x$  est quelconque. Plusieurs mécanismes sont alors impliqués dans la stabilisation du système: 1) l'électron additionnel a tendance à élever le niveau de Fermi et donc à s'opposer à la délocalisation; 2) ceci est cependant compensé par les déplacements vers le haut du niveau localisé sous l'influence de l'interaction de répulsion  $U_{df}$ ; 3) en plus, la structure de la bande  $d$  de l'alliage ainsi que la position relative du niveau localisé par rapport à celle-ci dépendent non seulement des paramètres  $\xi_d^B$  et  $a_{BS}$  mais encore du taux de délocalisation des électrons  $f$ . Bref, le tout doit être résolu de façon self-consistante et on ne peut prédire le comportement de l'alliage aussi clairement que dans la limite  $x \rightarrow 1$ .

Dans les figures II-3 a), b) et c) sont données quelques courbes de transferts de charges pour différentes valeurs de  $\xi_d^B$ , toutes dans le voisinage du seuil critique  $U_{df}$ , et pour différentes constantes de réseaux  $a_{BS}$  proches de celle du  $Sm^{2+}S$  ( $a_{Sm^{2+}S} = 5.97 \text{ \AA}$ ). Des courbes typiques de densités d'états  $\rho_d^B(z)$  en fonction de la concentration sont présentées dans la figure II-4. Remarquons ici que  $\rho_d^{Sm}(z)$  et  $\rho_d(z)$  peuvent être obtenus de  $\rho_d^B(z)$  à l'aide des propriétés de symétrie II-52.

Les principales caractéristiques des résultats sont les suivantes:

- 1) La transition, lorsqu'elle existe, est toujours du premier ordre.
- 2) La concentration critique pour laquelle il y a transition augmente à mesure que  $\xi_d^B$  s'approche du seuil critique  $U_{df}$  et disparaît lorsque  $\xi_d^B > U_{df}$ .
- 3) Pour une valeur donnée de  $\xi_d^B$ , la concentration cri-

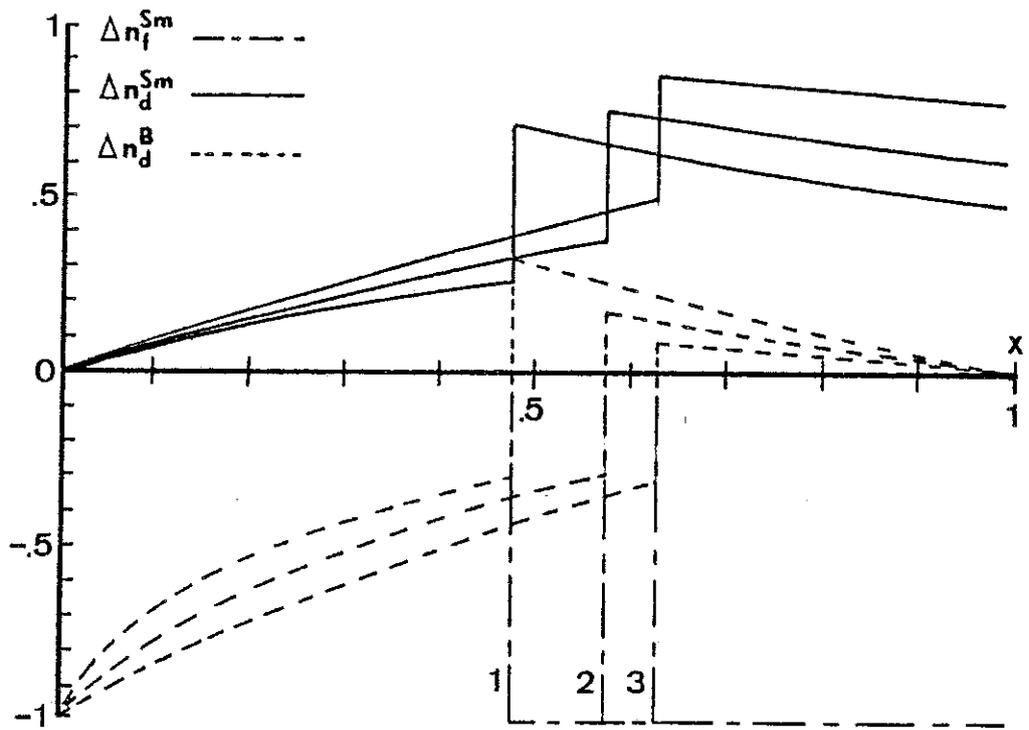


Figure II-3 b);  $\xi_d^B = .8$   $a_{BS} = 6.1$  (1), 5.97 (2), 5.86 (3)

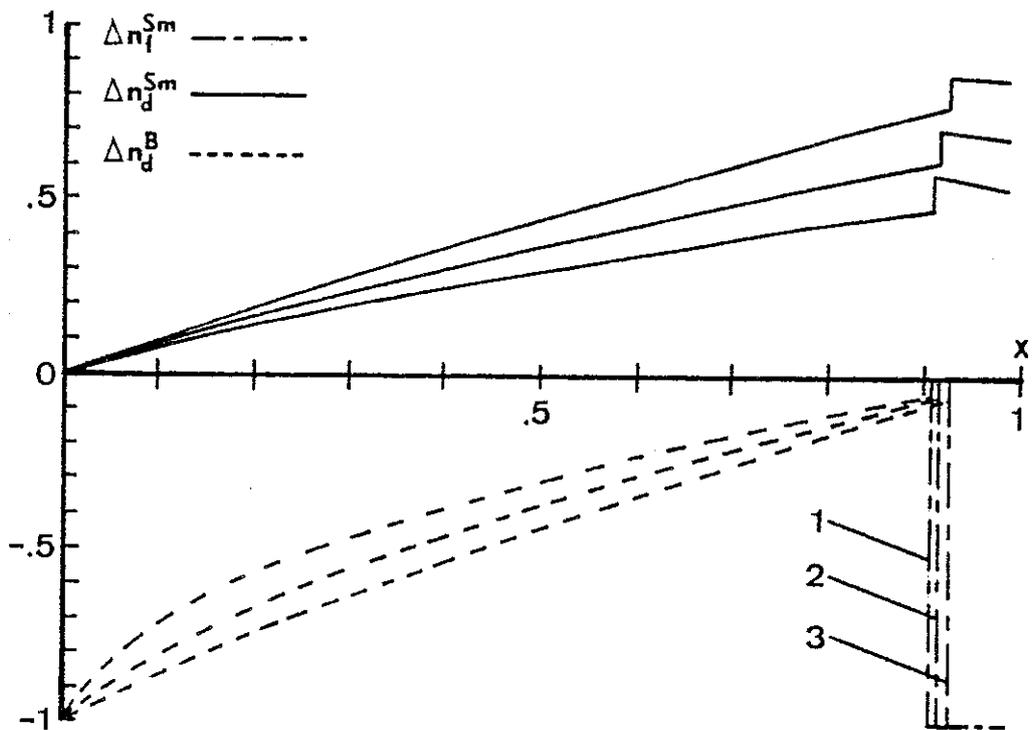


Figure II-3 c);  $\xi_d^B = .89$   $a_{BS} = 6.1$  (1), 5.97 (2), 5.86 (3)

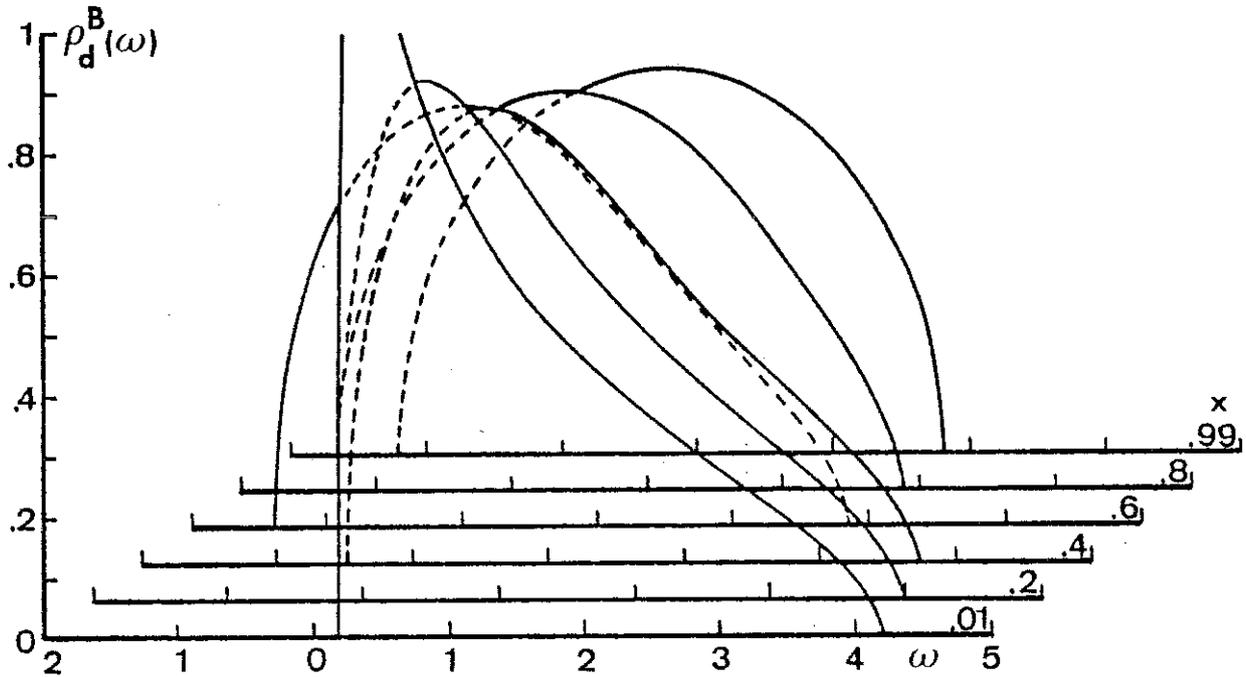


Figure II-4;  $\xi_d^B = .8$   $a_{BS} = 6.1$

II-7 b) Substitution divalente.

Lorsque l'atome de substitution B n'a aucune contribution au nombre total d'électrons ( $N_d^B = 0$ ), son rôle est en quelque sorte réduit à ne fournir que quelques états additionnels disponibles pour la délocalisation. Le niveau de Fermi est fixé uniquement par le transfert d'électrons  $f$  du samarium vers la bande de conduction de l'alliage. Dans la limite de l'alliage dilué  $x \rightarrow 1$ , le niveau localisé est bloqué à  $\epsilon_f^{Sm} = 0$ . Le niveau de Fermi se situe ou bien en bas de bande ( $\xi_d^B - W \ll 0$ ; délocalisation complète)

ou n'importe où entre le niveau localisé  $\epsilon_f^{Sm} = 0$  et ce bas de bande ( $\xi_d^B - W > 0$ ; absence de délocalisation). Le seuil critique est donc ici la demi-largeur de bande  $W$  plutôt que la grandeur de l'interaction de répulsion  $U_{df}$ . Des courbes de transferts de charges sont données dans les figures II-5 a), et b) et II-6 a) et b) pour différentes valeurs de la constante de réseau  $a_{BS}$  ( $\xi_d^B$  fixe) et pour quelques positions du centre de bande  $\xi_d^B$  proches du seuil critique  $W$ . Dans la figure II-7, on donne un exemple de la variation de la densité d'états  $\rho_d^B(z)$  en fonction de la concentration.

Résumons les faits importants:

- 1) La concentration critique croît lorsque  $\xi_d^B$  et  $a_{BS}$  augmentent. Comme dans les cas précédents de substitutions trivalentes et pour les mêmes raisons, les effets de taille sont faibles lorsque  $\xi_d^B$  est voisin du seuil critique  $W$ .
- 2) Dans quelques cas, un état de valence intermédiaire est stabilisé avant la transition et celle-ci se produit donc entre un état  $0 < n_f < 1$  et un état  $n_f = 0$ .
- 3) Lorsque  $\xi_d^B \sim W$ , un état de valence intermédiaire peut être stabilisé même dans la limite de l'alliage dilué  $x \rightarrow 1$ . Dans ce cas, le niveau localisé  $\epsilon_f^{Sm}$  se trouve en bas de bande de conduction. Le niveau de Fermi est bloqué à  $E_F = \epsilon_f^{Sm}$  et le niveau  $f$  est partiellement dépeuplé.
- 4) Dans tous les cas, les transferts de charges se font des états  $f$  du samarium vers la bande de conduction de l'alliage.

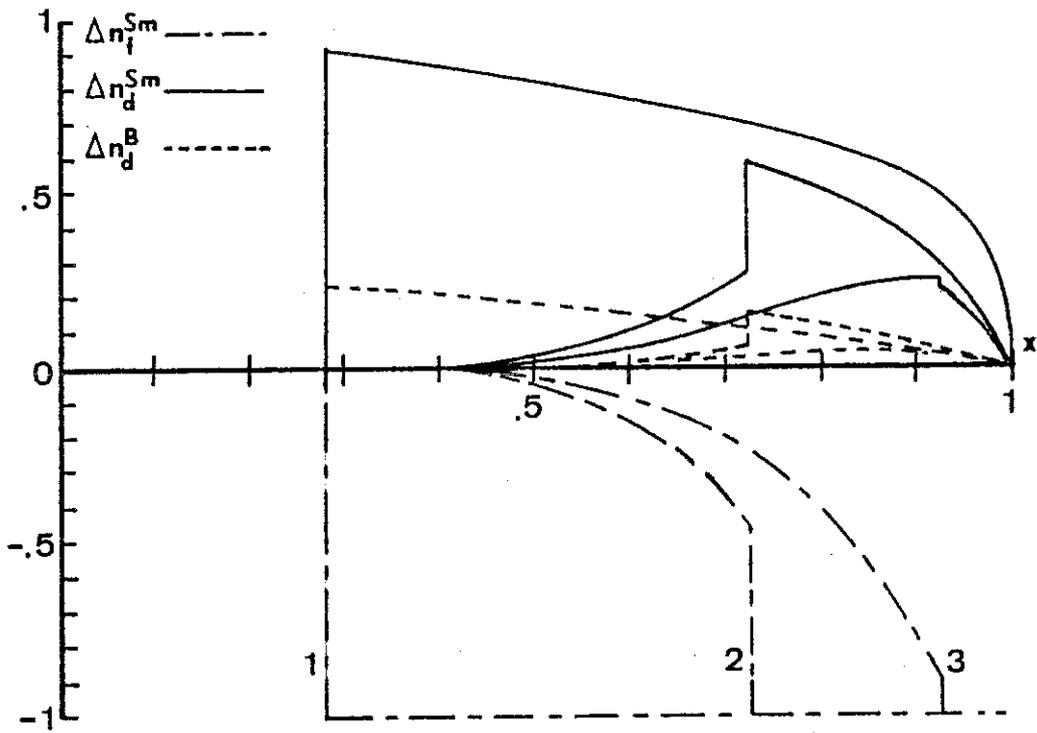


Figure II-5 a);  $\xi_d^B = 1.9$   $a_{BS} = 5.69$  (1),  $5.86$  (2),  $5.9$  (3)

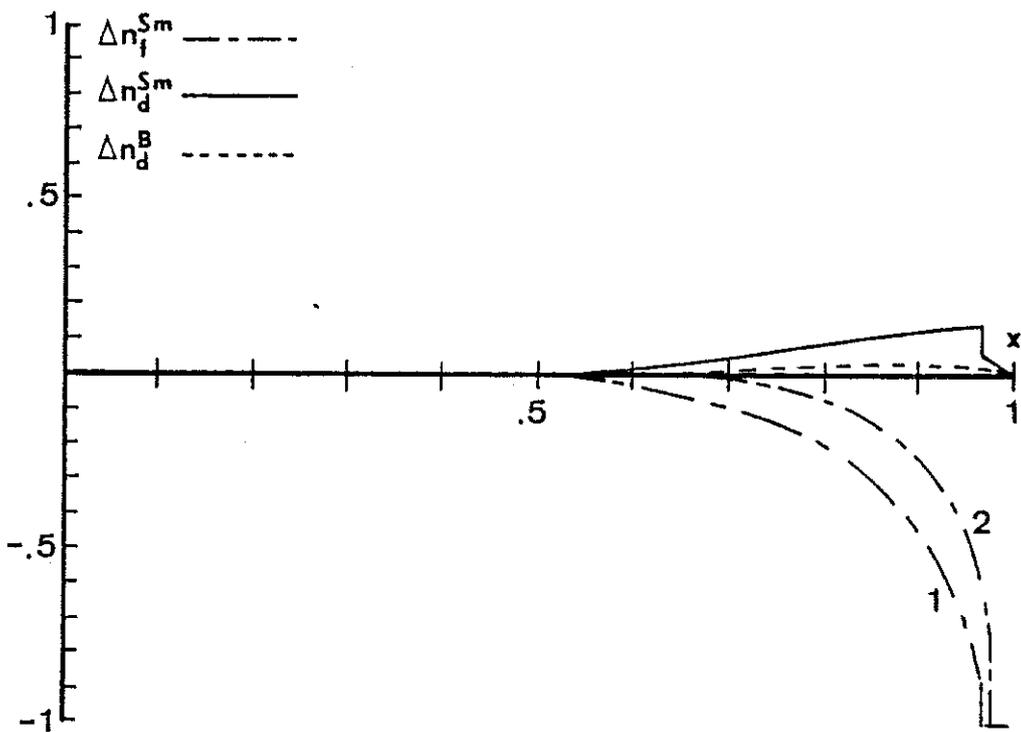


Figure II-5 b);  $\xi_d^B = 1.9$   $a_{BS} = 5.97$  (1),  $6.1$  (2)

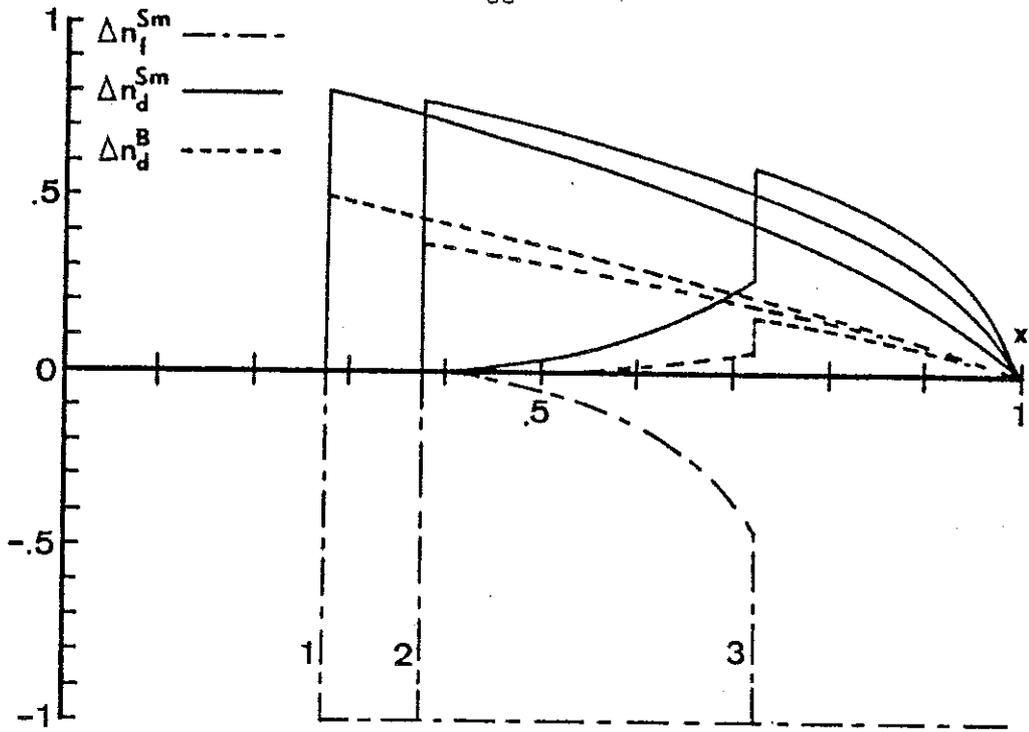


Figure II-6 a);  $a_{BS} = 5.86$   $\xi_d^B = 1.5$  (1), 1.7 (2), 1.9 (3)

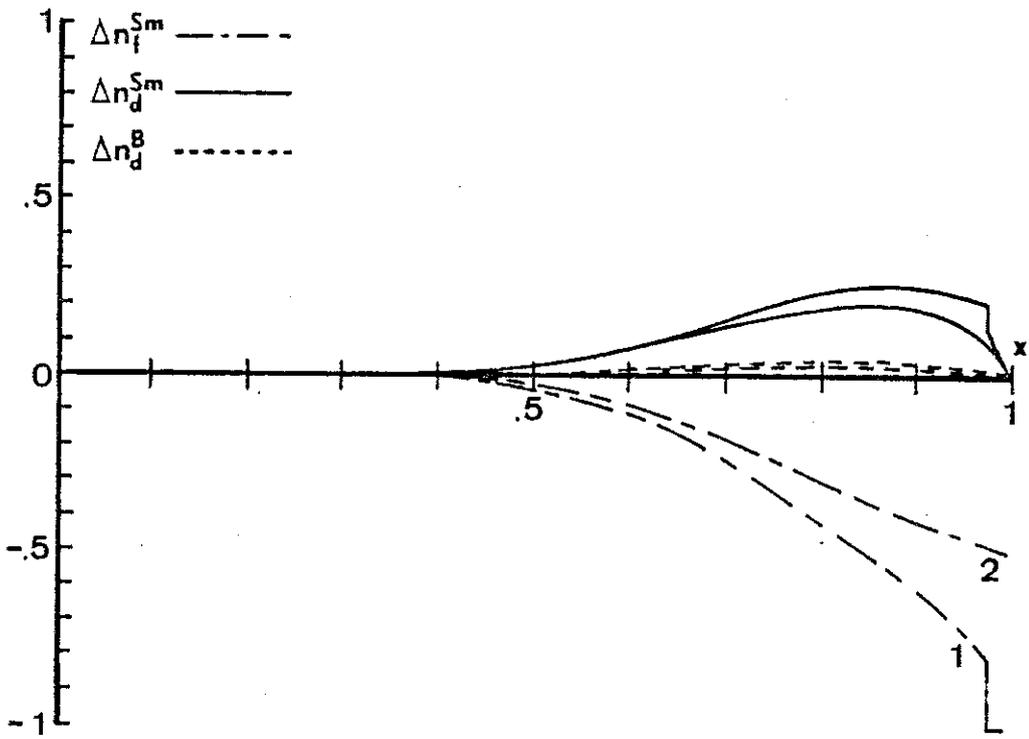


Figure II-6 b);  $a_{BS} = 5.86$   $\xi_d^B = 1.95$  (1), 1.99 (2)

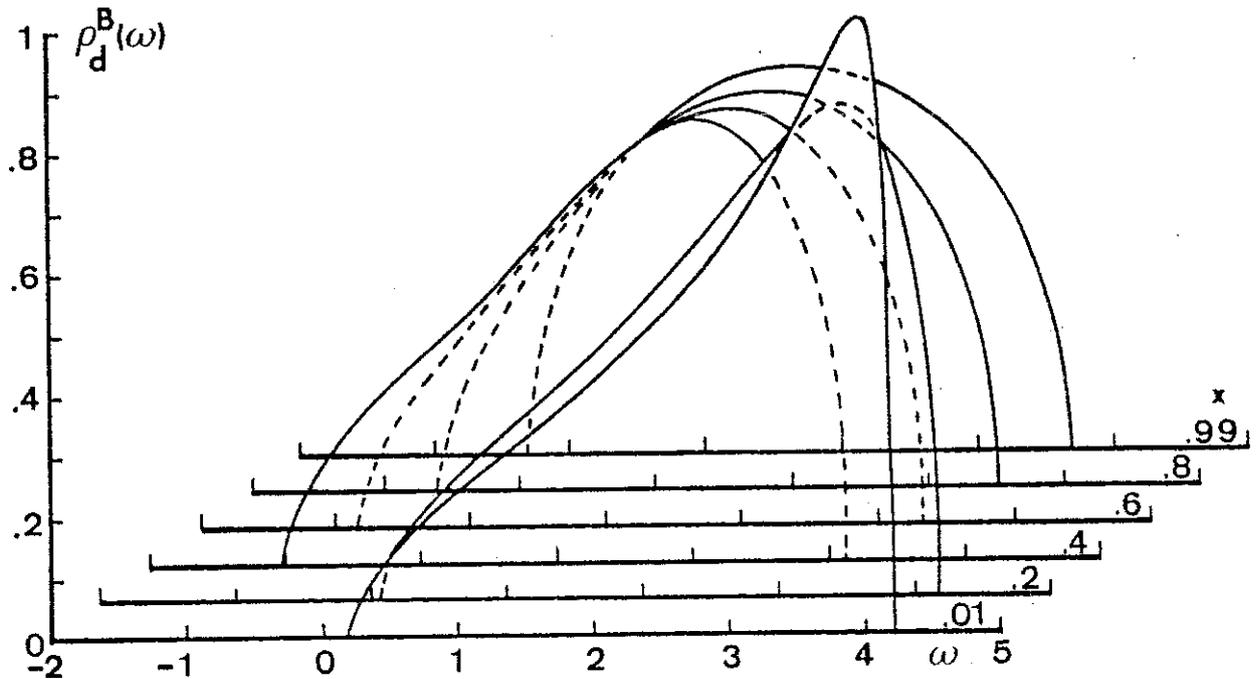


Figure II-7;  $\xi_d^B = 1.7$   $a_{BS} = 5.86$

II-7 c) Interprétation des résultats.

La différence de comportement la plus frappante entre ces deux groupes d'alliages est certainement la dépendance des concentrations critiques sur la valeur de la constante de réseau  $a_{BS}$ . Pour les cas de substitutions trivalentes,  $x_c$  croît lorsque  $a_{BS}$  décroît ( $\partial x_c / \partial a_{BS} < 0$ ) alors que c'est l'inverse ( $\partial x_c / \partial a_{BS} > 0$ ) pour les substitutions divalentes.

A première vue, il semble que cette différence de compor-

tement soit liée à la contribution au nombre total d'électrons du substituant B. Tel n'est cependant pas le cas: les deux comportements ( $\partial x_c / \partial a_{BS} > 0$ ) peuvent être obtenus aussi bien avec l'une ou l'autre des substitutions. Nous allons le démontrer en examinant la dépendance sur la concentration de la position du bord de bande lorsque  $x$  est faible. Négligeant les termes proportionnels à  $\partial n_f^{Sm} / \partial x$ , on obtient de II-39, pour le régime de bande simple:

$$\left. \frac{\partial \tilde{z}}{\partial x} \right|_{x=0} = \gamma - \frac{2\Gamma}{1-4\Gamma} \quad |\Gamma| \leq 1/4 \quad \text{II-69}$$

où:

$$\begin{aligned} \tilde{z} &= z/W \\ \gamma &= \frac{|\lambda|}{W} (a_{BS} - a_{Sm2+S}) - U_{df}/W \\ \Gamma &= \Gamma_0 + \gamma/2 \\ \Gamma_0 &= \frac{\xi_d^{Sm} - \xi_d^B}{2W} \end{aligned} \quad \text{II-70}$$

Dans le cadre d'une approximation linéaire, la position du bord de bande  $\tilde{z}$  est donnée par:

$$\tilde{z} = \tilde{z}_0 + \left\{ \left. \frac{\partial \tilde{z}}{\partial x} \right|_{x=0} \right\} x = \tilde{z}_0 + \beta x \quad \text{II-71}$$

où  $\tilde{z}_0$  est le gap réduit  $\Delta/W$  dans le SmS pur. Le gap s'annule lorsque  $z = \varepsilon_f^{Sm} = U_{df} n_d$ . Pour des substitutions divalentes,  $n_d = 0$  (ie. lorsque  $x$  est faible,  $n_d \approx n_d^{Sm} = 0$ ) avant la transition et la valeur critique  $X_0$  pour laquelle  $\tilde{z} = 0$  est:

$$X_0 = -\tilde{z}_0/\beta \quad \text{II-72}$$

Pour des substitutions trivalentes,  $n_d = x$  et le gap s'annule à la concentration  $X_1$  donnée par:

$$X_1 = -\tilde{z}_0/(\beta - U_{df}/W) \quad \text{II-73}$$

On peut montrer que cette approximation linéaire est valable dans tous les cas présentés ici. Dans la figure II-8, on donne deux exemples typiques (cas trivalent et divalent) de l'évo-

lution du bord de bande (de même du niveau de Fermi et du niveau localisé) en fonction de la concentration.

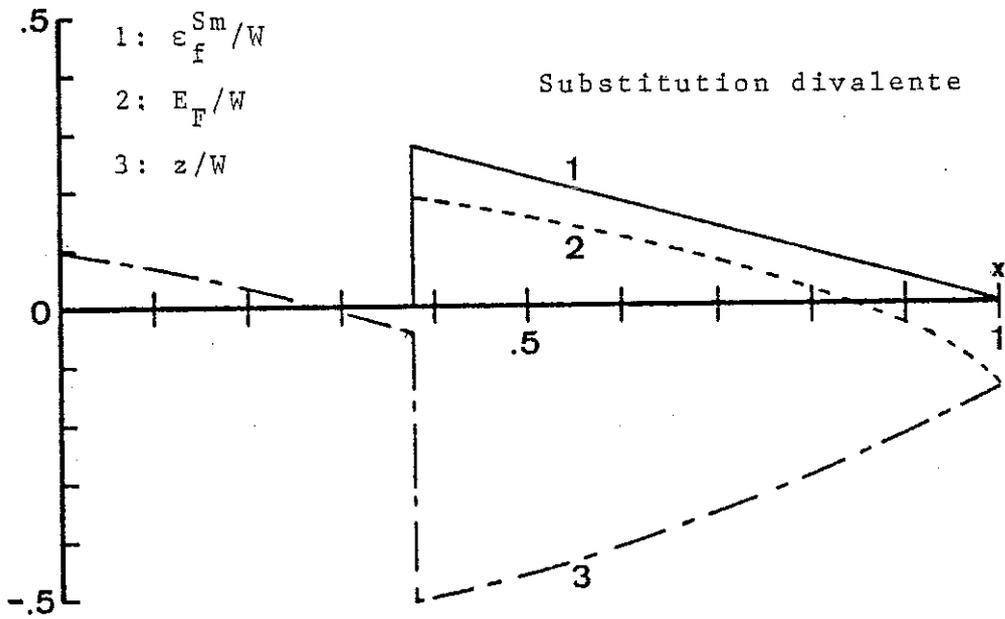


Figure II-8 a);  $\xi_d^B = 1.7$   $a_{BS} = 5.86$

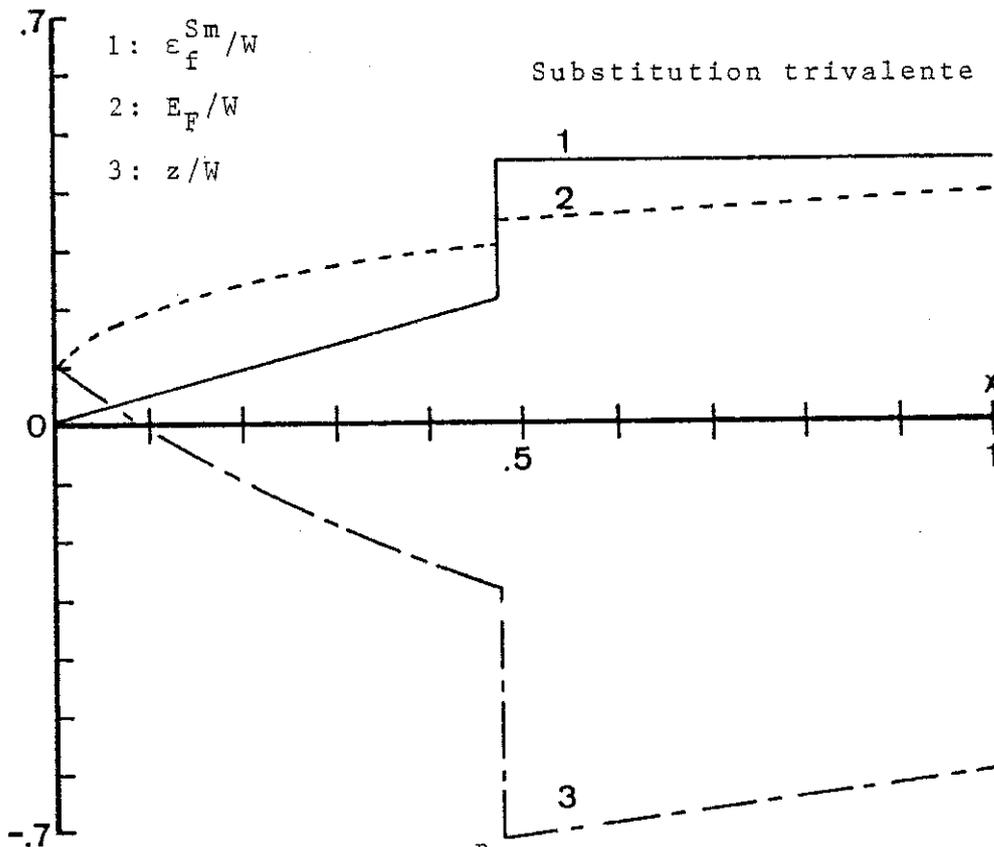


Figure II-8 b);  $\xi_d^B = .8$   $a_{BS} = 6.1$

Des définitions mêmes des quantités  $\gamma$  et  $\Gamma$ , on obtient (cf. II-69 et II-70):

$$\frac{\partial X_0}{\partial \xi_d^B} = \frac{\tilde{z}_0/W}{\beta^2} \frac{1}{\{1 - 4\Gamma\}^2}$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial \xi_d^B} = \frac{\tilde{z}_0/W}{\{\beta - U_{df}/W\}^2} \frac{1}{\{1 - 4\Gamma\}^2}$$

$$\frac{\partial X_0}{\partial a_{BS}} = \frac{|\lambda| \tilde{z}_0/W}{\beta^2} \left(1 - \frac{1}{\{1 - 4\Gamma\}^2}\right)$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial a_{BS}} = \frac{|\lambda| \tilde{z}_0/W}{\{\beta - U_{df}/W\}^2} \left(1 - \frac{1}{\{1 - 4\Gamma\}^2}\right)$$

II-74

Il appert comme évident que tout déplacement des concentrations  $X_0$  et  $X_1$ , quelqu'en puisse être l'origine, reflète, du moins qualitativement, un déplacement analogue de la concentration critique à laquelle se produit la transition. De II-74 on déduit donc que:

$$\frac{\partial x_c}{\partial \xi_d^B} > 0$$

$\frac{\partial x_c}{\partial a_{BS}}$	≥ 0	si	$-1/4 \leq \Gamma \leq 0$
$\frac{\partial x_c}{\partial a_{BS}}$	< 0	si	$0 < \Gamma \leq 1/4$

II-75

et ce quelque soit la contribution  $N_d^B$  de B au nombre total d'électrons. On peut facilement vérifier que dans tous les exemples donnés: 1)  $0 \leq \Gamma \leq 1/4$  pour tous les cas de substitutions trivalentes et donc  $\partial x_c / \partial a_{BS} > 0$  et 2)  $-1/4 \leq \Gamma \leq 0$  pour les cas de substitutions divalentes d'où  $\partial x_c / \partial a_{BS} < 0$ . Les inégalités II-75 résultent d'approximations, certes, mais elles sont en bon accord avec les résultats numériques obtenus.

De façon générale l'interprétation des inégalités II-75 est la suivante: de II-69 on déduit que la pente  $\partial \tilde{z} / \partial x|_{x=0}$  d'abord décroît lorsque  $\Gamma$  passe de  $-1/4$  à 0 puis croît lorsque  $\Gamma$  va de 0 à  $1/4$ . En d'autres mots, lorsque  $a_{BS}$  prend des valeurs telles que  $\Gamma$  balaie toute la gamme de  $-1/4$  à  $1/4$ , la concentration pour la-

quelle le gap s'annule augmente dans un premier temps pour atteindre un maximum lorsque  $\Gamma = 0$  puis diminue. Evidemment cette interprétation n'est valable que si  $\partial \tilde{z} / \partial x \Big|_{x=0} < 0$ . Mais ceci est toujours vérifié ici puisque même dans les cas de constantes de réseaux déformables (ie.  $a_{BS} > a_{Sm^{2+S}}$ ),  $\Gamma < 0$ . En effet, la valeur effective de la constante de réseau dans la limite  $x \rightarrow 0$  est (cf. II-13 avec  $n_f^{Sm}(x \rightarrow 0) = 1$ ):

$$\tilde{a}_{BS} = a_{BS} - U_{df} / |\lambda| \quad \text{II-76}$$

valeur qui, pour tous les cas hypothétiques étudiés, est plus faible que  $a_{Sm^{2+S}}$ . Le fait que  $\partial x_c / \partial a_{BS} > 0$  dépend donc essentiellement de la position relative des bandes d des composés SmS et BS purs.

Il est important de noter qu'au vu des inégalités II-75, les alliages  $Sm_{1-x}B_xS$  peuvent être regroupés en deux catégories: dans la première, effets électroniques et effets de taille coopèrent ensemble pour délocaliser les électrons f du samarium alors que dans la seconde, ils s'opposent les uns aux autres.

Cette différence de tendance est probablement à l'origine du comportement expérimental observé de la figure II-1.

## II-8 Résultats pour x quelconque. Modèle de Falicov.

### II-8 a) Substitution divalente.

Les résultats numériques (transferts de charges) sont présentés dans les figures II-9 a) et b). Notons que ces résultats sont semblables à ceux des figures II-5 et II-6. Les raisons de ces similitudes sont les suivantes. Le régime de bande est, pour les deux cas de modèle d'interaction de répulsion, un régime de bande unique, et ce pour tous les cas de figures examinés. En particulier lorsque la concentration est faible, le mécanisme de délocalisation des électrons f est essentiellement, dans les deux modèles, gouverné par la réduction du gap. Dans l'autre limite

( $x \rightarrow 1$ ), le niveau de Fermi se situe près du bas de la bande de conduction (ie.  $N_d^B = 0$ ) et le nombre moyen d'électrons  $d$  par site de samarium ( $n_d^{Sm}$ ) est très faible de telle sorte que (cf. II-11 et II-12 avec  $n_d^B \sim 0$ ) l'interaction de répulsion a peu d'effet sur la position du niveau localisé  $\epsilon_f^{Sm}$ . Le paramètre important est donc ici, comme auparavant, la demi-largeur de bande  $W$ .

Certes lorsque la concentration prend des valeurs intermédiaires, il existe des différences mais l'allure générale des courbes de transferts de charges est la même et les mécanismes de délocalisation ne doivent pas être fondamentalement différents.

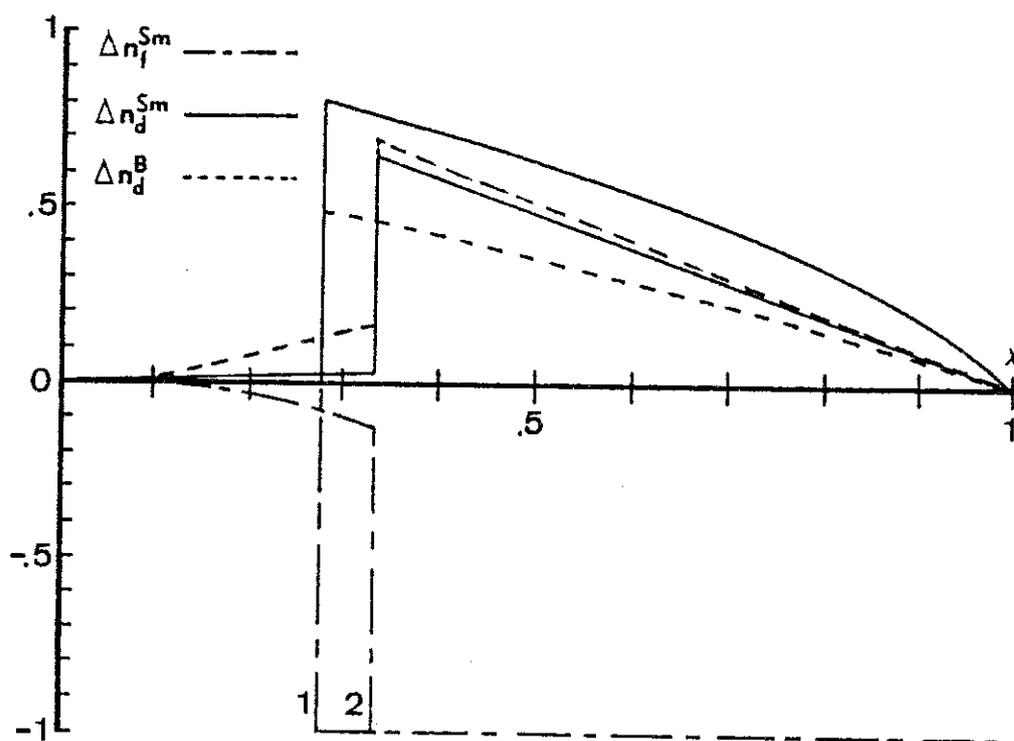


Figure II-9 a);  $\xi_d^B = 1.5$   $a_{BS} = 5.86$  (1),  $6.1$  (2)

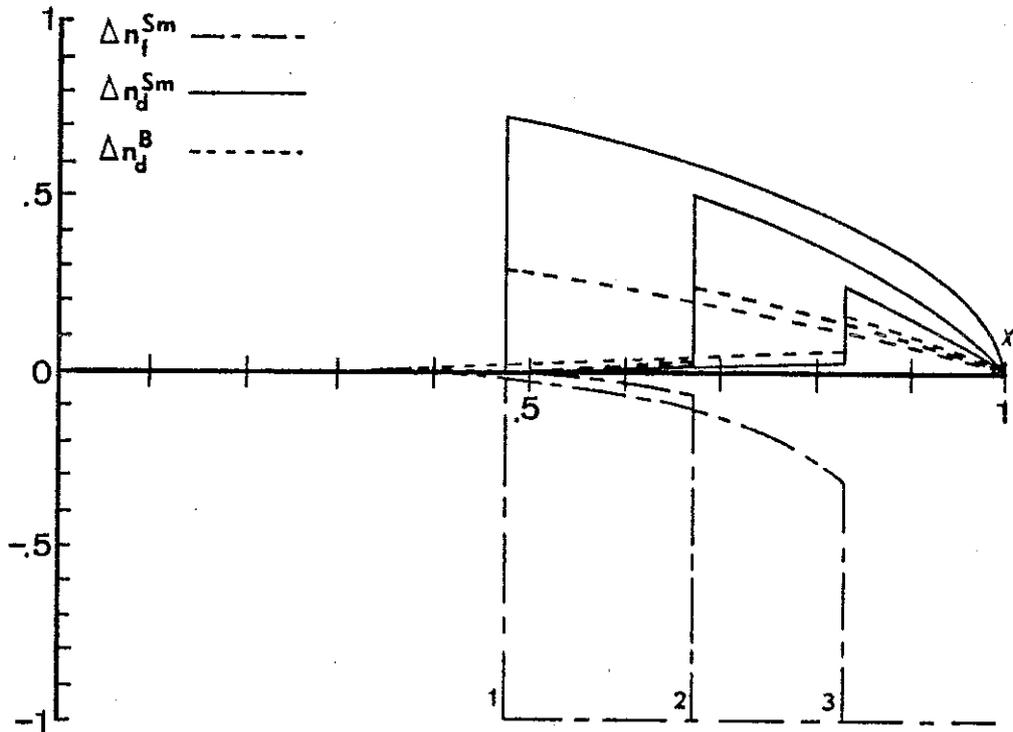


Figure II-9 b);  $\xi_d^B = 1.8$   $a_{BS} = 5.86$  (1),  $5.97$  (2),  $6.1$  (3)

II-8 b) Substitution trivalente.

Comme nous le mentionnions dans la section II-1 d), l'origine de la stabilité du système électronique est ici différente. En particulier lorsque  $x \rightarrow 1$ , elle dépend à la fois de la position de la bande d du BS et de la valeur de sa constante de réseau  $a_{BS}$ . Avant de présenter les résultats numériques, examinons plus en détail cette limite.

II-8 b) i Solution analytique,  $x \rightarrow 1$ .

Dans cette limite d'alliage dilué, la densité d'états de la bande d diffère peu de la densité d'états non-perturbée  $\rho_{d0}(z)$  dont les propriétés analytiques sont données en II-28. Dans ces conditions,  $\text{Im}\{F_{dd}(z)\} \propto \rho_{d0}(z)$  alors que  $\text{Re}\{F_{dd}(z)\}$  est tout simplement la transformée d'Hilbert de  $\rho_{d0}(z)$ . On a:

$$\begin{aligned}
 |z - \varepsilon_d^B| \leq W & \begin{cases} \text{Re}\{F_{dd}(z)\} = \frac{2}{W^2}(z - \varepsilon_d^B) \\ \text{Im}\{F_{dd}(z)\} = \frac{-2}{W^2}\{W^2 - (z - \varepsilon_d^B)^2\}^{1/2} \end{cases} \\
 |z - \varepsilon_d^B| > W & \begin{cases} \text{Re}\{F_{dd}(z)\} = \frac{2}{W^2}\{z - \varepsilon_d^B - \sqrt{(z - \varepsilon_d^B)^2 - W^2}\} \\ \text{Im}\{F_{dd}(z)\} = 0 \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{II-77}$$

A l'aide de ces expressions, on obtient facilement de II-47 la densité d'états partielle  $\rho_d^{Sm}(z)$ :

$$\rho_d^{Sm}(z) = \begin{cases} \frac{-1}{2\pi W \Gamma} \frac{\{W^2 - (z - \varepsilon_d^B)^2\}^{1/2}}{\{z - \varepsilon_d^{Sm} - W/8\Gamma\}} & |z - \varepsilon_d^B| \leq W \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}
 \tag{II-78}$$

Notons que lorsque  $|\Gamma| \leq 1/4$  (régime de bande unique), II-78 décrit complètement la densité d'états partielle du  $S_m$ . Par contre lorsque  $|\Gamma| > 1/4$ , il existe un pic additionnel situé en  $z = z^*$  où  $z^*$  est solution de (cf. II-47):

$$z^* - \varepsilon_d^{Sm} - \frac{W^2}{4} \text{Re}\{F_{dd}(z^*)\} = 0
 \tag{II-79}$$

A l'aide de II-77 on montre que: 1)  $z^* > \varepsilon_d^B + W$  si  $|\Gamma| < -1/4$  et 2)  $z^* < \varepsilon_d^B - W$  si  $|\Gamma| > 1/4$ .

Dans le cas de substitution trivalente, le niveau de Fermi est fixé au centre de la bande de conduction  $\rho_d^B(z)$  (ie.  $E_F = \varepsilon_d^B = \xi_d^B$ ) et par conséquent on distingue deux régions:

1) Lorsque  $|\Gamma| > -1/4$ , deux cas peuvent se présenter: ou bien  $|\Gamma| \leq 1/4$  (régime de bande unique) ou  $|\Gamma| > 1/4$  (bande double).

Dans ce dernier cas, le pic additionnel en  $z = z^*$  se trouve au-dessus du niveau de Fermi et ne joue, par conséquent, aucun rôle. La valeur moyenne du nombre d'occupation est donc, dans les deux cas, donnée par:

$$n_d^{Sm} = \int_{\epsilon_d^B - W}^{\epsilon_d^B} \rho_d^{Sm}(z) dz \quad \text{II-80}$$

2) Finalement, lorsque  $|\Gamma| \ll -1/4$ , on obtient en utilisant le fait que la bande partielle peut être remplie de deux électrons ( $N_{dd} = 2$ ):

$$n_d^{Sm} = 2 - \int_{\epsilon_d^B}^{\epsilon_d^B + W} \rho_d^{Sm}(z) dz \quad \text{II-81}$$

A l'aide de l'expression de  $\rho_d^{Sm}(z)$  donnée en II-78, on obtient:

$$n_d^{Sm} = \frac{2}{\pi} \left\{ \frac{1}{\eta} + \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\eta^2} - 1 \right) \text{Arcsin} \left( \frac{2\eta}{1 + \eta^2} \right) \right\} \quad \text{II-82}$$

où  $\eta = -4\Gamma$ . Lorsque  $\eta$  varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ , la fonction Arcsin balaie tout le plan cartésien dans l'ordre suivant 3<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup>, 1<sup>e</sup> et 2<sup>e</sup> quadrant. La position du niveau localisé est:

$$\epsilon_f^{Sm} = U_{df} n_d^{Sm} \quad \text{II-83}$$

Il existe une solution de valence intermédiaire lorsque le niveau localisé se situe exactement au niveau de Fermi  $E_F = \epsilon_d^B$ . On obtient donc de II-82 et II-83 une équation de self-consistance pour  $\eta$  (on utilise ici la définition de  $\eta$  et l'expression de  $\epsilon_d^{Sm}$  donnée en II-11 pour éliminer  $\epsilon_d^B$  de l'équation de self-consistance  $E_F = \epsilon_d^B = \epsilon_f^{Sm}$ ):

$$f(\eta) = \frac{\pi}{2} \left\{ \frac{W}{U_{df}} \left( \frac{\eta}{2} + s \right) - 1 \right\} \quad \text{II-84}$$

où:

$$f(\eta) = \frac{1}{\eta} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\eta^2} - 1 \right) \text{Arcsin} \left( \frac{2\eta}{1 + \eta^2} \right)$$

$$s = \frac{\epsilon_d^{Sm}}{W} = 1 + \frac{1}{W} \left\{ \Delta - U_{df} (1 - n_f^{Sm}) - \lambda (a_{BS} - a_{Sm2+S}) \right\} \quad \text{II-85}$$

De la solution de II-84 on obtient, via la définition de  $\eta$ , la position du centre de la bande d du BS  $\xi_d^B (= \xi_d^B)$  telle que le niveau localisé soit peuplé de  $n_f^{Sm}$  électrons.

La fonction  $f(\eta)$  est une fonction antisymétrique de  $\eta$ . Sa dérivée est:

$$\frac{df(\eta)}{d\eta} = \frac{1}{\eta^3} \left\{ \text{Arcsin}\left(\frac{2\eta}{1+\eta^2}\right) - \frac{2\eta}{1+\eta^2} \right\} > 0 \quad \text{II-86}$$

et sa valeur maximale est:

$$\left. \frac{df(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta=0} = \frac{4}{3} \quad \text{II-87}$$

De II-84, II-85 et de la définition de  $\eta$ , on montre que:

$$\frac{d\xi_d^B}{dn_f^{Sm}} = \frac{U_{df}/W \frac{df(\eta)}{d\eta}}{\frac{df(\eta)}{d\eta} - \frac{\pi W}{4U_{df}}} \quad \text{II-88}$$

Puisque  $df(\eta)/d\eta > 0$ , II-88 est toujours négatif si (cf. II-87)  $U_{df} < 3\pi W/16$ . Or c'est bien le cas ici puisque  $U_{df} = .9$  et  $W = 2\text{ev}$ . Il appert donc de cette dernière expression que (cf. figure II-10): il existe 1) toujours une région  $\xi_{d1}^B < \xi_d^B < \xi_{d2}^B$  pour laquelle il y a trois solutions possibles:  $n_f^{Sm} = 0, 1$  et  $0 < n_f^{Sm} < 1$  et 2) aucune région telle que la solution intermédiaire serait une solution unique. Ce résultat est valable quelque soit la valeur de la constante de réseau  $a_{BS}$ . Il existe donc des cas pour lesquels, bien que les effets de taille soient favorables à la délocalisation, la position de la bande d s'y oppose et vice-versa.

Montrons que la solution intermédiaire  $0 < n_f^{Sm} < 1$ , lorsqu'elle existe, est instable. Plaçons nous à une valeur fixe  $\xi_d^B = \xi_d^B$  (voir figure II-10). De II-82 et II-85 et de la définition de  $\eta$  on a:

$$\frac{dn_d^{Sm}}{dn_f^{Sm}} = \frac{-4U_{df}}{\pi W} - \frac{df(\eta)}{d\eta} < 0 \quad \text{II-89}$$

qui est toujours négatif. On en déduit que si on varie l'occupa-

tion du niveau f de  $\delta n_f^{Sm}$  autour de la solution  $n_f^{Sm} = \bar{n}_f^{Sm}$  correspondant à  $\xi_d^B = \bar{\xi}_d^B$ , l'occupation de la bande d du Sm variera, elle, de:

$$\delta n_d^{Sm} = \frac{-4U}{\pi W} \frac{df}{d\eta} \frac{df(\eta)}{d\eta} \delta n_f^{Sm} \quad \text{II-90}$$

d'où:

$$\delta \varepsilon_f^{Sm} = -4 \frac{U}{\pi W} \frac{df}{d\eta} \frac{df(\eta)}{d\eta} \delta n_f^{Sm} \quad \text{II-91}$$

Le niveau de Fermi étant fixe ( $E_F = \xi_d^B$ ), on conclut que le niveau localisé se déplace dans le sens propre à accentuer davantage cette variation du nombre d'électrons localisés et par conséquent, la solution  $0 < n_f^{Sm} < 1$  est instable. Il existe donc, pour une valeur donnée de  $a_{BS}$ , une position critique  $\xi_d^{B*}$  tel que la solution stable soit  $n_f^{Sm} = 1$  si  $\xi_d^B > \xi_d^{B*}$  et  $n_f^{Sm} = 0$  dans le cas contraire. Il est donc impossible de stabiliser une valence intermédiaire lorsque  $x \rightarrow 1$ .

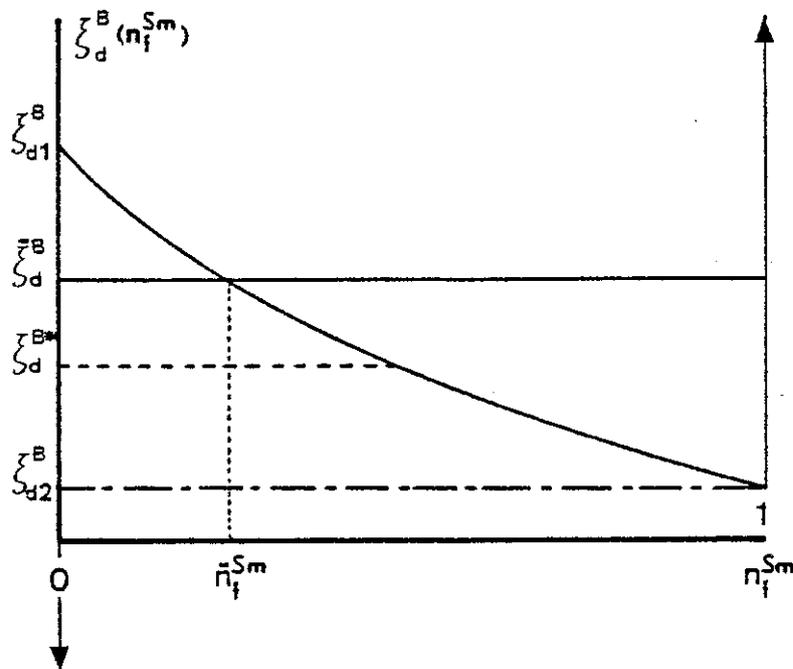


Figure II-10

II-8 b) ii Résultats numériques.

Nous donnons dans la figure II-11 les résultats obtenus ( $\xi_d^B(n_f^{Sm})$  versus  $n_f^{Sm}$ ) de la solution de l'équation II-84 pour quelques valeurs de la différence de constantes de réseaux  $\Delta a = a_{BS} - a_{Sm2+S}$ . Ces courbes montrent clairement les effets respectifs des quantités  $\xi_d^B$  et  $a_{BS}$ . A titre d'exemple, lorsque  $a_{BS}$  augmente, les effets de taille deviennent moins favorables à la délocalisation des électrons f; ceci, comme on s'y attend, peut être compensé par abaissement de la bande de conduction. Quelque soit  $a_{BS}$ , il existe toujours une valeur critique  $\xi_d^{B*}$  au dessus de laquelle il n'y a pas de dépeuplement et en deça de laquelle la délocalisation est complète (ex:  $\Delta a = -.1\text{\AA}$ ;  $\xi_d^{B*} \sim .24\text{ev}$ ).

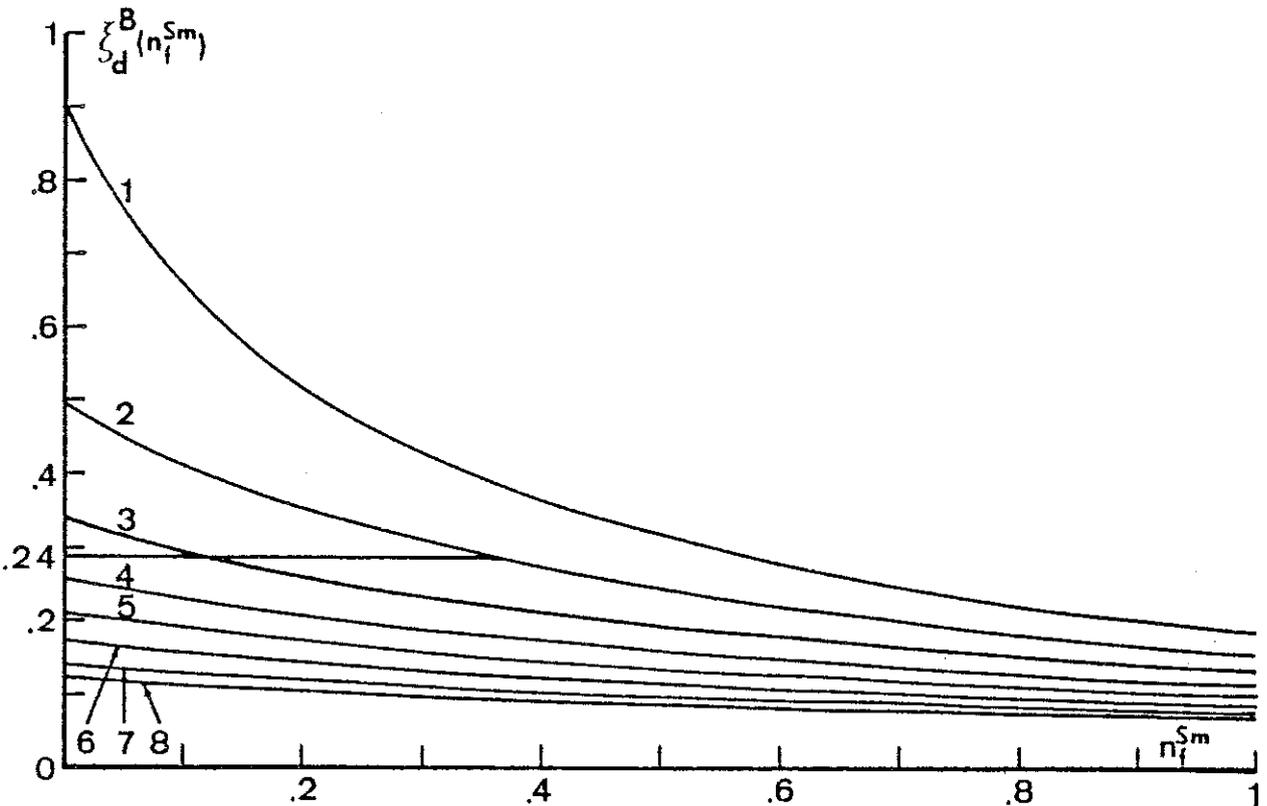


Figure II-11;  $\Delta a = a_{BS} - a_{Sm2+S} = -.2$  (1),  $-.1$  (2),  $0.$  (3),  
 $.1$  (4),  $.2$  (5),  $.3$  (6),  
 $.4$  (7),  $.5$  (8)

Les courbes de transferts de charges sont données dans les figures II-12 et II-13 pour différentes valeurs de  $a_{BS}$  et  $\xi_d^B$ . Plus particulièrement nous avons posé, dans le cas de la figure II-12,  $a_{BS} = 5.87\text{\AA}$  de telle sorte que  $\xi_d^{B*} \sim .24\text{ev}$  (voir figure II-11;  $\Delta a = -.1\text{\AA}$ ). Ont donc été sélectionnées pour cette figure trois valeurs de  $\xi_d^B$  toutes dans le voisinage de  $\xi_d^{B*}$  à savoir:  $-.1$ ,  $.2$  et  $.3\text{ev}$ .

Il est évident que dans les deux premiers cas, constante de réseau et position de la bande d coopèrent ensemble pour induire la transition alors que dans le dernier cas,  $\xi_d^B$  compense les effets de taille et la transition disparaît.

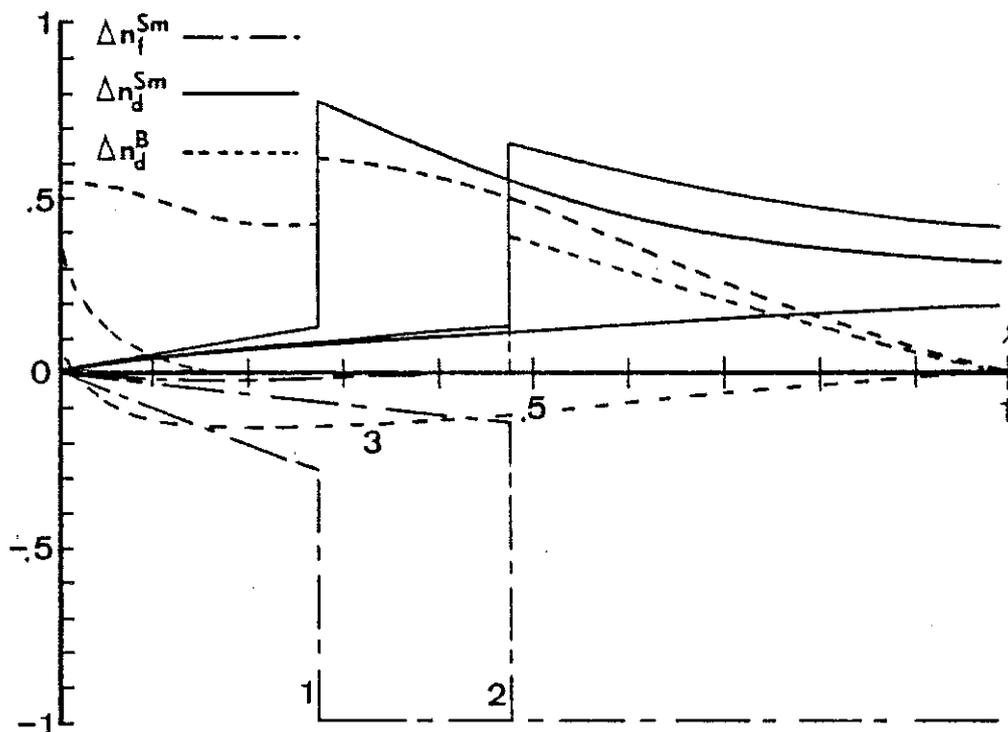


Figure II-12;  $a_{BS} = 5.86$   $\xi_d^B = -.1$  (1),  $.2$  (2),  $.3$  (3)

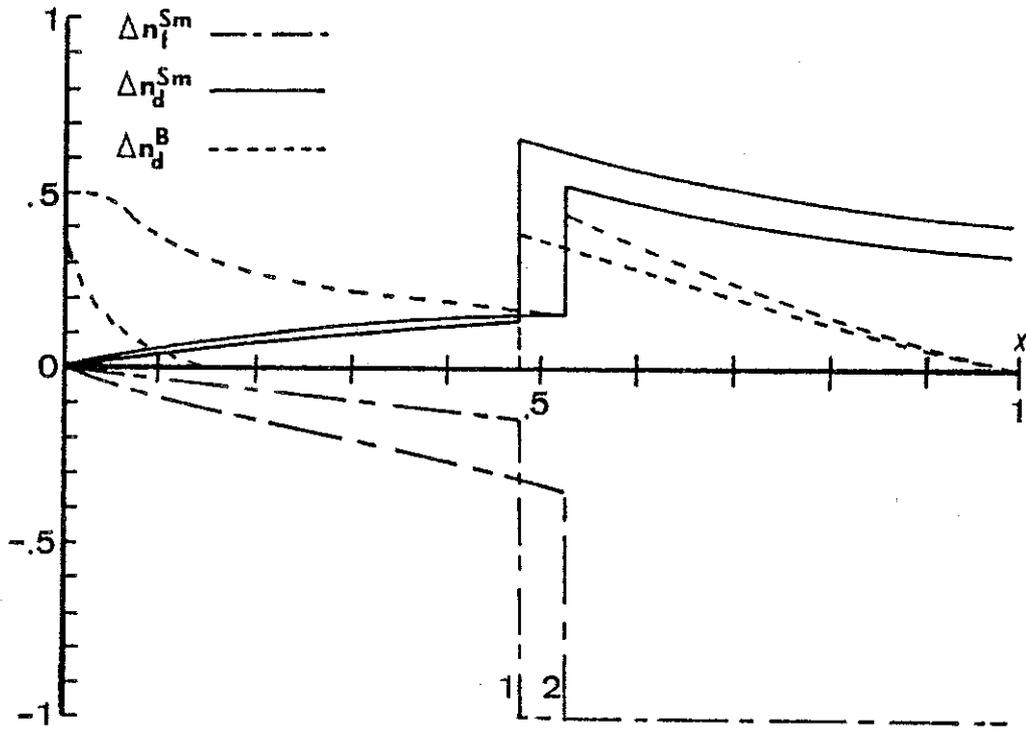
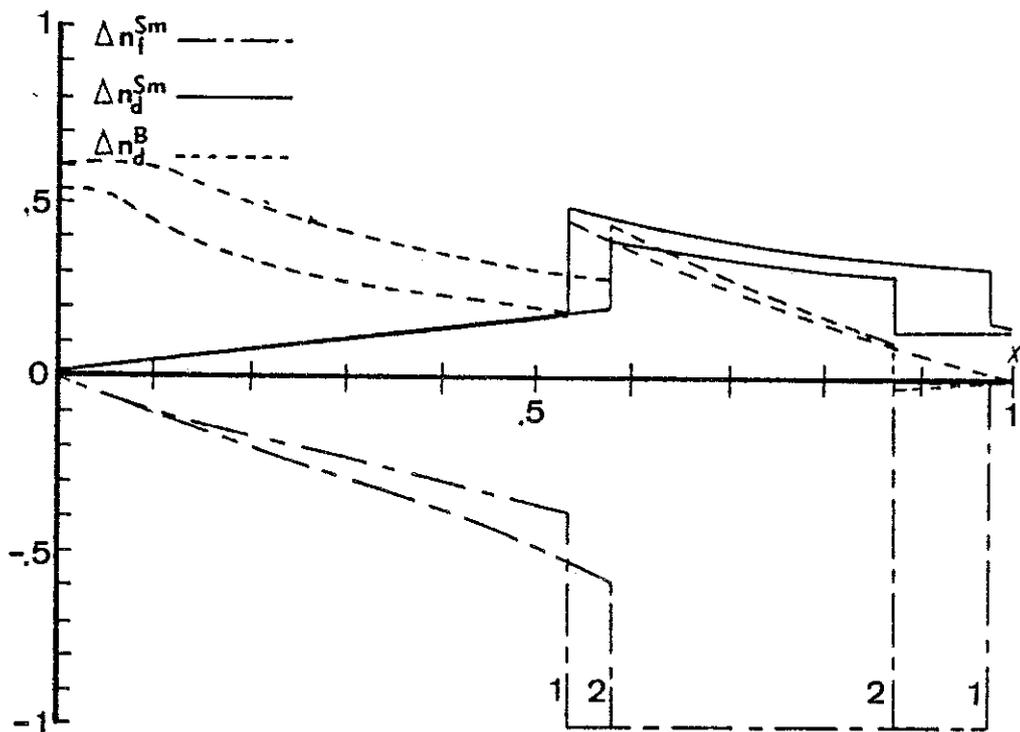


Figure II-13 a);  $\xi_d^B = .2$   $a_{BS} = 5.86$  (1),  $5.97$  (2)

Figure II-13 b);  $\xi_d^B = .2$   $a_{BS} = 6.0$  (1),  $6.1$  (2)



Dans la figure II-13,  $\xi_d^B$  est fixé à  $\xi_d^B = .2\text{ev}$  alors que  $a_{BS}$  prend différentes valeurs. Les courbes de la figure II-13 a) montrent ici encore l'effet de coopération de  $\xi_d^B$  et  $a_{BS}$ . Par contre la figure II-13 b) met en évidence un phénomène compétitif intéressant. Les couples de valeurs  $(\xi_d^B, a_{BS})$  ont été choisis tels qu'il n'y ait pas de délocalisation dans la limite  $x \rightarrow 1$  (ie. pour les deux valeurs de  $a_{BS}$ ,  $\xi_d^{B*} \sim .19\text{ev} < \xi_d^B$ ) alors que les effets électroniques purs sont favorables à la délocalisation ( $\xi_d^B < \xi_d^{Sm}$ ). Il appert donc que le rôle joué par la constante de réseau devient prédominant dans la gamme de concentration élevée et l'alliage hypothétique subit deux transitions du premier ordre: la première entre un état de valence intermédiaire et un état vide et la seconde entre cet état et un état f plein.

Un autre aspect intéressant des résultats de ces deux dernières figures est le comportement de l'alliage dans la région de faible concentration. Il est totalement différent de celui obtenu avec le modèle d'interaction d'Avignon-Ghatak. Notons que dans tous les cas,  $\Gamma(x \text{ faible}) > 1/4$  de telle sorte que le régime de bande en faible concentration est un régime de bande double (voir les figures II-14 a), b) et c) où sont données des courbes typiques de densités d'états). Examinons ce qui se passe dans la limite  $x \rightarrow 0$ . La position du pic additionnel dans la densité d'états partielle  $\rho_d^B(z)$  est  $z^*$  position donnée de II-77 et II-79 avec le changement évident  $\varepsilon_d^B \leftrightarrow \varepsilon_d^{Sm}$  ou directement de II-40 (avec  $x = 0$ ):

$$z^* = \varepsilon_d^{Sm} - 2W\Gamma\left\{1 + \frac{1}{16\Gamma^2}\right\} \quad \text{II-92}$$

Ce pic peut être rempli de  $n$  électrons où  $n$  est donné par (cf. II-81 avec  $\xi_d^B \leftrightarrow \xi_d^{Sm}$ ):

$$n = 2 - \int_{\varepsilon_d^{Sm} - W}^{\varepsilon_d^{Sm} + W} \rho_d^B(z) dz = 2 - \frac{1}{8\Gamma^2} \quad \Gamma > 1/4 \quad \text{II-93}$$

Lorsque  $\Gamma > 1/2\sqrt{2}$ ,  $n > 1$  et un transfert d'électrons  $f$  dans cette bande d'impuretés est possible. Or c'est précisément le cas pour l'ensemble des alliages hypothétiques étudiés: on montre que pour toutes les valeurs de  $a_{BS}$  et  $\xi_d^B$  choisies,  $\Gamma(x=0) > 1/2\sqrt{2}$ .

En plus on montre de II-92 que ce pic additionnel est toujours plus bas que le niveau localisé. La situation, lorsque  $x$  est faible, est schématisée dans la figure II-15.

En faible concentration, on en déduit que la délocalisation des électrons  $f$  se fait par transferts de charges du site de Sm au site B. Ceci explique pourquoi  $\Delta n_d^B = n_d^B - 1$  prend des valeurs finies et positives lorsque  $x \rightarrow 0$  (cf. figures II-12 et II-13). Rappelons à titre de comparaison que dans le cas du modèle d'Avignon-Ghatak la délocalisation, en faible concentration, est induite par la réduction du gap entre le bas de la bande de conduction de l'alliage et le niveau localisé.

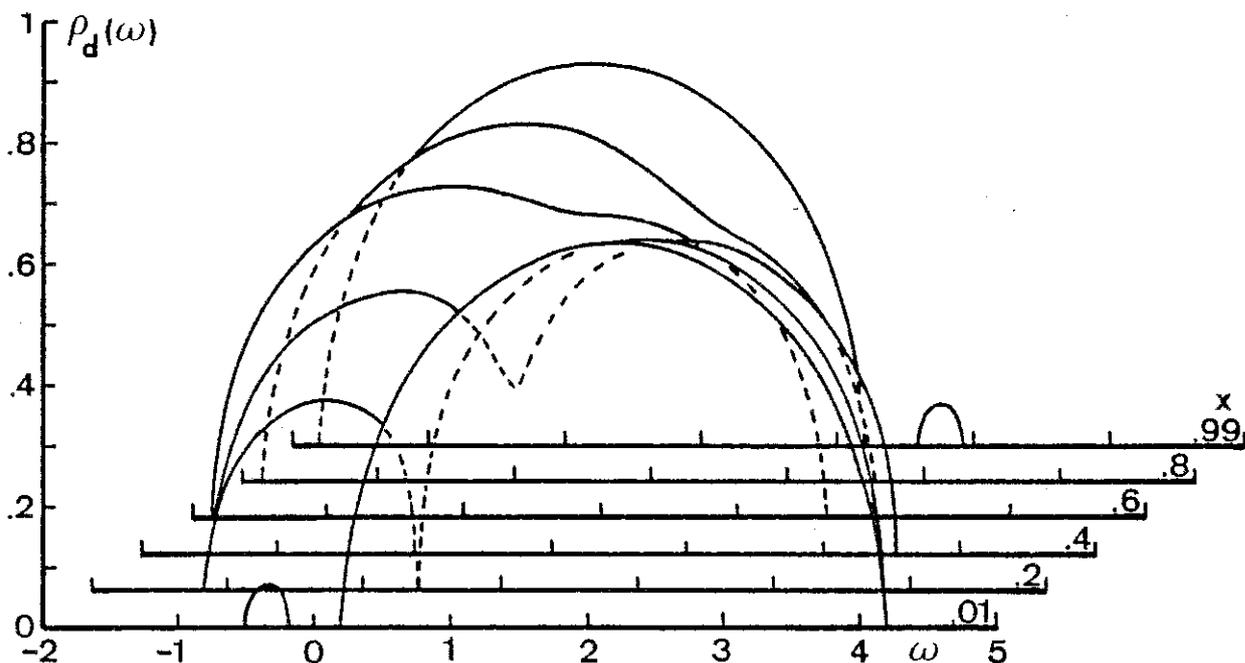


Figure II-14 a)

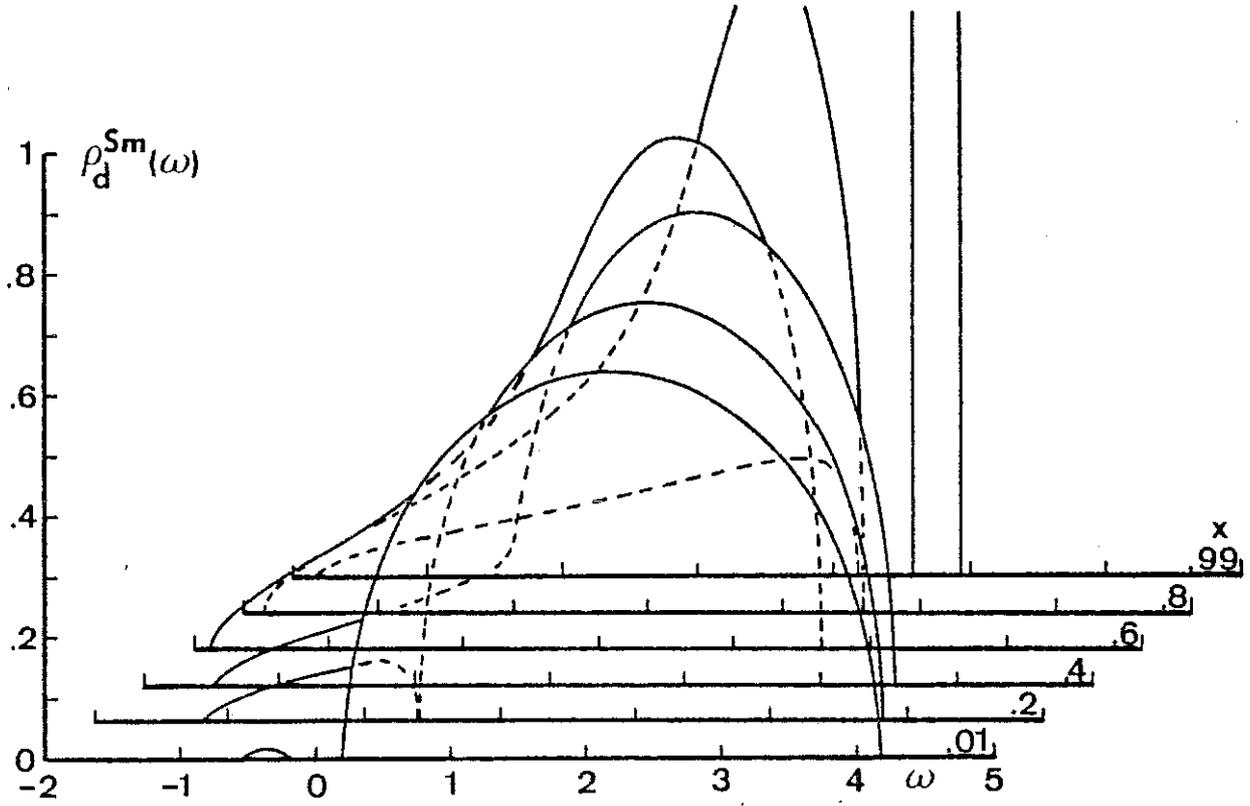


Figure II-14 b)

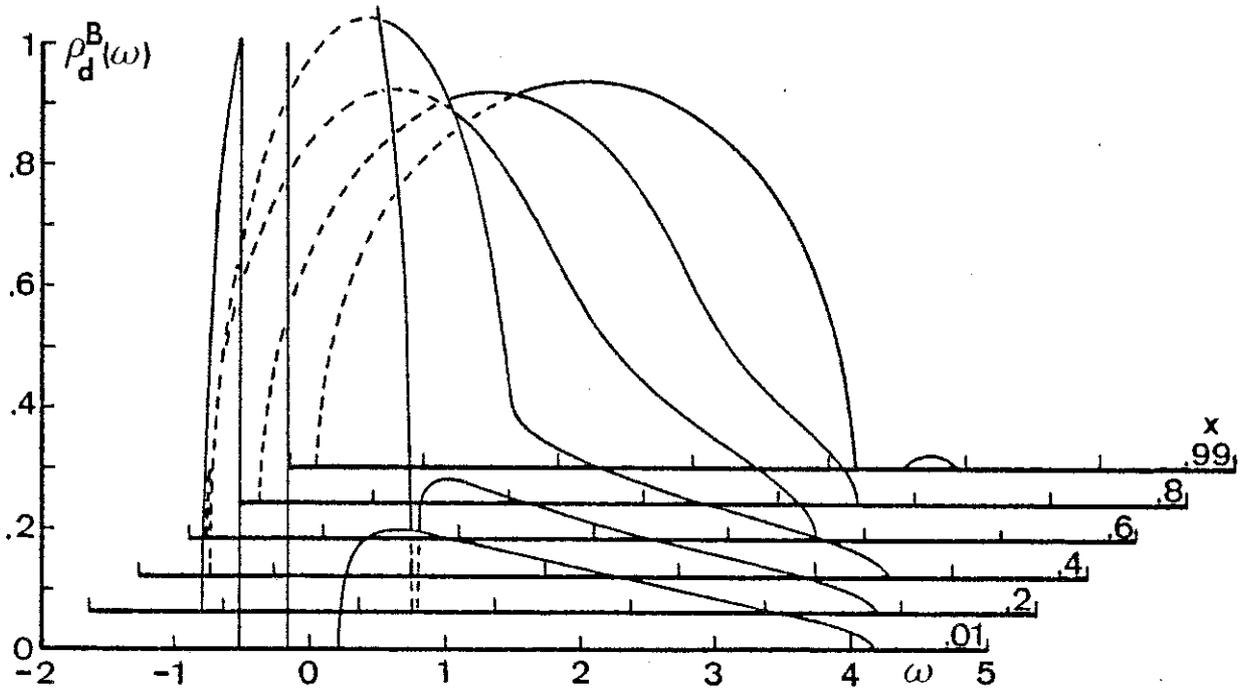


Figure II-14 c)

Figure II-14;  $\xi_d^B = .2$   $a_{BS} = 6.0$

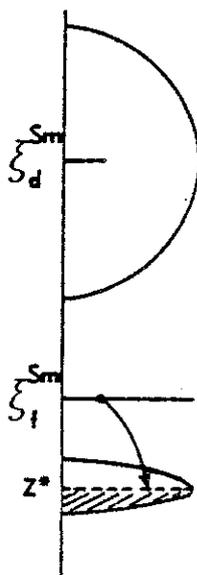


Figure II-15

II-9 Discussion.

Récemment, Gronau et Methfessel<sup>16</sup> ont effectué des mesures de constantes de réseau sur les alliages  $\text{Sm}_{1-x}\text{B}_x\text{S}$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{La}$ ;  $\text{B}^{2+} = \text{Ca}, \text{Yb}$ ), mesures à partir desquelles ils ont conclu que le paramètre fondamental qui gouverne le changement de valence du samarium est l'hybridation du niveau localisé f de celui-ci avec les orbitales d des cations voisins. Selon leur interprétation, les autres paramètres comme la pression chimique n'ont que des effets indirects sur la position relative de ces orbitales f et d et donc sur l'hybridation effective qui en dépend.

L'origine de la différence de comportement des alliages est alors essentiellement réduite à des effets électroniques purs: les orbitales d des ions  $\text{B}^{3+}$  sont plus basses en énergie que celles des ions  $\text{B}^{2+}$  et par conséquent les substitutions trivalentes sont plus aptes que les substitutions divalentes à induire la délocalisation des électrons f du Sm, le recouvrement f-d étant plus important dans les premières que dans les secondes. En plus, les orbitales d ( $\text{B}^{3+}$ ) sont d'autant plus élevées en énergie que le remplissage de la couche interne 4f est important, d'où il appert que les effets d'hybridation f-d ainsi que ses conséquences sur la transition de phase diminuent lorsque le numéro atomique  $N_a$  de l'atome de substitution augmente. En clair, ceci signifie que la concentra-

tion critique ( $x_c$ ) à laquelle l'alliage subit une transition du premier ordre (lorsqu'elle existe) croît lorsque  $N_a$  croît. Ce comportement est effectivement celui observé par ces auteurs:

$B^{3+}$	$N_a$	$x_c$	$a_{BS}$ (Å)
Pr	59	~17%	5.73
Tb	65	~21%	5.52
Dy	66	~23%	5.49
Ho	67	~24%	5.46

Or on devrait s'attendre d'une substitution du Sm par un atome plus lourd à ce que  $x_c$  diminue avec  $N_a$ : la maille effective de l'alliage est alors réduite (effet de pression simulée positive) ce qui à priori est favorable au dépeuplement des états f. Tel n'est pas le cas (cf. tableau plus haut) et ils concluent à une nette prédominance des effets purement électroniques sur les effets de taille d'où ils déduisent que ces derniers ont peu d'influence sur le changement de valence et donc sur la transition de phase.

Des mesures plus récentes encore<sup>13</sup> effectuées par Smirnov et reproduites dans la figure II-1 tendent à infirmer partiellement ces déductions. En particulier celles-ci montrent clairement que les effets de taille ont été sous-estimés. De surcroît, ces résultats indiquent que le mécanisme fondamental responsable de la transition n'est pas tant l'hybridation des orbitales d et f mais plutôt la compétition qui existe entre les effets de taille et les effets purement électroniques.

C'est dans cette optique que nous avons abordé le problème de la délocalisation des électrons f. Les résultats que nous avons obtenus avec le modèle simple (sans hybridation) décrit par l'Hamiltonien II-1 vont tous dans le sens des mesures expérimentales. Nous avons plus spécifiquement montré que la position relative des bandes d de même que les constantes de réseau des composés SmS et BS purs sont les paramètres fondamentaux qui déterminent le comportement général des alliages  $Sm_{1-x}B_xS$  tel que décrit dans la figure II-1.

La première inégalité II-75 indique que la concentration critique  $x_c$  croît en fonction du numéro atomique de l'atome de substitution alors que l'ensemble des inégalités II-75 met en relief l'effet de compétition entre ces deux paramètres. Notons ici que ces inégalités n'ont été démontrées que dans le cas précis pour lequel l'interaction d-f est donnée par le modèle d'Avignon-Ghatak. Lorsqu'en faible concentration le régime de bande en est un de bande simple (cf. section II-3), il est aussi possible d'obtenir des relations semblables avec le modèle d'interaction de Falicov. Notons que  $H_{df}$  prend une forme étendue à tout le système dans le premier cas alors qu'elle est purement locale dans le second. Plus réaliste serait un modèle intermédiaire ne faisant intervenir que l'interaction d-f entre proches voisins ( $Z$ ). Dans ce cas on obtiendrait de II-5 (avec  $G_{ij} = U_{df}^F \delta_{ij} + U_{df}^{AG}/z \delta_{\{i,j\}}$  où  $\delta_{\{i,j\}} = 1$  lorsque  $j$  est proche voisin de  $i$ ):

$$H_{df} = H_{df}^{AG} + H_{df}^F$$

de telle sorte que des inégalités du type II-75 seraient là encore valables. Soulignons cependant que dans tous les cas, nous n'avons pu obtenir de relations aussi simples lorsque le régime de bande en faible concentration est double.

L'hybridation ( $|V|$ ) joue un rôle important non pas dans la détermination de la concentration critique  $x_c$  mais dans l'établissement d'un état de valence intermédiaire au delà de la transition ( $x_c < x \leq 1$ ). En effet 1) dans le SmS pur,  $|V|$  est beaucoup plus petit que le gap ( $|V|$  est de l'ordre de quelques dizaines de meV. alors que le gap vaut  $\sim .1$  ev.); d'autre part 2) les concentrations critiques  $x_c$  sont toutes relativement faibles ( $x_c \sim 20\%$ ; cf. figure II-1). On peut donc admettre que l'hybridation n'a d'effets sensibles que dans le voisinage immédiat de la transition et par conséquent  $x_c$  dépend peu de  $|V|$ . Pour des concentrations supérieures à  $x_c$ , le niveau localisé est dégénéré avec la bande de conduction de l'alliage. En plus le désordre devient alors important et peut éventuellement accentuer les effets d'hybridation. L'élargissement supplémentaire du niveau f dû à ce désordre est probablement à l'origine de la stabilité de l'état de valence intermédiaire observée expérimentalement sur les alliages  $Sm_{1-x}B_xS$  ( $B = Pr, Tb, Dy, Ho$ ;  $B = Gd^1$ ;  $n_f^{Sm} \sim \text{constant pour } x_c < x \leq 1$ ).

II-A Appendice.

Considérons, dans les expressions II-11 et II-12, la partie du champ cristallin qui dépend du nombre d'occupation  $n_f^{Sm}$ :

$$-\lambda(1-x)(1-n_f^{Sm})(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) \quad \text{II-A-1}$$

A l'aide de II-8 et de II-55, on montre que ( $n_f^B = 0$ ):

$$(1-x)(1-n_f^{Sm}) = (1-x)(1-N_f^{Sm}) - xN_d^B + n_d \quad \text{II-A-2}$$

d'où il appert que les déplacements des niveaux d ( $\epsilon_d^B$  et  $\epsilon_d^{Sm}$ ) sont proportionnels à:

$$-\lambda(a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S})n_d \quad \text{II-A-3}$$

Cette contribution provient d'un terme fictif d'interaction à deux corps:

$$-\frac{\lambda}{2N} (a_{Sm3+S} - a_{Sm2+S}) \sum_{ij} n_d^i n_d^j \quad \text{II-A-4}$$

qui aurait été traité dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock. Il est bien connu que cette procédure conduit à compter deux fois le terme d'interaction dans l'énergie du système. En conséquence, on doit le retrancher de l'expression de  $\bar{E}$  d'où l'apparition du second terme de II-56.



CHAPITRE III

GROUPE DE RENORMALISATION DANS L'ESPACE DIRECT

ASPECT FORMEL



Les buts essentiels de toute étude théorique des phénomènes critiques sont: 1) déterminer le jeu des paramètres critiques pour lequel le système physique étudié présente une transition et 2) expliciter la nature de cette transition de même que le comportement des différentes quantités physiques au voisinage de celle-ci. Différentes méthodes de calcul peuvent être utilisées à ces fins. A l'exception de rares cas pour lesquels une solution analytique exacte existe, les développements formels propres à chacune de ces méthodes ne peuvent être menés à bien qu'au dépend de certaines approximations dont la pertinence ne peut être justifiée que pour une gamme bien déterminée des valeurs des paramètres. En effet, à la transition, le système physique change d'état (ex.: transition isolant-métal, ordre-désordre, magnétique-non-magnétique...) et il serait fort surprenant qu'un niveau d'approximation valable en deçà de la transition, le demeure au-delà.

Soyons plus explicite: effectuer une approximation revient essentiellement 1) à négliger systématiquement toute une série de corrélations et 2) à traiter de façon approchée celles qui restent. A titre d'exemple ceci consisterait, avec la méthode des fonctions de Green au delà de l'approximation du champ moyen, à négliger les propagateurs à 3, 4... corps pour ne retenir que ceux à 1 et 2 corps. Cette troncation n'est pas, en général, suffisante pour ramener la hiérarchie des fonctions de Green à un système d'équations résolubles analytiquement et l'on doit procéder à quelques hypothèses additionnelles pour y parvenir. Ces hypothèses peuvent prendre la forme suivante: ne traiter, parmi les corrélations à 2 corps, que celles qui ne font intervenir que des proches voisins. Bref, et ceci est bien connu, il devient très hasardeux au delà de l'approximation Hartree-Fock de donner un sens physique à l'ensemble des niveaux d'approximations mis en oeuvre pour obtenir la solution du problème. Une chose cependant est claire: les relations de phase qui existent entre les opérateurs ne sont, du moins dans le voisinage immédiat de la transition, que très grossièrement

décrites. Il en est par conséquent de même des longueurs de corrélations, distances au delà desquelles deux opérateurs ne sont plus corrélés. Or une transition est un phénomène collectif et toutes corrélations, et ce à tous les ordres de grandeur, y jouent un rôle important. On ne peut donc guère espérer mieux, d'une méthode qui ne les décrit pas proprement, qu'une description qualitative des propriétés physiques du système étudié.

La méthode du Groupe de Renormalisation permet, en partie du moins, de surmonter ce genre de difficultés. C'est la seule qui nous donne la possibilité de traiter simultanément les corrélations à tous les ordres de grandeur. Elle est donc particulièrement intéressante pour l'étude des propriétés physiques d'un système dans le voisinage de ses points critiques. Certes cette méthode comporte certaines difficultés; mais elle constitue, à tout le moins, un outil complémentaire non négligeable.

Dans ces deux derniers chapitres, nous examinons en détail certains aspects de la méthode du Groupe de Renormalisation dans l'espace direct pour des systèmes quantiques telle que proposée par R. Jullien et al<sup>8</sup>. Toute récente est son utilisation pour étudier des systèmes de spins (chaîne Ising, XY...<sup>21</sup>); encore plus récente est son application à des systèmes de fermions (modèle de Hubbard<sup>22</sup>). Dans ce premier chapitre, nous rappelons les principes de la méthode et procédons à quelques développements formels nécessaires à son application à des systèmes de fermions (renormalisation d'opérateurs et de produits d'opérateurs; reproduction du niveau de Fermi). Finalement, dans un dernier chapitre, nous examinons un cas simple de système physique présentant une transition ordre-désordre.

### III-1 Méthode de R.Jullien.

Précisons immédiatement que cette méthode n'est valable qu'à  $T = 0$  et ne permet donc que de décrire l'état fondamental du système étudié. Le principe de la méthode peut être résumé ainsi: Soit  $S$  un système;

- a)  $S$  est découpé en sous-systèmes (ou blocs)  $S_1, S_2, \dots$
- b) l'Hamiltonien  $H_i$  associé au bloc  $S_i$  est résolu exactement.
- c) on choisit, parmi l'ensemble des vecteurs propres de  $H_i$ , un sous-ensemble de vecteurs correspondant généralement (mais pas nécessairement) aux états les plus bas en énergie.
- d) on réécrit l'Hamiltonien  $H_i$  dans cette base préalablement renormalisée.
- e) on réécrit les termes d'interactions inter-blocs dans le produit des sous-espaces choisis pour chacun des blocs.
- f) on obtient ainsi un nouvel Hamiltonien associé à un nouveau système  $S'$  et l'on recommence à l'étape a).

L'ensemble des étapes a) à f) constitue une itération. C'est l'étape de base du Groupe de Renormalisation dans l'espace direct.

Il est important de noter qu'un système quantique possède, même à  $T = 0$ , une dynamique intrinsèque qui se traduit par des fluctuations quantiques. L'état fondamental d'un système  $S$  s'exprime comme un mélange de toutes les configurations possibles soit de spins soit de distributions d'électrons et le découper en sous-systèmes (étape a)) revient essentiellement à restreindre le nombre de configurations retenues et donc à limiter la gamme des fluctuations tenues en compte par le calcul. Quant au reste de l'itération (étapes b) à f)), il conduit à négliger les fluctuations quantiques aux ordres de grandeur inférieure aux dimensions des blocs  $S_i$ . Nous reviendrons dans le second chapitre sur les implications d'une telle procédure. Pour l'instant, nous admettons que le découpage en blocs  $S_i$  est réalisé et nous examinons en détail les étapes b) à f). Pour être plus précis, les sections III-2 à III-4 concernent les étapes b), c) et d) alors que les sections III-5 à III-7 touchent aux étapes e) et f). Finalement on obtient, dans une dernière section (III-8), les densités électroniques dans l'espace réel que permet de générer la méthode au bout d'une infi-

nité d'itérations.

### III-2 Renormalisation.

Soit  $G_i$  un espace d'Hilbert sous-tendu par l'ensemble des vecteurs propres  $\{|\alpha_i^{j_i}\rangle\}$  de l'Hamiltonien  $H_i$  associé au bloc  $S_i$ . La notation utilisée pour les vecteurs propres est la suivante: 1)  $i$  est l'indice de bloc; 2)  $j_i$  est l'indice des vecteurs propres et 3)  $\alpha_i^{j_i}$  représente un ensemble de bons nombres quantiques permettant de caractériser l'état  $j_i$  (ex.: le nombre total d'électrons, la projection selon un axe donné du spin total du système, la parité, etc). Afin de simplifier au maximum la notation, nous convenons de confondre désormais  $\alpha_i^{j_i}$  avec le nombre d'électrons contenus dans l'état  $j_i$  étant bien entendu qu'en toute rigueur il représente l'ensemble des bons nombres quantiques. Cette simplification n'a aucune conséquence sur les développements formels qui suivent. Ce n'est que dans le second chapitre que nous utiliserons une notation complète pour décrire les états  $j_i$ . Cette remarque étant faite, tout ce qui suit peut être étendu aux systèmes de spins (exception faite évidemment des développements propres aux systèmes de fermions). L'indice de bloc  $i$  ne joue, pour le moment, aucun rôle et nous l'omettrons dans la présente section de même que dans la suivante.

Il est clair que les  $|\alpha^j\rangle$  forment un ensemble complet de vecteurs qui obéissent à la relation de fermeture suivante:

$$\sum_{j \in G} |\alpha^j\rangle\langle\alpha^j| = 1 \quad \text{III-1}$$

où  $\in$  signifie "appartient à". Cette dernière relation nous assure que  $G$  est fermé pour tout opérateur  $A$  agissant dans  $G$ . En d'autres mots, si  $|\Psi\rangle \in G$ ,  $A|\Psi\rangle \in G$ . Soit  $\bar{G}$  un sous-espace de  $G$  sous-tendu par l'ensemble des vecteurs propres  $\{|\mu^j\rangle\}$  (ie.  $|\mu^j\rangle \equiv |\alpha^j\rangle$  pour  $|\alpha^j\rangle \in \bar{G}$ ). Soit encore  $P_{\bar{G}}$  l'opérateur de projection dans ce sous-espace. On a:

$$P_{\bar{G}} = \sum_{j \in \bar{G}} |\mu^j\rangle\langle\mu^j| \neq 1 \quad \text{III-2}$$

La projection (ou plus précisément la restriction) d'un opérateur A dans  $\bar{G}$  est:

$$\bar{A} = P_{\bar{G}} A P_{\bar{G}} = \sum_{i,j \in \bar{G}} |\mu^i\rangle\langle\mu^i| A |\mu^j\rangle\langle\mu^j| \quad \text{III-3}$$

Le but du Groupe de Renormalisation est d'obtenir de la solution du bloc  $S_i$  un nouveau bloc "renormalisé" possédant les mêmes caractéristiques que l'ancien. En particulier, ce nouveau bloc doit être décrit en termes d'observables agissant dans un espace fermé et donc muni d'une relation de fermeture. Ce n'est évidemment pas le cas de  $\bar{G}$  et l'expression III-3 ne peut pas, strictement parlant, servir de définition de la renormalisation de A. Afin de remédier à ceci, construisons un nouvel espace d'Hilbert, noté  $\Gamma$ , sous-tendu par un ensemble complet de vecteurs  $\{ |v^j\rangle \}$  obéissant à la relation de fermeture suivante:

$$\sum_{j \in \Gamma} |v^j\rangle\langle v^j| = 1 \quad \text{III-4}$$

Cet espace est construit de la façon suivante: à chaque ket  $|\mu^j\rangle$  de  $\bar{G}$ , on fait correspondre un et un seul ket  $|v^j\rangle$  de  $\Gamma$ . En d'autres mots, l'espace d'Hilbert  $\Gamma$  et le sous-espace  $\bar{G}$  sont isomorphes. Observons que nous avons noté par  $| \ )$  les kets de  $\Gamma$  afin de les différencier des kets  $| \ )$  de  $\bar{G}$ . Notons encore que, comme les  $\mu^j$ , les  $v^j$  représentent un ensemble de bons nombres quantiques qui permettent de caractériser l'état j. La remarque que nous avons faite au début de cette section à propos de la signification de  $\mu^j$  ( $\alpha^j$ ) reste valable pour  $v^j$  et dorénavant celui-ci désignera le nombre d'électrons dans l'état  $|v^j\rangle$ . Malgré le caractère biunivoque de la projection  $|\mu^j\rangle \leftrightarrow |v^j\rangle$ , en général  $\mu^j \neq v^j$ . Le tout est schématisé dans la figure suivante:

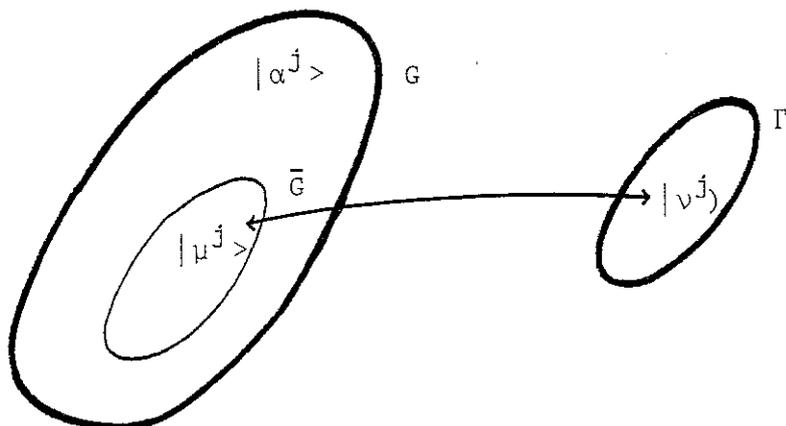


Figure III-1

L'isomorphisme de  $\bar{G}$  et de  $\Gamma$  entraîne l'isomorphisme des espaces duals  $\bar{G}^*$  et  $\Gamma^*$ . En particulier, si  $S$  est l'espace produit  $\bar{G}^* \times \bar{G}$  et  $S' : \Gamma^* \times \Gamma$ , l'isomorphisme implique que:

$$S = S'$$

et le produit scalaire de deux états  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  de  $\bar{G}$  est égal au produit scalaire des états  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  de  $\Gamma$  où  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  sont donnés par:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &\leftrightarrow |\Psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle &\leftrightarrow |\Psi_2\rangle \end{aligned}$$

Il appert donc que si  $\langle \mu^i | A | \mu^j \rangle (= \langle \mu^i | \bar{A} | \mu^j \rangle$ ; cf. III-3) est un élément de la matrice de l'opérateur  $A$  agissant dans  $G$ , il existe un et un seul opérateur  $\bar{A}$  agissant dans  $\Gamma$  tel que:

$$\langle \mu^i | A | \mu^j \rangle = \langle \mu^i | \bar{A} | \mu^j \rangle = (\nu^i | A | \nu^j) \quad \text{III-5}$$

Plus explicitement on a, à l'aide de cette dernière égalité de même que de la relation de fermeture III-4:

$$\bar{A} \leftrightarrow A \quad \text{III-6}$$

où:

$$A = \sum_{i,j \in \Gamma} |\nu^i\rangle \langle \nu^i | A | \nu^j \rangle \langle \nu^j | = \sum_{i,j \in \Gamma} |\nu^i\rangle \langle \mu^i | A | \mu^j \rangle \langle \nu^j | \quad \text{III-7}$$

L'équation III-6 définit une relation biunivoque entre les opérateurs  $\bar{A}$  et  $A$ . On remarque cependant de l'équation III-3 que la relation entre  $A$  et  $\bar{A}$  est simplement univoque (ie. la projection d'un opérateur est une opération univoque). On écrit symboliquement:

$$A \xrightarrow{P_{\bar{G}}} \bar{A} \xrightarrow{\text{Iso}} A$$

que nous noterons dorénavant par:

$$A \xrightarrow{R} \bar{A} \quad \text{III-8}$$

Cette projection de  $A$  sur  $\bar{A}$  définit la renormalisation

de A. Terminons cette section en soulignant que l'équation III-7 permet de réécrire l'Hamiltonien, de même que tout opérateur, dans le nouvel espace  $\Gamma$  et que la relation de fermeture III-4 nous assure que  $\Gamma$  est fermé pour ces opérateurs. En fait, c'est cette relation de fermeture qui constitue, sur le plan formel, le point capital de la méthode.

### III-3 Nature de $\Gamma$ .

La relation de fermeture III-4 sur les états  $|v^j\rangle$  de  $\Gamma$  entraîne qu'il existe dans  $\Gamma$  un état "vide" à partir duquel tous les autres états peuvent être construits par application soit d'opérateurs de création (système de fermions), soit d'opérateurs de spins (système de spins ou de pseudo-spins). A titre d'exemple, les projecteurs sur le vide pour un système de fermions et pour un système de pseudo-spins sont, dans le cas simple où  $\dim(\Gamma) = 2$ :

$$\begin{aligned} \text{fermions:} & \quad |0\rangle\langle 0| = cc^\dagger \\ \text{pseudo-spins:} & \quad |0\rangle\langle 0| = \sigma^- \sigma^+ \end{aligned}$$

où  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  sont des opérateurs de Pauli et  $c, c^\dagger$ , des opérateurs de fermions. Bien que les espaces  $\Gamma$  et  $\bar{\Gamma}$  soient isomorphes, il subsiste en général une ambiguïté sur le choix des relations de commutation des opérateurs à partir desquels l'espace  $\Gamma$  peut être généré. Le système  $S_\Gamma$  associé à l'espace d'Hilbert  $\Gamma$  peut être un système de fermions, de spins (ou pseudo-spins), ou même un système mixte. A chacun de ces systèmes correspond un ou plusieurs Hamiltoniens qui ont exactement la même décomposition spectrale. Notons par:

$$|\mu^i\rangle \leftrightarrow |v_\eta^i\rangle$$

la correspondance biunivoque entre les états de  $\Gamma_\eta$  et de  $\bar{\Gamma}$ . L'indice  $\eta$  réfère à un choix spécifique de la nature des opérateurs qui, appliqués à l'état  $|0_\eta\rangle \in \Gamma_\eta$  génèrent tous les états  $|v_\eta^i\rangle$  de  $\Gamma_\eta$ . Soit  $\{H_\eta\}$  l'ensemble des Hamiltoniens tel que:

$$H_\eta = \sum_{i \in \Gamma_\eta} |v_\eta^i\rangle \langle v_\eta^i | H_\eta | v_\eta^i\rangle \langle v_\eta^i | = \sum_{i \in \Gamma_\eta} |v_\eta^i\rangle \langle \mu^i | H | \mu^i\rangle \langle v_\eta^i |$$

où H est l'Hamiltonien initial agissant dans G. Il s'en suit la correspondance suivante:

$$H \xrightarrow{\vec{R}} \begin{cases} H_{\eta_1} \\ H_{\eta_2} \\ \vdots \\ \vdots \end{cases}$$

de telle sorte que l'ensemble  $\{H_{\eta}\}$  forme une classe d'équivalence. Donnons deux exemples simples afin d'élucider ce point:

1) Supposons que  $H_{\eta_1}$  soit l'Hamiltonien de Hubbard. En changeant les indices de spins par des indices permettant de repérer la position d'un atome (a ou b) à l'intérieur d'une molécule centrée sur la position i, on obtient un second Hamiltonien  $H_{\eta_2}$  équivalent au premier:

$$H_{\eta_1} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

$$H_{\eta_2} = \sum_{ijk} t_{ij} c_{ik}^{\dagger} c_{jk} + U \sum_i n_{ia} n_{ib} \quad k = a \text{ ou } b$$

où  $n_{ip} = c_{ip}^{\dagger} c_{ip}$  ( $p = \sigma, k$ ). Le premier terme de  $H_{\eta_2}$  décrit le transfert d'un électron de l'atome k de la molécule centrée en j vers le même type d'atome (k) appartenant à la molécule centrée en i alors que le second terme représente l'interaction de deux électrons situés à l'intérieur d'une même molécule, l'un se trouvant sur l'atome a, l'autre sur l'atome b.

2) Partant d'un Hamiltonien  $H_{\eta_1}$  "fonction" d'opérateurs de création et de destruction on peut, à l'aide de la transformation de Wigner-Jordan, obtenir un nouvel Hamiltonien  $H_{\eta_2}$  "fonction" lui, d'opérateurs de Pauli. Encore ici, ces deux Hamiltoniens sont équivalents bien que la description physique des systèmes  $S_{\eta_1}$  et  $S_{\eta_2}$  qui leur sont associés soit différente.

#### III-4 Renormalisation d'un produit d'opérateurs.

Rappelons ici deux définitions qui nous seront utiles tout au long de ce chapitre<sup>9</sup> : un opérateur A est du type Bose

lorsqu'il s'exprime comme produit d'un nombre pair d'opérateurs de fermions; il est du type Fermi dans le cas contraire. Le caractère de l'opérateur est indépendant du nombre d'opérateurs "bosons" qui interviennent dans le produit.

Soit  $A_1$  et  $A_2$ , deux opérateurs (type Bose ou Fermi) agissant dans  $G$ . On a: (cf. III-2):

$$P_{\bar{G}} A_1 A_2 P_{\bar{G}} = \sum_{i,j \in \bar{G}} |\mu^i\rangle\langle\mu^i| A_1 A_2 |\mu^j\rangle\langle\mu^j| \quad \text{III-9}$$

et de III-3:

$$P_{\bar{G}} A_1 P_{\bar{G}}^2 A_2 P_{\bar{G}} = \sum_{i,j,k \in \bar{G}} |\mu^i\rangle\langle\mu^i| A_1 |\mu^k\rangle\langle\mu^k| A_2 |\mu^j\rangle\langle\mu^j| \quad \text{III-10}$$

A l'aide de III-1, on peut encore écrire III-9 sous la forme suivante:

$$P_{\bar{G}} A_1 A_2 P_{\bar{G}} = \sum_{\substack{i,j \in \bar{G} \\ k \in G}} |\mu^i\rangle\langle\mu^i| A_1 |\alpha^k\rangle\langle\alpha^k| A_2 |\mu^j\rangle\langle\mu^j| \quad \text{III-11}$$

De ces deux dernières expressions, il appert qu'en général la projection d'un produit d'opérateurs diffère du produit des projections de ces opérateurs. Il y a égalité 1) si la matrice d'un des deux opérateurs (ou des deux) est diagonale dans  $G$ , 2) si un des deux opérateurs (ou les deux) agit uniquement dans  $\bar{G}$  et finalement si  $\bar{G} \equiv G$ . Conformément à la définition III-8, les renormalisations de  $A_1$ ,  $A_2$  et du produit  $A_1 A_2$  sont:

$$\begin{aligned} A_1 &\xrightarrow{R} \hat{A}_1 \\ A_2 &\xrightarrow{R} \hat{A}_2 \\ A_1 A_2 &\xrightarrow{R} \hat{A}_{12} \end{aligned} \quad \text{III-12}$$

où les opérateurs  $\hat{A}_1$ ,  $\hat{A}_2$  et  $\hat{A}_{12}$  sont reliés aux opérateurs  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_1 A_2$  par III-7. On conclut donc qu'à l'exception des trois cas mentionnés,

$$\hat{A}_{12} \neq \hat{A}_1 \hat{A}_2$$

et que:

$$\{A_1, A_2\}_{\pm} \neq \{A_1, A_2\}_{\pm}$$

Les relations de commutation des opérateurs renormalisés ne peuvent donc pas se déduire de celles des opérateurs originaux. Au vue de III-7 cela n'est pas surprenant: ces relations ne peuvent être obtenues que de celles des opérateurs qui permettent de générer  $\Gamma$ .

III-5 Généralisation à un système  $S = \{S_1, S_2, \dots\}$ .

III-5 a) Généralités.

Soit  $S_1, S_2, \dots, S_N$ , un ensemble de  $N$  systèmes indépendants et soit  $G_1, G_2, \dots, G_N$ , l'ensemble des espaces d'Hilbert associés à ces systèmes. L'espace d'Hilbert  $G$  associé au système total  $S$  est le produit tensoriel des  $G_i$ <sup>23</sup>:

$$G = G_1 \otimes G_2 \otimes \dots \otimes G_N$$

Soit  $\{|\alpha_i^{j_i}\rangle\}$  l'ensemble des kets qui sous-tendent le  $i$ ème espace  $G_i$  ( $j_i = 1, 2, 3, \dots, n_i$ ;  $n_i = \dim(G_i)$ ). L'ensemble des kets sous-tendant  $G$  est:

$$\{|\alpha^k\rangle \quad k = 1, 2, 3, \dots, \prod_{j=1}^N n_j\}$$

où  $\Pi$  est l'opération produit. Le sous-espace fermé de  $G$  sous-tendu par l'ensemble des kets de la forme suivante:

$$|\alpha_1^{j_1}\rangle \otimes^{s,a} |\alpha_2^{j_2}\rangle \otimes^{s,a} \dots \otimes^{s,a} |\alpha_N^{j_N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum \pi^{s,a}(k_1 \dots k_N) |\alpha_1^{k_1}\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N^{k_N}\rangle$$

III-13

où:

$$\pi^s(k_1 \dots k_N) = 1$$

$$\pi^a(k_1 \dots k_N) = \begin{cases} 1 & (k_1 \dots k_N) \text{ paire} \\ -1 & (k_1 \dots k_N) \text{ impaire} \end{cases}$$

est le sous-espace symétrique  $G^S$  (ou antisymétrique  $G^a$ ) de  $G$ . Dans III-13, la somme est prise sur toutes les permutations possibles  $(k_1 \dots k_N)$  des indices  $(1 \dots N)$ . Afin de simplifier l'écriture, nous omettrons de spécifier autrement que dans le texte la nature du produit III-13 et nous écrivons simplement un état général sous la forme suivante:

$$|\alpha_1^j\rangle |\alpha_2^j\rangle \dots |\alpha_N^j\rangle \quad \text{III-14}$$

Chacun des espaces d'Hilbert  $G_i$  est fermé:

$$\sum_{j_i \in G_i} |\alpha_i^j\rangle \langle \alpha_i^j| = 1 \quad \text{quelque soit } i \quad \text{III-15}$$

ce qui entraîne la fermeture de  $G^{S,a}$ :

$$\sum_{\substack{j_1 \in G_1 \\ \vdots \\ j_N \in G_N}} |\alpha_1^j\rangle |\alpha_2^j\rangle \dots |\alpha_N^j\rangle \langle \alpha_N^j| \dots \langle \alpha_2^j| \langle \alpha_1^j| = 1 \quad \text{III-16}$$

III-5 b) Projection d'un opérateur dans  $\bar{G}$ .

Soit  $A_i$  un observable qui n'agit que dans l'espace  $G_i$ . La projection de cet opérateur dans un sous-espace  $\bar{G}_{(i)}$  de  $G$  défini par:

$$\bar{G}_{(i)} = G_1 \times G_2 \times \dots \times G_{i-1} \times \bar{G}_i \times G_{i+1} \times \dots \times G_N \quad (\times = \times^{S,a})$$

où  $\bar{G}_i$  est un sous-espace de  $G_i$ , est donnée par: (avec  $|\mu_i^j\rangle \in \bar{G}_i$ ):

$$\begin{aligned} \bar{A}_i = P_{\bar{G}_{(i)}} A_i P_{\bar{G}_{(i)}} &= \sum_{\substack{\{j_k\} \\ \{p_q\}}} |\alpha_1^j\rangle \dots |\mu_i^j\rangle \dots |\alpha_N^j\rangle \langle \alpha_j^j| \dots \langle \mu_i^j| \dots \langle \alpha_1^j| \\ & \quad (\text{par}) A_i |\alpha_1^p\rangle \dots |\mu_i^p\rangle \dots |\alpha_N^p\rangle \langle \alpha_N^p| \dots \langle \mu_i^p| \dots \langle \alpha_1^p| \end{aligned} \quad \text{III-17}$$

où les termes de part et d'autre de  $A_i$  définissent le projecteur  $P_{\bar{G}_{(i)}}$ . Les sommes sont étendues sur tous les  $j_k$  et  $p_q$  tels que

$j_1 \in G_1, j_2 \in G_2, \dots, j_i \in \bar{G}_i, \dots, j_N \in G_N; p_1 \in G_1, \dots, p_i \in \bar{G}_i, \dots, p_N \in G_N$ .  
 Puisque  $A_i$  est un observable, il est nécessairement du type Bose et l'on a:

$$A_i |\alpha_1^{P_1}\rangle \dots |\mu_i^{P_i}\rangle \dots |\alpha_N^{P_N}\rangle = |\alpha_1^{P_1}\rangle \dots A_i |\mu_i^{P_i}\rangle \dots |\alpha_N^{P_N}\rangle$$

Des relations d'orthogonalité  $\langle \alpha_n^{j_n} | \alpha_m^{p_m} \rangle = \delta_{j_n, p_m} \delta_{n, m}$  et des relations de fermetures III-15, on obtient:

$$\bar{A}_i = \sum_{j_i, p_i \in \bar{G}_i} |\mu_i^{j_i}\rangle \langle \mu_i^{j_i} | A_i | \mu_i^{p_i}\rangle \langle \mu_i^{p_i} | \quad \text{III-18}$$

En particulier si  $\bar{G}_i \equiv G_i$ , alors  $\bar{A}_i = A_i$ . Ceci signifie que la matrice d'un observable  $A_i$  n'agissant que dans l'espace  $G_i$  peut être diagonalisée indépendamment dans  $G_i$ . Cela est un résultat évident puisque les systèmes  $S_1, S_2, \dots, S_N$  sont indépendants. Pour des opérateurs du type Bose, le résultat III-18 nous assure que tous les développements effectués dans les sections précédentes pour des systèmes individuels restent valables pour le système total  $S$ . Un développement similaire peut être fait pour le cas où  $A_i$  est du type Fermi. Nous donnons le résultat (sans démonstration) dans la section suivante.

III-5 c) Projection d'un produit d'opérateurs agissant dans des espaces distincts.

III-5 c) i Cas d'opérateurs du type Bose

Soit  $A_i$  et  $A_j$  deux opérateurs du type Bose agissant dans deux espaces différents  $G_i$  et  $G_j$ . La projection du produit de ces opérateurs dans le sous-espace  $\bar{G}_{(i,j)}$  de  $G$  ( $\bar{G}_{(i,j)} = G_1 \times G_2 \times \dots \times \bar{G}_i \times \bar{G}_j \times \dots \times G_N; \times = \times^{s,a}$ ;  $\bar{G}_i$  et  $\bar{G}_j$  sont des sous-espaces de  $G_i$  et  $G_j$ ) est donnée par (la démonstration est la même que celle de la section précédente):

$$P_{\bar{G}_{(i,j)}} A_i A_j P_{\bar{G}_{(i,j)}} = \overline{A_i A_j} = \sum_{\substack{j_i, p_i \in \bar{G}_i \\ j_j, p_j \in \bar{G}_j}} |\mu_i^{j_i}\rangle |\mu_j^{j_j}\rangle \langle \mu_j^{p_j} | A_j | \mu_j^{p_j}\rangle \langle \mu_i^{j_i} | A_i | \mu_i^{p_i}\rangle \quad (\text{par})$$

$$(\text{par}) \langle \mu_i^{j1} | A_i | \mu_i^{p1} \rangle \langle \mu_j^{pj} | \langle \mu_i^{p1} | \quad \text{III-19}$$

On montrerait encore que :

$$\bar{A}_i = P_{\bar{G}(i,j)} A_i P_{\bar{G}(i,j)} = \sum_{\substack{j_i, p_i \in \bar{G}_i \\ j_j \in \bar{G}_j}} | \mu_i^{j1} \rangle | \mu_j^{jj} \rangle \langle \mu_i^{j1} | A_i | \mu_i^{p1} \rangle \langle \mu_j^{jj} | \langle \mu_i^{p1} | \quad \text{III-20}$$

et une expression semblable pour  $\bar{A}_j$ . Combinant III-19 et III-20, on obtient :

$$\overline{A_1 A_2} = \bar{A}_1 \bar{A}_2 \quad \text{III-21}$$

c'est-à-dire que la projection du produit de deux opérateurs du type Bose agissant dans deux espaces différents est égal au produit de leur projection. Une conséquence immédiate est que : si  $\{A_i, A_j\}_- = 0$  alors  $\{\bar{A}_i, \bar{A}_j\}_- = 0$ .

### III-5 c) ii Cas d'opérateurs du type Fermi.

Afin de fixer les idées, étudions immédiatement le cas d'un produit d'opérateurs de fermions de la forme suivante :  $c_i^\dagger(q)$   $c_j(q')$  où  $i$  et  $j$  sont les indices des espaces  $G_i$  et  $G_j$  et  $q, q'$ , des indices additionnels internes aux systèmes  $S_i$  et  $S_j$ . Leur signification deviendra apparente dans le prochain chapitre. La projection de ce produit dans  $\bar{G}(i,j)$  est donnée par :

$$P_{\bar{G}(i,j)} c_i^\dagger(q) c_j(q') P_{\bar{G}(i,j)} = \sum_{\substack{\{j_k\} \\ \{p_q\}}} | \alpha_1^{j1} \rangle \dots | \mu_i^{j1} \rangle \dots | \mu_j^{jj} \rangle \dots | \alpha_N^{jN} \rangle \langle \alpha_N^{jN} | \dots \langle \mu_j^{jj} | \dots \langle \mu_i^{j1} | \dots \langle \alpha_1^{j1} | c_i^\dagger(q) c_j(q')$$

$$(\text{par}) | \alpha_1^{p1} \rangle \dots | \mu_i^{p1} \rangle \dots | \mu_j^{pj} \rangle \dots | \alpha_N^{pN} \rangle \langle \alpha_N^{pN} | \dots \langle \mu_j^{pj} | \dots \langle \mu_i^{p1} | \dots \langle \alpha_1^{p1} | \quad \text{III-22}$$

où les sommes sont étendues à tous les états tels que  $j_n \in G_n$  ( $n \neq i, j$ ) et  $j_i \in \bar{G}_i$ ,  $j_j \in \bar{G}_j$  (idem pour les  $p_n$ ). Selon la convention que nous avons adoptée,  $\alpha_i^{j1}$  (de même que  $\mu_i^{j1}$ ) représente le nombre d'élec-

trons contenus dans l'état  $j_1$ . Le système S étant ici un système de fermions, on peut donc écrire:

$$c_i^\dagger(q) |\alpha_k^{jk}\rangle = (-1)^{\alpha_k^{jk}} |\alpha_k^{jk}\rangle c_i^\dagger(q)$$

d'où (avec  $j > i$ ; le cas  $j < i$  s'obtient de façon identique):

$$c_i^\dagger(q) c_j(q') |\alpha_1^{P_1}\rangle \dots |\mu_1^{P_1}\rangle \dots |\mu_j^{P_j}\rangle \dots |\alpha_N^{P_N}\rangle = \tag{III-23}$$

$$(-1)^{\sum_{k=i+1}^{j-1} \alpha_k^{P_k}} (-1)^{\mu_i^{P_i}} |\alpha_1^{P_1}\rangle \dots c_i^\dagger(q) |\mu_1^{P_1}\rangle \dots c_j(q') |\mu_j^{P_j}\rangle \dots |\alpha_N^{P_N}\rangle$$

où nous posons  $\sum_{i+1}^j \equiv 0$ . Compte tenu de III-23 et des relations d'orthogonalité, III-22 se réduit à:

$$\text{III-22} = \sum_{\{j_k\}} (-1)^{\sum_{k=i+1}^{j-1} \alpha_k^{j_k}} (-1)^{\mu_i^{P_i}} \langle \mu_i^{j_i} | c_i^\dagger(q) | \mu_i^{P_i} \rangle \langle \mu_j^{j_j} | c_j(q') | \mu_j^{P_j} \rangle$$

$p_i \in \bar{G}_i, p_j \in \bar{G}_j$  III-24

$$(\text{par}) |\alpha_1^{j_1}\rangle \dots |\mu_1^{j_i}\rangle \dots |\mu_j^{j_j}\rangle \dots |\alpha_N^{j_N}\rangle \langle \alpha_N^{j_N} | \dots \langle \mu_j^{j_j} | \dots \langle \mu_i^{j_i} | \dots \langle \alpha_1^{j_1} |$$

De même on montrerait que:

$$P_{\bar{G}}(i,j) c_i^\dagger(q) P_{\bar{G}}(i,j) = \sum_{\{j_k\}} (-1)^{\sum_{k=1}^{i-1} \alpha_k^{j_k}} \langle \mu_i^{j_i} | c_i^\dagger(q) | \mu_i^{P_i} \rangle$$

$p_i \in \bar{G}_i$  III-25

$$(\text{par}) |\alpha_1^{j_1}\rangle \dots |\mu_1^{j_i}\rangle \dots |\mu_j^{j_j}\rangle \dots |\alpha_N^{j_N}\rangle \langle \alpha_N^{j_N} | \dots \langle \mu_j^{j_j} | \dots \langle \mu_i^{j_i} | \dots \langle \alpha_1^{j_1} |$$

où  $\{j_k\}$  a la même signification qu'en III-22. D'une expression semblable pour la projection de  $c_j(q')$ , expression qui diffère de III-25 par la présence du terme de phase  $(-1)^{\mu_1^{j_1}}$  ( $j > i$ ), de même que de III-25 et III-24, on montre que:

$$P_{\bar{G}}(i,j) c_i^\dagger(q) c_j(q') P_{\bar{G}}(i,j) = P_{\bar{G}}(i,j) c_i^\dagger(q) P_{\bar{G}}^2(i,j) c_j(q') P_{\bar{G}}(i,j)$$

c'est-à-dire:

$$\overline{c_i^\dagger(q)c_j(q')} = \bar{c}_i^\dagger(q)\bar{c}_j(q')$$

III-26

et la projection d'un produit d'opérateurs du type Fermi agissant dans deux espaces différents est égale au produit de leurs projections. Certes la démonstration en a été faite dans un cas particulier mais puisqu'un opérateur du type Fermi peut toujours s'exprimer comme produit d'un opérateur du type Bose par un opérateur de fermion, la conclusion demeure, elle, générale.

Remarquons (cf. III-25) que la projection d'un opérateur  $A_i$  du type Fermi diffère de celle d'un opérateur du type Bose en ce qu'elle fait intervenir un terme de phase qui dépend du nombre d'électrons contenus dans tous les sous-systèmes  $S_j$  ( $j < i$ ). Ceci est à l'origine, comme nous le verrons plus loin, de sérieuses difficultés qui limitent l'application de la méthode du Groupe de Renormalisation dans le cas de systèmes de fermions.

### III-6 Renormalisation de S.

Procédons comme dans la section III-2. Soit  $\{|\mu_1^j\rangle\}, \{|\mu_2^j\rangle\}, \dots, \{|\mu_N^j\rangle\}$  des ensembles de kets qui sous-tendent les sous-espaces  $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots, \bar{G}_N$  de  $G_1, G_2, \dots, G_N$  associés aux sous-systèmes  $S_1, S_2, \dots, S_N$  de  $S$ . A chaque ket  $|\mu_i^j\rangle$  on fait correspondre un et un seul ket  $|v_i^j\rangle$  d'un nouvel espace d'Hilbert  $\Gamma_i$  muni de la relation de fermeture suivante:

$$\sum_{j_i \in \Gamma_i} |v_i^j\rangle \langle v_i^j| = 1 \quad \text{III-27}$$

On construit de cette façon un nouvel espace  $\Gamma$  qui, explicitement, est donné par le produit tensoriel symétrique ou antisymétrique des  $\Gamma_i$  (les deux cas sont possibles puisqu'il existe une ambiguïté sur la nature des opérateurs qui permettent de générer les  $\Gamma_i$ ; voir section III-3):

$$\Gamma^{s,a} = \Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \dots \times \Gamma_N \quad \times = \times^{s,a} \quad \text{III-28}$$

Les sous-espaces  $\bar{G}$  de  $G$  ( $\bar{G} = \bar{G}_1 \times \bar{G}_2 \times \dots \times \bar{G}_N$ ) et  $\Gamma^{a,s}$  sont

isomorphes. Les relations III-27 nous assurent que  $\Gamma^{s,a}$  est fermé:

$$\sum_{\{j_k\}} |v_1^{j_1}\rangle |v_2^{j_2}\rangle \dots |v_N^{j_N}\rangle \langle v_N^{j_N}| \dots \langle v_2^{j_2}| \langle v_1^{j_1}| = 1 \quad \text{III-29}$$

où la somme porte sur tous les  $j_k$  tels que  $j_k \in \Gamma_k$ . L'isomorphisme de  $\bar{G}$  et  $\Gamma^{a,s}$  donne un sens au produit scalaire ( $\bar{G}X\bar{G} = \Gamma^{a,s}X\Gamma^{a,s}$ ) et nous permet donc de définir la renormalisation d'un opérateur A agissant dans G. Soit:

$$\langle \mu_N^{j_N} | \dots \langle \mu_1^{j_1} | A | \mu_1^{p_1} \rangle \dots | \mu_N^{p_N} \rangle$$

un élément de matrice de A. Il existe un et un seul opérateur A agissant dans  $\Gamma$  tel que (cf. III-5):

$$\langle v_N^{j_N} | \dots \langle v_1^{j_1} | A | v_1^{p_1} \rangle \dots | v_N^{p_N} \rangle = \langle \mu_N^{j_N} | \dots \langle \mu_1^{j_1} | A | \mu_1^{p_1} \rangle \dots | \mu_N^{p_N} \rangle$$

d'où la définition de la renormalisation de A (cf. III-8 et III-7):

$$A \xrightarrow{R} \bar{A}$$

avec:

$$A = \sum_{\substack{\{j_k\} \\ \{p_q\}}} |v_1^{j_1}\rangle \dots |v_N^{j_N}\rangle \langle \mu_N^{j_N} | \dots \langle \mu_1^{j_1} | A | \mu_1^{p_1} \rangle \dots | \mu_N^{p_N} \rangle \langle v_N^{p_N} | \dots \langle v_1^{p_1} | \quad \text{III-30}$$

De III-21 et III-26 on déduit que si deux opérateurs  $A_i$  et  $A_j$  (type Bose ou Fermi) agissent dans deux espaces différents  $G_i$  et  $G_j$ , alors la renormalisation de leur produit est égale au produit de leur renormalisation :

$$A_i \xrightarrow{R} \bar{A}_i$$

$$A_j \xrightarrow{R} \bar{A}_j$$

$$A_i A_j \xrightarrow{R} \bar{A}_{ij} = \bar{A}_i \bar{A}_j$$

En particulier on a:

$$\{A_i, A_j\}_{\pm} \xrightarrow{R} \{\bar{A}_i, \bar{A}_j\}_{\pm}$$

Lorsque  $A_i$  est un opérateur du type Bose, on obtient directement de III-18 et des relations de fermeture III-27:

$$A_i \xrightarrow{R} A_i$$

$$A_i = \sum_{j_i, p_i} |v_i^{j_i}\rangle \langle \mu_i^{j_i} | A_i | \mu_i^{p_i} \rangle \langle v_i^{p_i} | \quad \text{III-31}$$

expression identique à celle déjà obtenue pour un système isolé (cf. III-7). Si  $A_i$  et  $A_j$  sont deux opérateurs de ce type, la renormalisation de leur produit s'obtient simplement du produit d'expressions telles que III-31. Par contre, lorsque  $A_i$  est du type Fermi, sa renormalisation ne s'exprime pas sous une forme aussi simple que celle de III-31; apparaissent alors des termes de phases (cf. III-25). Au lieu d'explicitier la renormalisation d'un tel opérateur, cherchons plutôt l'expression de la renormalisation d'un produit d'opérateurs de ce type. Nous porterons plus particulièrement notre attention sur la renormalisation du produit suivant:  $c_i^\dagger(q)c_j(q')$ . Deux cas possibles sont à examiner:  $\Gamma$  est 1) symétrique ou 2) antisymétrique.

III-6 a) Renormalisation dans  $\Gamma^a$ .

Dans ce cas, les états de bloc  $|v_i^{j_i}\rangle$  sont obtenus par application de  $v_i^{j_i}$  opérateurs de création sur le vide  $|0_i\rangle$ . Permuter deux de ces états appartenant à deux espaces différents  $\Gamma_i$  et  $\Gamma_j$  revient à permuter en bloc les opérateurs de création de telle sorte que l'on peut écrire:

$$|v_i^{j_i}\rangle |v_n^{j_n}\rangle = (-1)^{v_i^{j_i} v_n^{j_n}} |v_n^{j_n}\rangle |v_i^{j_i}\rangle \quad \text{III-32}$$

La projection du produit  $c_i^\dagger(q)c_j(q')$  dans  $\bar{G} = \bar{G}_1 \otimes \dots \otimes \bar{G}_N$  est donnée par l'expression III-24 pour laquelle toutes les quantités  $\alpha_i^{j_i}$  ont été remplacées par  $\mu_i^{j_i}$  (il s'agit en fait d'une généralisation de III-24 faisant intervenir le projecteur  $P_{\bar{G}}^{(1,2,\dots,N)}$ ) où  $\bar{G}(1,2,\dots,N) = \bar{G}$ . La renormalisation du produit est notée  $A_{ij}^{qq'}$ . Son expression est (cf. III-30):

$$c_i^\dagger(q) c_j(q') \xrightarrow{R} A_{ij}^{qq'} = \sum_{\substack{\{j_k\} \\ P_i, P_j}} (-1)^{\sum_{k=i}^{j-1} \mu_k^{jk}} \langle \mu_i^{ji} | c_i^\dagger(q) | \mu_i^{Pi} \rangle \langle \mu_j^{jj} | c_j(q') | \mu_j^{Pj} \rangle$$

$$(\text{par}) \quad |v_1^j\rangle \dots |v_i^j\rangle \dots |v_j^j\rangle \dots |v_N^j\rangle (v_N^j | \dots (v_j^j | \dots (v_i^j | \dots (v_1^j |$$

III-33

Les projecteurs de cette dernière expression se développent, conformément à III-32, en:

$$\left[ (v_i^{Pi} + v_i^{ji}) \sum_{k=1}^{i-1} v_k^{jk} + (v_j^{Pj} + v_j^{jj}) \sum_{k=1}^{j-1} v_k^{jk} \right] | \dots | \rangle ( | \dots ( | = (-1)$$

$$(\text{par}) \quad |v_i^j\rangle |v_j^j\rangle \{ |v_1^j\rangle \dots |v_N^j\rangle (v_N^j | \dots (v_1^j | \} (v_j^j | (v_i^j |$$

III-34

où  $\sum_{k=1}^{j-1}$  couvre toutes les valeurs de k sauf k = i et où le projecteur entre crochet ne contient pas les kets  $|v_i^j\rangle$  et  $|v_j^j\rangle \dots$ . Posons  $v_i^{ji} = \mu_i^{ji} - m$  où m est le nombre minimum d'électrons retenus dans le bloc  $S_i$  (nous donnerons la signification de m dans la section III-7). On a évidemment:

$$\begin{aligned} \mu_j^{jj} &= \mu_j^{Pj} - 1 \\ \mu_i^{ji} &= \mu_i^{Pi} + 1 \end{aligned}$$

III-35

de telle sorte que III-33 se réduit, avec III-34 et III-35, a:

$$A_{ij}^{qq'} = (-1)^{m(j-i-1)} \sum_{\{j_k\}} (-1)^{\mu_i^{ji}} \langle \mu_i^{ji+1} | c_i^\dagger(q) | \mu_i^{ji} \rangle \langle \mu_j^{jj-1} | c_j(q') | \mu_j^{jj} \rangle$$

$$(\text{par}) \quad | \mu_i^{ji+1-m} \rangle | \mu_j^{jj-1-m} \rangle \{ |v_1^j\rangle \dots |v_N^j\rangle (v_N^j | \dots (v_1^j | \} ( \mu_j^{jj-m} | ( \mu_i^{ji-m} |$$

III-36

Mais des relations de fermeture III-27 on a:

$$\sum_{\{j_k\}} |v_1^j\rangle \dots |v_N^j\rangle (v_N^j | \dots (v_1^j | = \prod_{\{j_k\}} \left\{ \sum_{j_k} |v_k^j\rangle (v_k^j | \right\} = 1$$

où sont exclus de la somme et du produit les termes  $j_i$  et  $j_j$ . Finalement on obtient, avec  $j = i + n$  ( $n > 0$ ):

$$A_{i,i+n}^{qq'} = (-1)^{m(n-1)} \sum_{j_i, j_{i+n}} (-1)^{\mu_i^{j_i}} \langle \mu_i^{j_i+1} | c_i^\dagger(q) | \mu_i^{j_i} \rangle \langle \mu_{i+n}^{j_{i+n}-1} | c_j(q') | \mu_{i+n}^{j_{i+n}} \rangle$$

$$(\text{par}) \quad | \mu_i^{j_i+1-m} \rangle | \mu_{i+n}^{j_{i+n}-1-m} \rangle ( \mu_{i+n}^{j_{i+n}-m} | ( \mu_i^{j_i-m} |$$

III-37

III-6 b) Renormalisation dans  $\Gamma^S$ .

Ce cas est plus simple à traiter car lorsque  $\Gamma$  est symétrique:

$$|v_i^{j_i}\rangle |v_j^{j_j}\rangle = |v_j^{j_j}\rangle |v_i^{j_i}\rangle$$

ce qui nous permet d'écrire les projecteurs de III-33 sous la forme suivante:

$$| \dots \rangle \langle \dots | = |v_i^{j_i}\rangle |v_j^{j_j}\rangle \{ |v_{i+1}^{j_{i+1}}\rangle \dots |v_{j-1}^{j_{j-1}}\rangle \} \{ |v_1^{j_1}\rangle \dots |v_N^{j_N}\rangle \}$$

$$(v_N^{j_N} | \dots (v_1^{j_1} | \{ (v_{j-1}^{j_{j-1}} | \dots (v_{i+1}^{j_{i+1}} | \} (v_j^{j_j} | (v_i^{j_i} |$$

III-38

A l'aide de III-38 et des relations de fermeture III-27, on obtient avec  $v_i^{j_i} = \mu_i^{j_i} - m$ :

$$B_{i,i+n}^{qq'} = \sum_{j_i, j_{i+n}} (-1)^{\mu_i^{j_i}} \langle \mu_i^{j_i+1} | c_i^\dagger(q) | \mu_i^{j_i} \rangle \langle \mu_{i+n}^{j_{i+n}-1} | c_j(q') | \mu_{i+n}^{j_{i+n}} \rangle$$

$$(\text{par}) \quad | \mu_i^{j_i+1-m} \rangle | \mu_{i+n}^{j_{i+n}-1-m} \rangle \left\{ \prod_{k=i+1}^{i+n-1} \left[ \sum_{j_k} (-1)^{\mu_k^{j_k}} | \mu_k^{j_k-m} \rangle ( \mu_k^{j_k-m} | \right] \right\} ( \mu_{i+n}^{j_{i+n}-m} | ( \mu_i^{j_i-m} |$$

III-39

où, pour tenir compte du cas  $n = 1$ , on a implicitement posé  $\prod_{i+1}^i = 1$ .

III-6 c) dim( $\Gamma_i$ ) = 2. Transformation de Wigner-Jordan.

Afin de clarifier la situation, donnons un exemple dans le cas particulier où  $\dim(\Gamma_i) = 2$  quelque soit  $i$ . Chaque sous-espace  $\bar{G}_i$  est sous-tendu par deux états notés  $|\mu_i^1\rangle$  et  $|\mu_i^2\rangle$ . Posons  $\mu_i^1 = m$  et  $\mu_i^2 = m + 1$  de telle sorte que l'espace  $\Gamma_i$  est sous-tendu par les deux kets  $|v_i^1\rangle$  et  $|v_i^2\rangle$  donnés par (avec  $v_i^n = \mu_i^n - m$ ):

$$|\mu_i^1\rangle \leftrightarrow |v_i^1\rangle = |0_i\rangle$$

$$|\mu_i^2\rangle \leftrightarrow |v_i^2\rangle = |1_i\rangle$$

De III-37 on obtient, en omettant les indices de blocs dans les expressions des valeurs moyennes:

$$A_{ii+n}^{qq'} = (-1)^{mn} \langle m+1 | c^\dagger(q) | m \rangle \langle m | c(q') | m+1 \rangle |1_i\rangle |0_{i+n}\rangle \langle 1_{i+n} | \langle 0_i |$$

mais, en terme de fermions, les projecteurs s'écrivent <sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} |1_i\rangle |0_{i+n}\rangle \langle 1_{i+n} | \langle 0_i | &= \tilde{c}_i^\dagger |0_i\rangle |0_{i+n}\rangle \langle 0_{i+n} | \langle 0_i | \tilde{c}_{i+n} \\ &= \tilde{c}_i^\dagger \{ \tilde{c}_i \tilde{c}_{i+n} \tilde{c}_{i+n}^\dagger \tilde{c}_i^\dagger \} \tilde{c}_{i+n} \\ &= \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_{i+n} \end{aligned}$$

et on obtient finalement:

$$A_{ii+n}^{qq'} = (-1)^{mn} \langle m+1 | c^\dagger(q) | m \rangle \langle m | c(q') | m+1 \rangle \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_{i+n} \quad \text{III-40}$$

Explicitons de la même manière III-39. On obtient:

$$\begin{aligned} B_{ii+n}^{qq'} &= (-1)^m \langle m+1 | c^\dagger(q) | m \rangle \langle m | c(q') | m+1 \rangle \\ &(\text{par}) |1_i\rangle |0_{i+n}\rangle \left\{ \prod_{k=i+1}^{i+n-1} \left[ (-1)^m \{ |0_k\rangle \langle 0_k | - |1_k\rangle \langle 1_k | \} \right] \right\} \langle 1_{i+n} | \langle 0_i | \end{aligned}$$

Réécrivons les projecteurs qui interviennent dans cette expression en terme d'opérateurs de Pauli. On a:

$$|0_k\rangle \langle 0_k | - |1_k\rangle \langle 1_k | = \sigma_k^- \sigma_k^+ - \sigma_k^+ \sigma_k^- \sigma_k^+ \sigma_k^- = 1 - 2\sigma_k^+ \sigma_k^-$$

d'où l'expression cherchée:

$$B_{ii+n}^{qq'} = (-1)^{mn} \langle m+1 | c^\dagger(q) | m \rangle \langle m | c(q') | m+1 \rangle \left\{ \prod_{k=1}^{n-1} (1 - 2\sigma_{i+k}^+ \sigma_{i+k}^-) \right\} \sigma_i^+ \sigma_{i+n}^-$$

III-41

où rappelons le  $\prod_1^{-1} = 1$ . Il est facile de voir que les expressions III-40 et III-41 sont reliées entre elles par la transformation de Wigner-Jordan :

$$\sigma_n^- = \left\{ \prod_{j<n} (1 - 2\tilde{c}_j^\dagger \tilde{c}_j) \right\} \tilde{c}_n^- ; \tilde{c}_n^- = \left\{ \prod_{j<n} (1 - 2\sigma_j^+ \sigma_j^-) \right\} \sigma_n^- \quad \text{III-42}$$

En effet, de III-42 on montre que :

$$\begin{aligned} \sigma_i^+ \sigma_i^- &= \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_i \\ (1 - 2\tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_i)^2 &= (1 - 2\sigma_i^+ \sigma_i^-)^2 = 1 \\ \sigma_{i+n}^+ \sigma_{i+n}^- &= \left\{ \prod_{k=1}^{n-1} (1 - 2\tilde{c}_{i+n}^\dagger \tilde{c}_{i+n}) \right\} \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_{i+n} \end{aligned}$$

de telle sorte que :

$$\left\{ \prod_{k=1}^{n-1} (1 - 2\sigma_{i+n}^+ \sigma_{i+n}^-) \right\} \sigma_{i+n}^+ \sigma_{i+n}^- = \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_{i+n}$$

et l'on retrouve bien de III-41 l'expression III-40 à l'aide de la transformation III-42.

III-7 Densité électronique dans l'espace réel. Niveau de Fermi.

Supposons qu'à l'itération n le système  $S^{(n)}$  soit composé de  $N/n_S^n$  blocs identiques comprenant chacun  $n_S$  sites pouvant contenir chacun p électrons (p est indépendant de n; méthode de renormalisation à un nombre fixe de niveaux). Pour chaque valeur du nombre d'électrons  $m + k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots, p$ ), on résout exactement l'Hamiltonien  $H_i^{(n)}$  du bloc  $S_i^{(n)}$  et l'on retient  $\lambda_k$  niveaux parmi tous les niveaux d'énergie. Ces niveaux peuvent être le fondamental et les premiers états excités; ils peuvent être dégénérés ou non... . Ce faisant, nous avons formé, lorsque k prend toutes les valeurs permises, un sous-espace  $\bar{G}_i^{(n)}$ . Conformément à la notation déjà uti-

isée, les états de  $\Gamma_i^{(n+1)}$  sont donnés par:

$$|\mu_i^k; \lambda_k\rangle^{(n)} \leftrightarrow |\mu_i^{k-m}; \lambda_k\rangle^{(n+1)}$$

c'est-à-dire, avec  $\mu_i^k = m + k$ :

$$|m+k; \lambda_k\rangle^{(n)} \leftrightarrow |k; \lambda_k\rangle^{(n+1)}$$

III-43

A chacun des espaces  $\Gamma_i^{(n+1)}$  est associé un site renormalisé  $i$  qui remplace le bloc  $S_i^{(n)}$ . Il peut contenir  $k = 0, 1, \dots, p$  électrons. Regroupant ces sites en blocs de  $n_S$  sites, on obtient un nouveau système  $S^{(n+1)}$  formé de  $N/n_S^{(n+1)}$  blocs. A chacun de ceux-ci est associé un Hamiltonien renormalisé  $H_i^{(n+1)}$  que l'on résout à nouveau avec  $m + k$  électrons. Au bout de  $n + q = \frac{\ln N}{\ln n_S}$  itérations, le système  $S^{(n+q)}$  se réduit à un seul site renormalisé  $S$  décrit par III-43.

La question que l'on se pose maintenant est la suivante: quelle relation existe-t-il entre le nombre minimum d'électrons  $m$  ( $k = 0$ ) et la dimension du bloc  $n_S$  pour que, à l'état  $|k; \lambda_k\rangle^{(n+q)}$ , corresponde une densité électronique donnée dans l'espace réel à l'itération 0 (système  $S^{(0)}$  initial)?

Remarquons immédiatement que, à l'itération  $n$ , l'état de bloc  $|m+k; \lambda_k\rangle^{(n)}$  s'exprime comme une combinaison linéaire de configurations correspondant aux différentes distributions possibles des  $m + k$  électrons sur  $n_S$  sites. Cependant  $m + k$  est un bon nombre quantique et la densité électronique est indépendante de cette décomposition. Par conséquent, connaissant la densité à l'itération  $n$ , on peut déduire celle de l'itération précédente ( $n - 1$ ) en ne considérant que l'ensemble des arrangements possibles de  $m + k$  électrons sur  $n_S$  sites sans se soucier des poids associés à chacune de ces configurations.

Considérons donc, afin de répondre à la question posée, l'arbre de la figure III-2. Notons que celui-ci correspond à un arbre d'itérations inversé en ce sens qu'à l'étape notée  $r = 0$  est associée l'itération " $\infty$ " (ie.  $N \rightarrow \infty$ ), à l'étape  $r = 1$  l'ité-

ration " $\infty - 1$ ", etc.

étape r

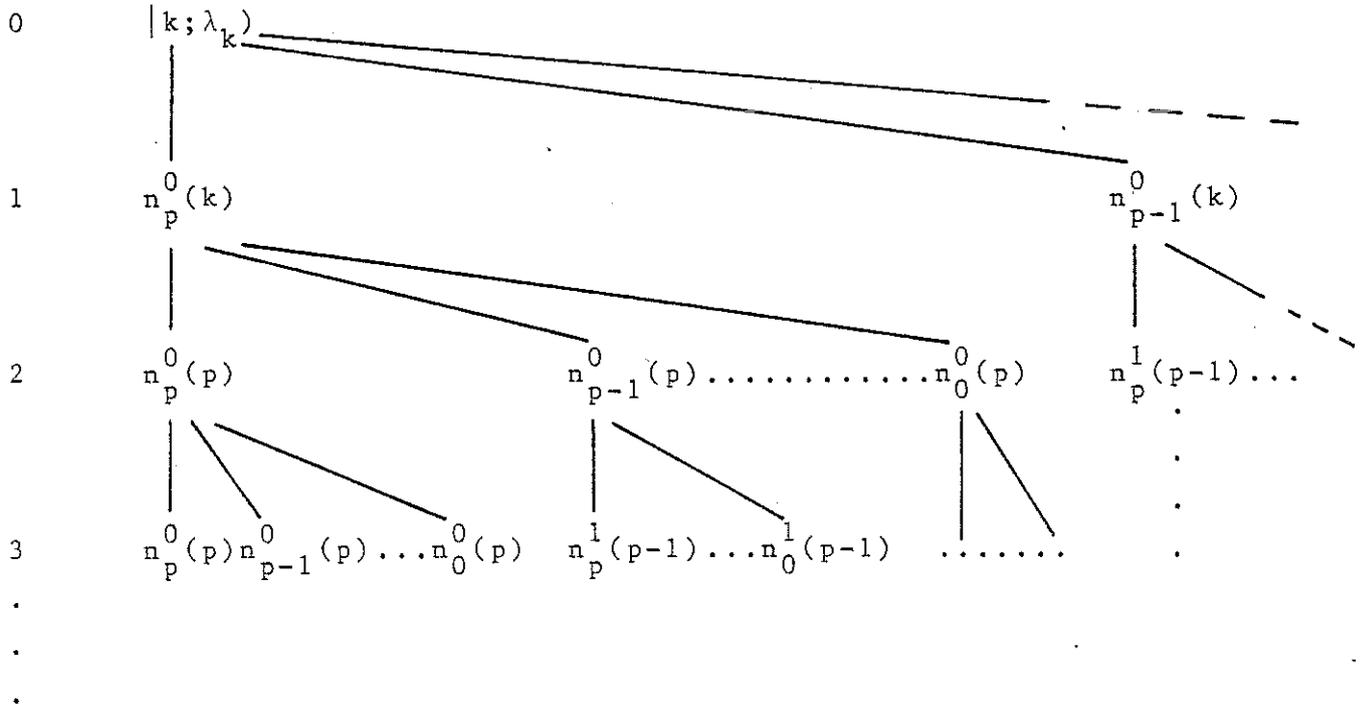


Figure III-2

Soit  $\{n_i^j(\ell)\}$  une suite de  $p + 1$  nombres ( $i = 0, 1, \dots, p$ ) donnant le nombre de sites à  $i = 0, 1, \dots, p$  électrons tel que:

$$\sum_{s=0}^p (p-s)n_{p-s}^j(\ell) = m + \ell \quad \forall j \tag{III-44}$$

$$\sum_{s=0}^p n_{p-s}^j(\ell) = n_s \quad \forall j, \ell$$

$j$  est un indice permettant de distinguer, à l'étape  $r$ , les différents ensembles de branches issus des différentes sources de l'étape  $r - 1$  (ie. les différentes configurations possibles caractérisées par les suites  $\{n_i^j(\ell)\}$ ).

Soit  $d^{(r)}$  la densité électronique dans l'espace réel à

l'étape r. A l'aide de III-44, on montre que:

$$d^{(0)} = k$$

$$d^{(1)} = \frac{1}{n_S} \sum_{s=0}^p (p-s) n_{p-s}^0(k) = \frac{m+k}{n_S}$$

$$d^{(2)} = \frac{1}{n_S^2} \sum_{s=0}^p \left\{ \sum_{t=0}^p (p-t) n_{p-t}^s(p-s) \right\} n_{p-s}^0(k)$$

etc.

De façon générale, on obtient la relation de récurrence suivante:

$$d^{(r)} = \frac{m}{n_S} + \frac{1}{n_S} d^{(r-1)} \tag{III-45}$$

En développant cette relation, on a:

$$d^{(r)} = \frac{m}{n_S - 1} + \frac{k(n_S - 1) - m}{(n_S - 1)n_S^r}$$

et donc finalement:

$$d^{(\infty)} = \frac{m}{n_S - 1} \tag{III-46}$$

Il appert donc que  $d^{(\infty)}$  est indépendant 1) de l'état initial (k), 2) du nombre de niveaux retenus ( $\lambda_k$ ), 3) du fait qu'ils soient dégénérés ou pas et 4) de l'arrangement électronique dans l'espace réel à chaque étape (arrangement caractérisé par la suite  $\{n_i^j(\ell)\}$ ). Remarquons finalement que la renormalisation dans l'espace réel ne permet de générer qu'un nombre fini de densités électroniques et par conséquent, un nombre fini de positions de niveaux de Fermi.

CHAPITRE IV

APPLICATION DU GROUPE DE RENORMALISATION A UN CAS SIMPLE



L'application de la méthode du Groupe de Renormalisation dans l'espace direct à l'Hamiltonien de Falicov (cf. In-1) présente certaines difficultés (essentiellement des problèmes de dégénérescence) que nous n'avons pas encore résolues. Nous avons donc préféré, dans un premier temps, concentrer nos efforts sur un modèle simple dont les propriétés dans certaines limites sont connues (fonctions de corrélation ...) et ce dans un but évident de compréhension de la méthode elle-même et d'identification des difficultés inhérentes à celle-ci.

Plus spécifiquement, le système étudié ici est un système unidimensionnel, sans spin, dont le comportement est décrit par l'Hamiltonien suivant:

$$H = T_0 \sum_i n_i + t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + c.c.) + G \sum_i n_i n_{i+1} \quad \text{IV-1}$$

où  $n_i = c_i^\dagger c_i$ .  $T_0$  est l'énergie du niveau atomique mesurée à partir du niveau de Fermi ( $T = 0$ );  $t$  est l'intégrale de transfert ( $= W/2$  où  $W$  est la largeur de bande);  $G$  est un paramètre qui caractérise la répulsion intra-atomique. Nous étudions le cas d'une bande à moitié pleine.

#### IV-1 Mise en forme pour l'application du Groupe de Renormalisation.

Ecrivons tout d'abord l'Hamiltonien IV-1 sous la forme suivante:

$$H^{(n)} = T_0^{(n)} \sum_i n_i^{(n)} + t^{(n)} \sum_i \{ c_i^{\dagger(n)} c_{i+1}^{(n)} + c.c. \} + G^{(n)} \sum_i n_i^{(n)} n_{i+1}^{(n)} + C^{(n)} \sum_i \hat{l}_i^{(n)} \quad \text{IV-2}$$

où  $n$  est un indice d'itération et  $C^{(n)}$ , comme nous le verrons plus loin, est une constante générée par la méthode (elle sert au calcul de l'énergie fondamentale du système).  $\hat{l}_i^{(n)}$  est l'opérateur

identité. Les différentes quantités apparaissant dans IV-2 sont soumises aux conditions initiales suivantes:

$$T_o^{(0)} = T_o; \quad t^{(0)} = t; \quad G^{(0)} = G; \quad C^{(0)} = 0 \quad \text{IV-3}$$

On peut réécrire IV-2 sous une forme qui met en évidence la formation de blocs:

$$H^{(n)} = \sum_i H_i^{(n)} + \sum_i H_{i,i+1}^{(n)} \quad \text{IV-4}$$

où:

$$H_i^{(n)} = T_o^{(n)} \sum_{p=1}^{n_S} n_i^{(n)}(p) + t^{(n)} \sum_{p=1}^{n_S} \{ c_i^{\dagger(n)}(p) c_i^{(n)}(p+1) + c.c. \} \\ + G^{(n)} \sum_{p=1}^{n_S-1} n_i^{(n)}(p) n_i^{(n)}(p+1) + C^{(n)} \sum_{p=1}^{n_S} \hat{l}_i^{(n)}(p) \quad \text{IV-5}$$

et:

$$H_{i,i+1}^{(n)} = t^{(n)} \{ c_i^{\dagger(n)}(n_S) c_{i+1}^{(n)}(1) + c.c. \} + G^{(n)} n_i^{(n)}(n_S) n_{i+1}^{(n)}(1) \quad \text{IV-6}$$

Dans ces dernières expressions,  $i$  est un indice de bloc alors que  $p$  est un indice interne permettant de repérer un site donné à l'intérieur de ce bloc.  $H_i^{(n)}$  est l'Hamiltonien de bloc et  $H_{i,i+1}^{(n)}$ , l'Hamiltonien d'interaction inter-bloc. Le tout est schématisé dans la figure suivante:

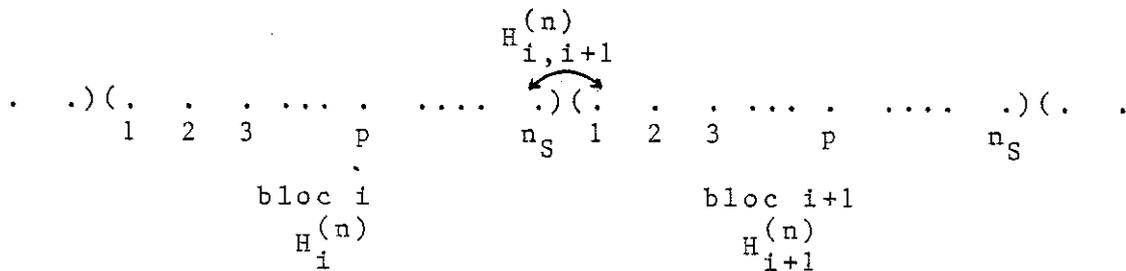


Figure IV-1

Il est à noter que IV-4 est strictement équivalent à IV-2. Conformément à la méthode du Groupe de Renormalisation exposée dans le chapitre précédent, l'Hamiltonien de bloc  $H_i^{(n)}$  est résolu exactement. Le sous-espace  $\bar{G}_i^{(n)}$  est choisi, quelque soit  $n$ , tel que

$\dim(\bar{G}_i^{(n)}) = 2$  et par conséquent nous utilisons, ici, une méthode de renormalisation à deux niveaux. Pour une bande à moitié pleine, on a de III-46 ( $d^{(\infty)} = 1/2$ ):

$$m = \frac{n_S - 1}{2} \quad \text{IV-7}$$

et ces deux niveaux sont les états fondamentaux à  $m = (n_S - 1)/2$  et  $m + 1 = (n_S + 1)/2$  électrons. L'ambiguïté sur la nature des opérateurs qui permettent de générer l'espace d'Hilbert  $\Gamma_i^{(n+1)}$  est ici levée en supposant que ceux-ci sont des fermions et par conséquent, l'Hamiltonien  $H^{(n)}$  décrit donc, quelque soit  $n$ , un système de fermions. Notons que:

$$[\Pi, H_i^{(n)}] = 0 \quad \text{IV-8}$$

où  $\Pi$  est l'opérateur de parité:

$$\begin{aligned} \Pi^2 &= 1 \\ \Pi c_i^{(n)}(q) \Pi &= c_i^{(n)}(n_S - q + 1) \end{aligned} \quad \text{IV-9}$$

Nous désignons par:

$$|k; M; p_M; n\rangle \quad M = m, m+1 \quad \text{IV-10}$$

une combinaison des  $\binom{M}{n_S}$  configurations spatiales possibles de  $M$  électrons sur  $n_S$  sites. Ces états sont supposés former une base de représentation irréductible pour l'opérateur de parité  $\Pi$ . On a:

$$\Pi |k; M; p_M; n\rangle = p_M |k; M; p_M; n\rangle \quad \text{IV-11}$$

Les deux états sélectionnés dans  $\bar{G}_i^{(n)}$  s'expriment comme combinaisons linéaires de ces états:

$$|M; p_M; n\rangle = \sum_k \Lambda_{M,k}^{(n)}(p_M) |k; M; p_M; n\rangle \quad \text{IV-12}$$

Soyons plus explicite: L'Hamiltonien de bloc  $H_i^{(n)}$  agit dans un espace d'Hilbert  $G_i^{(n)}$ ; pour chaque valeur de  $M$ , le sous-espace de  $G_i^{(n)}$  à  $M$  électrons est subdivisé en deux sous-espaces sous-tendus par des kets de parité donnée ( $p_M = \pm 1$ ). Parmi ces états, on retient celui qui décrit l'état fondamental du système

me à M électrons. Il est noté  $|M; p_M; n\rangle$  et par conséquent  $p_M$  est la parité du sous-espace dans lequel il a été trouvé. La valeur propre de l'énergie correspondant à cet état est désignée par  $E_M^{(n)}$ :

$$H_i^{(n)} |M; p_M; n\rangle = E_M^{(n)} |M; p_M; n\rangle \quad \text{IV-13}$$

On a encore:

$$\Pi |M; p_M; n\rangle = p_M |M; p_M; n\rangle \quad \text{IV-14}$$

Finalement, l'espace  $\Gamma_i^{(n+1)}$  est sous-tendu par les deux états suivants qui, conformément à la notation du chapitre III, s'écrivent:

$$|M; p_M; n\rangle \leftrightarrow |M-m; n+1\rangle \quad \text{IV-15}$$

En particulier, les différents projecteurs de  $\Gamma_i^{(n+1)}$  sont:

$$\begin{aligned} |0; n+1\rangle \langle 0; n+1| &= 1 - n_i^{(n+1)} \\ |1; n+1\rangle \langle 1; n+1| &= n_i^{(n+1)} \\ |0; n+1\rangle \langle 1; n+1| &= c_i^{(n+1)} \\ |1; n+1\rangle \langle 0; n+1| &= c_i^{\dagger(n+1)} \end{aligned} \quad ; \quad n_i^{(n+1)} = c_i^{\dagger(n+1)} c_i^{(n+1)} \quad \text{IV-16}$$

où  $i$ , qui était un indice de bloc à l'étape  $n$ , devient ici un indice de site de la nouvelle chaîne:

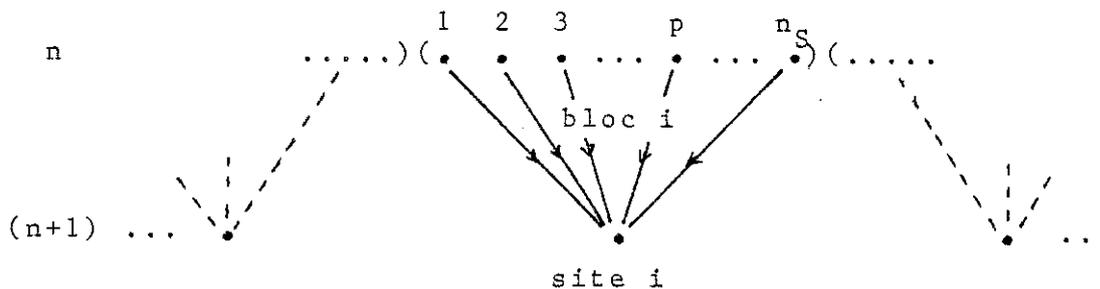


Figure IV-2

IV-2 Renormalisation de  $H_i^{(n)}$ .

La renormalisation de  $H_i^{(n)}$  s'obtient de III-31:

$$H_i^{(n)} \xrightarrow{R} H_i^{(n+1)} = E_m^{(n)} |0;n+1\rangle \langle 0;n+1| + E_{m+1}^{(n)} |1;n+1\rangle \langle 1;n+1| + c^{(n)} \sum_{p=1}^{n_S} \left\{ \sum_{k=0}^1 |k;n+1\rangle \langle k;n+1| \right\}$$

où le dernier terme provient de la renormalisation de l'opérateur identité  $\hat{l}_i^{(n)}(p)$  (cf. relation de fermeture dans  $\Gamma_i^{(n+1)}$ ). A l'aide de IV-16, cette dernière expression se réduit à:

$$H_i^{(n)} \xrightarrow{R} H_i^{(n+1)} = \{n_S c^{(n)} + E_m^{(n)}\} \hat{l}_i^{(n+1)} + \{E_{m+1}^{(n)} - E_m^{(n)}\} n_i^{(n+1)} \quad \text{IV-17}$$

IV-3 Renormalisation de  $H_{i,i+1}^{(n)}$ .

IV-3 a) Terme d'interaction.

Les opérateurs d'occupation qui interviennent dans l'expression du terme d'interaction  $H_{i,i+1}^{(n)}$  sont des opérateurs du type Bose agissant dans des espaces différents et par conséquent, la renormalisation de leur produit est égale au produit de leur renormalisation. De III-31 on a:

$$n_j^{(n)}(1) \xrightarrow{R} \langle m; p_m; n | n_j^{(n)}(1) | m; p_m; n \rangle |0;n+1\rangle \langle 0;n+1| + \langle m+1; p_{m+1}; n | n_j^{(n)}(1) | m+1; p_{m+1}; n \rangle |1;n+1\rangle \langle 1;n+1| \quad \text{IV-18}$$

posons:

$$\alpha_q^{(n)} = \langle m; p_m; n | n_j^{(n)}(q) | m; p_m; n \rangle$$

$$\beta_q^{(n)} = \langle m+1; p_{m+1}; n | n_j^{(n)}(q) | m+1; p_{m+1}; n \rangle - \alpha_q^{(n)} \quad \text{IV-19}$$

de telle sorte que IV-18 se réduit, à l'aide de IV-16, à:

$$n_j^{(n)}(1) \xrightarrow{R} \alpha_1^{(n)} + \beta_1^{(n)} n_j^{(n+1)} \quad \text{IV-20}$$

De IV-9 et IV-14, on montre que:

$$\begin{aligned}\alpha_q^{(n)} &= \alpha_{n_S - q + 1}^{(n)} \\ \beta_q^{(n)} &= \beta_{n_S - q + 1}^{(n)}\end{aligned}\quad \text{IV-21}$$

d'où l'on déduit que:

$$n_j^{(n)}(n_S) \xrightarrow{\tilde{R}} \alpha_1^{(n)} + \beta_1^{(n)} n_j^{(n+1)} \quad \text{IV-22}$$

On obtient donc, pour le terme d'interaction:

$$\begin{aligned}G^{(n)} n_i^{(n)}(n_S) n_{i+1}^{(n)}(1) \xrightarrow{\tilde{R}} G^{(n)} \{ \alpha_1^{(n)2} + \alpha_1^{(n)} \beta_1^{(n)} [n_i^{(n+1)} + n_{i+1}^{(n+1)}] \\ + \beta_1^{(n)2} n_i^{(n+1)} n_{i+1}^{(n+1)} \} \quad \text{IV-23}\end{aligned}$$

IV-3 b) Terme de transfert d'électrons.

Rappelons du chapitre précédent que (cf. III-40 avec un changement de notation évident):

$$c_i^{\dagger(n)}(q) c_{i+\ell}^{(n)}(q') \xrightarrow{\tilde{R}} (-1)^{m\ell} \omega_{q'}^{*(n)} \omega_q^{(n)} c_i^{\dagger(n+1)} c_{i+\ell}^{(n+1)} \quad \ell > 0 \quad \text{IV-24}$$

où:

$$\omega_q^{(n)} = \langle m+1; p_{m+1}; n | c_i^{\dagger(n)}(q) | m; p_m; n \rangle \quad \text{IV-25}$$

Cette dernière quantité possède la propriété de symétrie suivante (cf. IV-9 et IV-14):

$$\omega_{n_S - q + 1}^{(n)} = p_m p_{m+1} \omega_q^{(n)} \quad \text{IV-26}$$

d'où l'on tire:

$$c_i^{\dagger(n)}(n_S) c_{i+1}^{(n)}(1) \xrightarrow{\tilde{R}} (-1)^m p_m p_{m+1} |\omega_1^{(n)}|^2 c_i^{\dagger(n+1)} c_{i+1}^{(n+1)} \quad \text{IV-27}$$

La renormalisation du terme de transfert d'électrons s'écrit donc sous la forme suivante:

$$\begin{aligned}t^{(n)} \{ c_i^{\dagger(n)}(n_S) c_{i+1}^{(n)} + \text{c.c.} \} \xrightarrow{\tilde{R}} t^{(n)} (-1)^m p_m p_{m+1} |\omega_1^{(n)}|^2 \{ c_i^{\dagger(n+1)} c_{i+1}^{(n+1)} \\ + \text{c.c.} \} \quad \text{IV-28}\end{aligned}$$

IV-3 c) Expression complète de la renormalisation de  $H_{i,i+1}^{(n)}$

Lors des différents calculs numériques nous avons noté (mais n'avons trouvé aucune façon de le démontrer) que dans tous les cas, les parités des niveaux d'énergie les plus bas, pour  $m$  et  $m+1$  électrons, obéissent à la relation suivante:

$$p_m p_{m+1} = (-1)^m \quad \text{IV-29}$$

de sorte que le signe du terme de transfert est toujours positif. Compte tenu de cette remarque, on obtient en regroupant les résultats IV-23 et IV-28:

$$\begin{aligned} H_{i,i+1}^{(n)} \xrightarrow{R} H_{i,i+1}^{(n+1)} = & G^{(n)} \{ \alpha_1^{(n)2} + \alpha_1^{(n)} \beta_1^{(n)} [n_i^{(n+1)} + n_{i+1}^{(n+1)}] \\ & + \beta_1^{(n)2} n_i^{(n+1)} n_{i+1}^{(n+1)} \} + t^{(n)} |\omega_1^{(n)}|^2 \{ c_i^{(n+1)†} c_{i+1}^{(n+1)} + c.c. \} \end{aligned}$$

IV-30

IV-4 Renormalisation de  $H^{(n)}$ .

De IV-17 et de IV-30 on obtient, en sommant sur tous les indices de sites  $i$  de la nouvelle chaîne:

$$\begin{aligned} H^{(n)} \xrightarrow{R} H^{(n+1)} = & T_o^{(n+1)} \sum_i n_i^{(n+1)} + t^{(n+1)} \sum_i \{ c_i^{(n+1)†} c_{i+1}^{(n+1)} + c.c. \} \\ & + G^{(n+1)} \sum_i n_i^{(n+1)} n_{i+1}^{(n+1)} + C^{(n+1)} \sum_i \hat{1}_i^{(n+1)} \end{aligned} \quad \text{IV-31}$$

où:

$$\begin{aligned} T_o^{(n+1)} &= E_{m+1}^{(n)} - E_m^{(n)} + 2G^{(n)} \alpha_1^{(n)} \beta_1^{(n)} \\ t^{(n+1)} &= |\omega_1^{(n)}|^2 t^{(n)} \\ G^{(n+1)} &= \beta_1^{(n)2} G^{(n)} \\ C^{(n+1)} &= n_S C^{(n)} + E_m^{(n)} + G^{(n)} \alpha_1^{(n)2} \end{aligned} \quad \text{IV-32}$$

Ces relations de récurrence sont soumises aux conditions initiales IV-3. L'Hamiltonien IV-31 est de forme identique à l'Hamiltonien IV-2 et le processus peut être répété.

Le système est caractérisé par un paramètre unique  $\xi^{(n)}$  défini comme suit:

$$\xi^{(n)} = \frac{G^{(n)}}{t^{(n)}} \quad \text{IV-33}$$

et les relations de récurrence IV-32 sont complétées par:

$$\xi^{(n+1)} = \frac{\beta_1^{(n)2}}{|\omega_1^{(n)}|^2} \xi^{(n)} \quad \text{IV-34}$$

Notons finalement que l'énergie propre  $E_M^{(n)}$  de l'Hamiltonien de bloc peut être mise sous la forme suivante (le terme atomique étant diagonal):

$$E_M^{(n)} = M T_0^{(n)} + t^{(n)} e_M^{(n)} \{ \xi^{(n)} \} \quad \text{IV-35}$$

où la quantité  $e_M^{(n)} \{ \xi^{(n)} \}$  est la valeur propre de l'Hamiltonien réduit c'est-à-dire sans dimension et sans terme atomique.

#### IV-5 Energie fondamentale.

L'énergie fondamentale du système (par site) est donnée par<sup>24</sup>:

$$E_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{C^{(n)}}{n_S^n} \right\} \quad \text{IV-36}$$

De IV-32 on a:

$$C^{(n+1)} = n_S C^{(n)} + L(n) \quad n \geq 0$$

$$L(n) = E_m^{(n)} + G^{(n)} \alpha_1^{(n)2} \quad \text{IV-37}$$

La relation de récurrence IV-37 se développe en série et s'écrit finalement sous la forme suivante (avec  $C^{(0)} = 0$ ; cf. IV-3):

$$\frac{C^{(n)}}{n_S^n} = \frac{1}{n_S} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{L(j)}{n_S^j} \quad \text{IV-38}$$

De IV-35 on obtient:

$$L(n) = mT_0^{(n)} + t^{(n)} \left[ e_m^{(n)} \{ \xi^{(n)} \} + \xi^{(n)} \alpha_1^{(n)2} \right] \quad \text{IV-39}$$

et de IV-32:

$$t^{(n)} = \left\{ \prod_{k=0}^{n-1} |\omega_1^{(k)}|^2 \right\} t \quad ; \quad \prod_{k=0}^{-1} = 1 \quad \text{IV-40}$$

De IV-32, IV-35 et de IV-40, on obtient encore:

$$T_0^{(n)} = T_0 + t \sum_{k=0}^{n-1} \left[ \prod_{q=0}^{k-1} |\omega_1^{(q)}|^2 \right] \left[ e_{m+1}^{(k)} \{ \xi^{(k)} \} - e_m^{(k)} \{ \xi^{(k)} \} + 2\xi^{(k)} \alpha_1^{(k)} \beta_1^{(k)} \right] \\ + t \left[ \prod_{k=0}^{n-1} |\omega_1^{(k)}|^2 \right] \left[ e_m^{(n)} \{ \xi^{(n)} \} + \xi^{(n)} \alpha_1^{(n)2} \right] \quad \text{IV-41}$$

Regroupant ces trois dernières expressions, on obtient le résultat recherché:

$$\frac{C^{(n)}}{n_S} = \frac{m}{n_S - 1} \left\{ 1 - \frac{1}{n_S} \right\} T_0 + t\chi(n) \quad \text{IV-42}$$

où:

$$\chi(n) = \frac{m}{n_S} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{n_S^j} \left\{ \sum_{k=0}^{j-1} \left[ \prod_{q=0}^{k-1} |\omega_1^{(q)}|^2 \right] \left[ e_{m+1}^{(k)} (\xi^{(k)}) - e_m^{(k)} (\xi^{(k)}) \right. \right. \\ \left. \left. + 2\xi^{(k)} \alpha_1^{(k)} \beta_1^{(k)} \right] \right\} + \frac{1}{n_S} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{n_S^j} \left[ \prod_{k=0}^{j-1} |\omega_1^{(k)}|^2 \right] \left[ e_m^{(j)} (\xi^{(j)}) + \xi^{(j)} \alpha_1^{(j)2} \right] \quad \text{IV-43}$$

de telle sorte que:

$$E_0 = \frac{m}{n_S - 1} T_0 + t\chi(\infty) \quad \text{IV-44}$$

En particulier on montre que lorsque l'interaction est nulle, les valeurs propres réduites  $e_m^{(n)}(0)$  et  $e_{m+1}^{(n)}(0)$  sont égales (symétrie électron-trou) et indépendantes de  $n$  (ie. l'Hamiltonien réduit s'écrit alors :  $\sum_i \{ c_i^\dagger(n) c_{i+1}(n) + c.c. \}$ ). En fait R.Jullien<sup>22</sup> a montré que dans ce cas:

$$|\omega_1^{(n)}|^2 = \frac{2}{n_S + 1}$$

et:

$$e_m^{(n)}(0) = e_{m+1}^{(n)}(0) = 2 \sum_{k = \frac{n_S+3}{2}}^{n_S} \cos \left[ \frac{k\pi}{n_S+1} \right]$$

Par conséquent, l'énergie fondamentale du système sans interaction est donc:

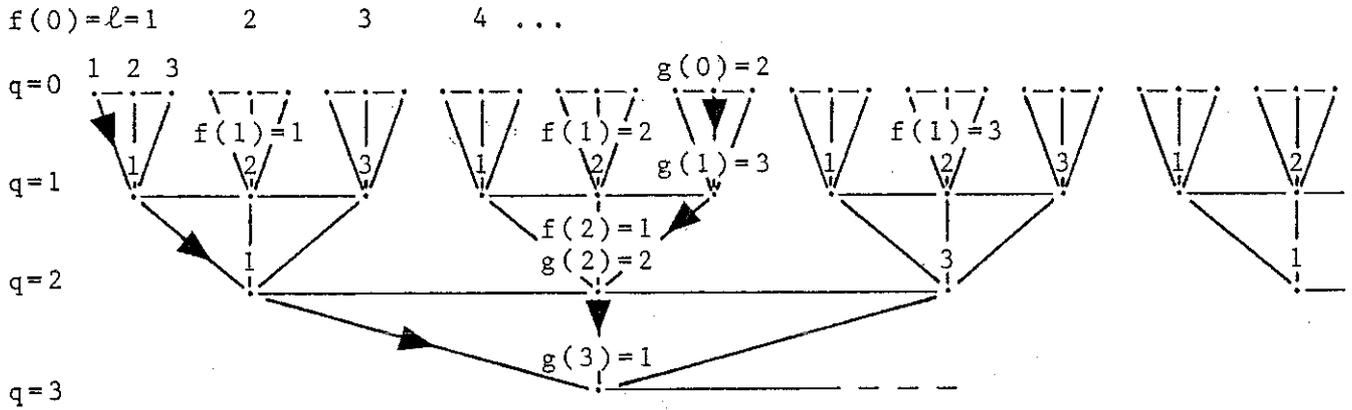
$$E_0 = \frac{m}{n_S - 1} T_0 + 2t \frac{(n_S + 1)}{(n_S - 1)(n_S + 2)} \sum_{k = \frac{n_S+3}{2}}^{n_S} \cos \left[ \frac{k\pi}{n_S+1} \right] \quad \text{IV-45}$$

Lorsque  $n_S \rightarrow \infty$ , cette dernière expression se réduit à l'expression exacte pour un bande à moitié pleine:

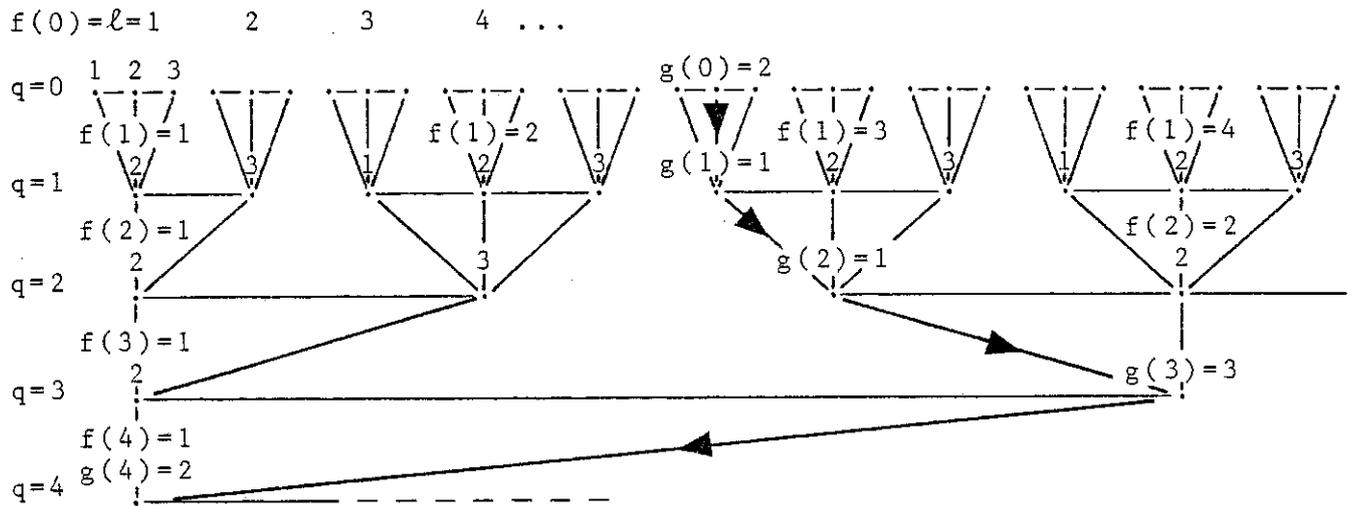
$$E_0 = \frac{1}{2} T_0 - \frac{2}{\pi} t \quad \text{IV-46}$$

#### IV-6 Valeurs moyennes et corrélations.

Comme nous l'avons vu au chapitre III, l'isomorphisme des espaces  $\bar{G}^{(n)}$  et  $\Gamma^{(n+1)}$ , respectivement associés aux systèmes  $S^{(n)}$  et  $S^{(n+1)}$ , permet de donner un sens aux produits scalaires et donc de relier les valeurs moyennes d'opérateurs agissant dans  $S^{(n)}$  et  $S^{(n+1)}$ . Ces relations cependant ne sont pas uniques: un site donné d'un bloc  $S_i^{(n)}$  à l'étape  $n$  peut être renormalisé en un site quelconque d'un bloc  $S_i^{(n+1)}$  à l'étape  $n+1$ . Nous nous limitons ici à deux types de renormalisations de chaînes: chaînes renormalisées bord à bord (b.b) et centre à centre (c.c). Avant de donner les expressions des valeurs moyennes des différents opérateurs, définissons deux quantités qui permettent de suivre l'évolution de la position d'un site donné dans la chaîne initiale au cours des différentes étapes. Considérons pour ce faire les schémas de la figure IV-3. Bien que ce soit des exemples de renormalisation b.b et c.c pour des blocs de  $n_S = 3$  sites, tout ce qui suit dans cette section reste valable pour un  $n_S$  quelconque.



Renormalisation b.b



Renormalisation c.c

Figure IV-3

Les définitions des quantités  $f(q)$  et  $g(q)$  apparaissant dans ces schémas sont les suivantes:  $f(q)$  est un indice de bloc à l'étape  $q$  et  $g(q)$  est la position d'un site donné à l'intérieur du bloc  $f(q)$ . Par définition,  $f(0) = \ell = 1, 2, 3, \dots$  et  $g(q) = 1, 2, \dots, n_s$ . Sachant qu'un site de la chaîne initiale se trouve en position  $f(0) = \ell$  et  $g(0)$ , sa position après  $q$  itérations sera repé-

rée par  $f(q)$  et  $g(q)$  donnés par les expressions générales suivantes:

$$f(q) = \begin{cases} \frac{\ell + n_S^q - 1}{n_S^q} & \text{renormalisation b.b} \\ \frac{2\ell + 3(n_S^q - 1)}{2n_S^q} & \text{c.c} \end{cases}$$

$$g(q) = \begin{cases} f(q-1) - n_S f(q) + n_S & q > 0 \quad \text{b.b} \\ f(q-1) - n_S f(q) + n_S + \frac{n_S - 1}{2} & \text{c.c} \end{cases}$$

IV-47

Le nombre d'itérations nécessaires  $r$  pour qu'un site d'un bloc donné  $\ell$  se retrouve soit dans un bloc de bord ou dans un bloc de centre, selon le cas, est:

$$\begin{aligned} \ell \in \{n_S^q + \frac{2q}{q+1}, \dots, n_S^{q+1} - 1, n_S^q\} & \quad r = q + 1 \quad \text{b.b} \\ \ell \in \{\frac{n_S + 1}{2} + \frac{2q}{q+1}, \dots, \frac{n_S^{q+1} - 1}{2}, \frac{n_S^{q+1} + 1}{2}\} & \quad r = q + 1 \quad \text{c.c} \end{aligned}$$

IV-48

où  $\in$  signifie: "appartient à l'intervalle". A noter que dans ces expressions, toutes les quantités sont des entiers. En particulier, les divisions donnent des nombres entiers (ex.  $1/2 = 0$ ;  $3/2 = 1..$ ).

IV-6 a) Valeur\_moyenne  $\langle n_{\ell}^{(0)}(p) \rangle$ .

En généralisant les développements de la section IV-3 a), on obtient:

$$n_{f(n)}^{(n)} \{g(n)\} \xrightarrow{R} \alpha_{g(n)}^{(n)} + \beta_{g(n)}^{(n)} n_{f(n+1)}^{(n+1)} \{g(n+1)\}$$

de telle sorte que:

$$\langle n_{f(n)}^{(n)} \{g(n)\} \rangle = \alpha_{g(n)}^{(n)} + \beta_{g(n)}^{(n)} \langle n_{f(n+1)}^{(n+1)} \{g(n+1)\} \rangle \quad \text{IV-49}$$

De IV-47 on montre que si à une étape  $q$ ,  $f(q+1) = f(q) = 1$ , alors pour tout  $n \geq q$ , 1)  $f(n+1) = f(n) = 1$  et 2)  $g(n+1) = \delta$  où  $\delta = 1$  pour la renormalisation b.b et  $\delta = (n_s + 1)/2$  pour un renormalisation c.c. On a donc (cf. IV-49):

$$\langle n_1^{(n)}(\delta) \rangle = \alpha_{\delta}^{(n)} + \beta_{\delta}^{(n)} \langle n_1^{(n+1)}(\delta) \rangle \quad n \geq q \quad \text{IV-50}$$

Remarquons que cette condition est précisément réalisée pour  $q = r$  où  $r$  est défini en IV-48. La valeur moyenne du nombre d'occupation d'un site situé dans le bloc  $f(0) = \ell$  à la position  $g(0) = p$  de la chaîne initiale s'obtient en développant IV-49 jusqu'à ce que ce site se retrouve (étape  $r+1$ ) dans le bloc  $f(r+1) = 1$  en position  $g(r+1) = \delta$ . Le résultat est:

$$\langle n_{\ell}^{(0)}(p) \rangle = F(0;0;r;g) + P(0;0;r;g) \langle n_1^{(r+1)}(\delta) \rangle \quad \text{IV-51}$$

où

$$F(n;i;j;g) = \sum_{k=i}^j \alpha_{g(n+k)}^{(n+k)} P(n;0;k-1;g) \quad \text{IV-52}$$

et

$$P(n;i;j;g) = \prod_{k=i}^j \beta_{g(n+k)}^{(n+k)} ; P(n;i;i-1;g) = 1 \quad \text{IV-53}$$

En particulier on a de IV-50:

$$\langle n_1^{(n)}(\delta) \rangle = F(n;0;\infty;\delta) \quad \text{IV-54}$$

Notons que lorsque l'argument  $g$  des fonctions  $F(\dots)$  et  $P(\dots)$  est remplacé par  $\delta$ , cela signifie que tous les  $g(j)$  apparaissant dans IV-52 et IV-53 sont remplacés par  $g(j) \rightarrow \delta$  quelque soit  $j$ .

IV-6 b) Valeurs moyennes du type  $\langle c_i^{\dagger} c_j \rangle$ .

IV-6 b) i  $\langle c_1^{\dagger(0)}(\delta) c_1(q) \rangle$ .

Introduisons les définitions suivantes:

$$Y_{qq'}^{(n)} = \langle m; p_m; n | c_1^{\dagger(n)}(q) c_1^{(n)}(q') | m; p_m; n \rangle$$

$$\phi_{qq'}^{(n)} = \langle m+1; p_{m+1}; n | c_1^{\dagger(n)}(q) c_1^{(n)}(q') | m+1; p_{m+1}; n \rangle - \gamma_{qq'}^{(n)} \quad \text{IV-55}$$

Procédant comme dans la section IV-3 a), on obtient:

$$\langle c_1^{\dagger(0)}(\Delta) c_1^{(0)}(q') \rangle = \gamma_{\Delta q'}^{(0)} + \phi_{\Delta q'}^{(0)} \langle n_1^{(1)}(\Delta) \rangle \quad \text{IV-56}$$

où  $\langle n_1^{(1)}(\Delta) \rangle$  est donné par IV-54.

IV-6 b) ii  $\langle c_1^{\dagger(0)}(\Delta) c_\ell^{(0)}(q') \rangle; \ell \geq 2$ .

De IV-24 on a:

$$\langle c_1^{\dagger(0)}(\Delta) c_\ell^{(0)}(q') \rangle = (-1)^{m(\ell-1)} \omega_\Delta^{(0)} \omega_{q'}^{*(0)} \langle c_1^{\dagger(1)}(\Delta) c_{f(1)}^{(1)}(g(1)) \rangle \quad \text{IV-57}$$

Développant jusqu'à ce que ces deux opérateurs se retrouvent dans le même bloc (étape r) et utilisant le résultat IV-56 (généralisé à une étape quelconque n), on trouve:

$$\langle c_1^{\dagger(0)}(\Delta) c_\ell^{(0)}(q') \rangle = \Phi(m; r) \omega_\Delta^{(0)} \omega_{q'}^{*(0)} \left\{ \prod_{k=1}^{r-1} \omega_\Delta^{(k)} \omega_{g(k)}^{*(k)} \right\} \\ (\text{par}) \left\{ \gamma_{\Delta g(r)}^{(r)} + \phi_{\Delta g(r)}^{(r)} \langle n_1^{(r+1)}(\Delta) \rangle \right\} \quad \text{IV-58}$$

où:

$$\Phi(m; r) = (-1)^{m \sum_{k=0}^{r-1} \{f(k) - 1\}} \quad (f(0) = \ell)$$

et où  $\langle n_1^{(r+1)}(\Delta) \rangle$  est obtenu de IV-54.

IV-6 c) Valeurs moyennes du type  $\langle n_i n_j \rangle$ .

IV-6 c) i  $\langle n_1^{(0)}(\Delta) n_1^{(0)}(q') \rangle$ .

Avec les quantités suivantes:

$$\rho_{qq'}^{(n)} = \langle m; p_m; n | n_1^{(n)}(q) n_1^{(n)}(q') | m; p_m; n \rangle$$

$$\tau_{qq'}^{(n)} = \langle m+1; p_{m+1}; n | n_1^{(n)}(q) n_1^{(n)}(q') | m+1; p_{m+1}; n \rangle - \rho_{qq'}^{(n)} \quad \text{IV-59}$$

on trouve:

$$\langle n_1^{(0)}(\delta) n_1^{(0)}(q') \rangle = \rho_{\delta q'}^{(0)} + \tau_{\delta q'}^{(0)} \langle n_1^{(1)}(\delta) \rangle \quad \text{IV-60}$$

IV-6 c) ii  $\langle n_1^{(0)}(\delta) n_\ell^{(0)}(q') \rangle; \ell \geq 2.$   
 $\underline{\dots 1 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots}$

Ces opérateurs agissent dans des espaces distincts. Après la première étape de calcul on a l'expression suivante (cf. IV-49):

$$\langle n_1^{(0)}(\delta) n_\ell^{(0)}(q') \rangle = \langle \{ \alpha_\delta^{(0)} + \beta_\delta^{(0)} n_1^{(1)}(\delta) \} \{ \alpha_{q'}^{(0)} + \beta_{q'}^{(0)} n_{f(1)}^{(1)}[g(1)] \} \rangle \quad \text{IV-61}$$

expression qui, une fois développée, donne:

$$\begin{aligned} \langle n_1^{(0)}(\delta) n_\ell^{(0)}(q') \rangle &= \alpha_\delta^{(0)} \alpha_{q'}^{(0)} + \alpha_{q'}^{(0)} \beta_\delta^{(0)} \langle n_1^{(1)}(\delta) \rangle \quad \text{IV-62} \\ &+ \alpha_\delta^{(0)} \beta_{q'}^{(0)} \langle n_{f(1)}^{(1)}[g(1)] \rangle + \beta_\delta^{(0)} \beta_{q'}^{(0)} \langle n_1^{(1)}(\delta) n_{f(1)}^{(1)}[g(1)] \rangle \end{aligned}$$

La valeur moyenne du produit d'opérateurs du membre de droite de cette équation doit être traitée de la même façon et le calcul doit être répété jusqu'à l'étape r. Le développement est alors complété à l'aide de IV-54 et IV-60.

IV-7 Résultats numériques.

Nous présentons ici quelques résultats obtenus par la méthode du Groupe de Renormalisation pour un système unidimensionnel décrit par l'Hamiltonien IV-1. Les dimensions des blocs sont  $n_s = 3, 5$  et  $7$  sites et la densité électronique reproduite dans l'espace réel est  $d^{(\infty)} = 1/2$  (bande à moitié pleine). Dans un premier temps, nous déterminons la valeur critique du paramètre  $\xi$  pour laquelle le système subit une transition puis nous analysons les différentes valeurs moyennes dont les expressions ont été dérivées dans la section précédente. Enfin nous discutons, à la lumière des résultats obtenus, la validité de la méthode.

IV-7 a) Points fixes et point critique.

Deux limites sont facilement identifiables: lorsque l'interaction  $G$  est beaucoup plus faible que la demi-largeur de bande  $t$  ( $t = W/2$ ), le système est désordonné (limite  $\xi \rightarrow 0$ ); il est ordonné dans le cas contraire ( $\xi \rightarrow \infty$ ). Le système possède donc deux points fixes stables:  $\xi = 0$  et  $\infty$ . Dans la figure IV-4, nous avons tracé la relation de récurrence IV-34 pour les trois valeurs de  $n_S$ . L'intersection de chacune de ces courbes avec la bissectrice détermine le point critique  $\xi^*$  qui, selon le cas, prend l'une des valeurs données dans le tableau suivant:

$n_S$	$\xi^*$
3	$\sim 2.43$
5	$\sim 2.46$
7	$\sim 2.48$

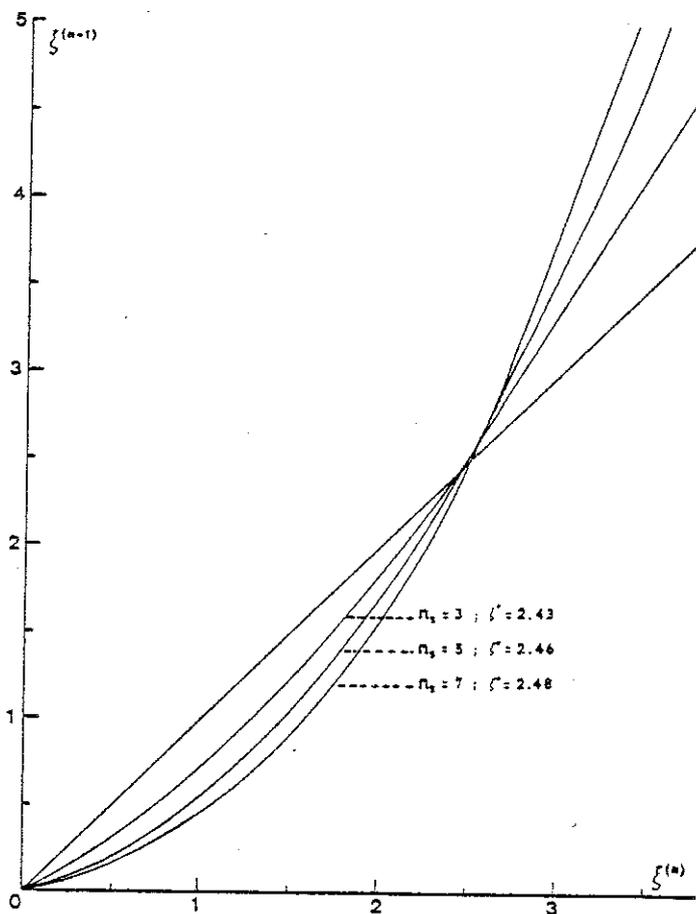


Figure IV-4

Le point critique  $\xi^*$  est instable: dès que  $\xi (= \xi^{(0)})$  s'écarte de cette valeur,  $\xi^{(n)} \rightarrow 0$  ou  $\infty$  lorsque  $n \rightarrow \infty$ . Dans la figure IV-5, on donne un exemple de l'évolution de  $\xi^{(n)}$  en fonction de  $n$  pour  $n_s = 3$ .

Le système présente donc une transition pour  $\xi \sim 2.5$ . La nature de cette transition est, comme nous allons le mettre en évidence à l'aide des fonctions de corrélation  $\langle n_i n_j \rangle$  à longue distance, du type ordre-désordre.

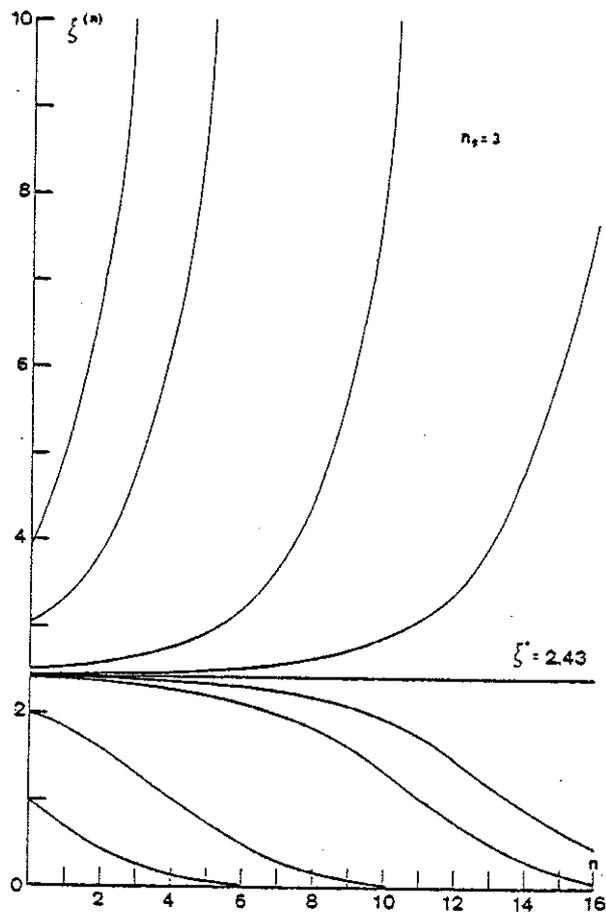


Figure IV-5

IV-7 b)  $\langle c_i^\dagger c_{i+k} \rangle$ .

Les valeurs moyennes  $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$  obtenues pour des chaînes re-normalisées b.b et c.c (cf. IV-56 et IV-58) sont comparées, dans la figure IV-6, à la solution exacte pour  $\xi = 0$ :

$$\langle c_i^\dagger c_{i+k} \rangle_{\text{exacte}} = \frac{\sin(k\pi/2)}{k\pi}$$

où  $k$  est la distance inter-atomique ( $k = 0, 1, \dots$ ).

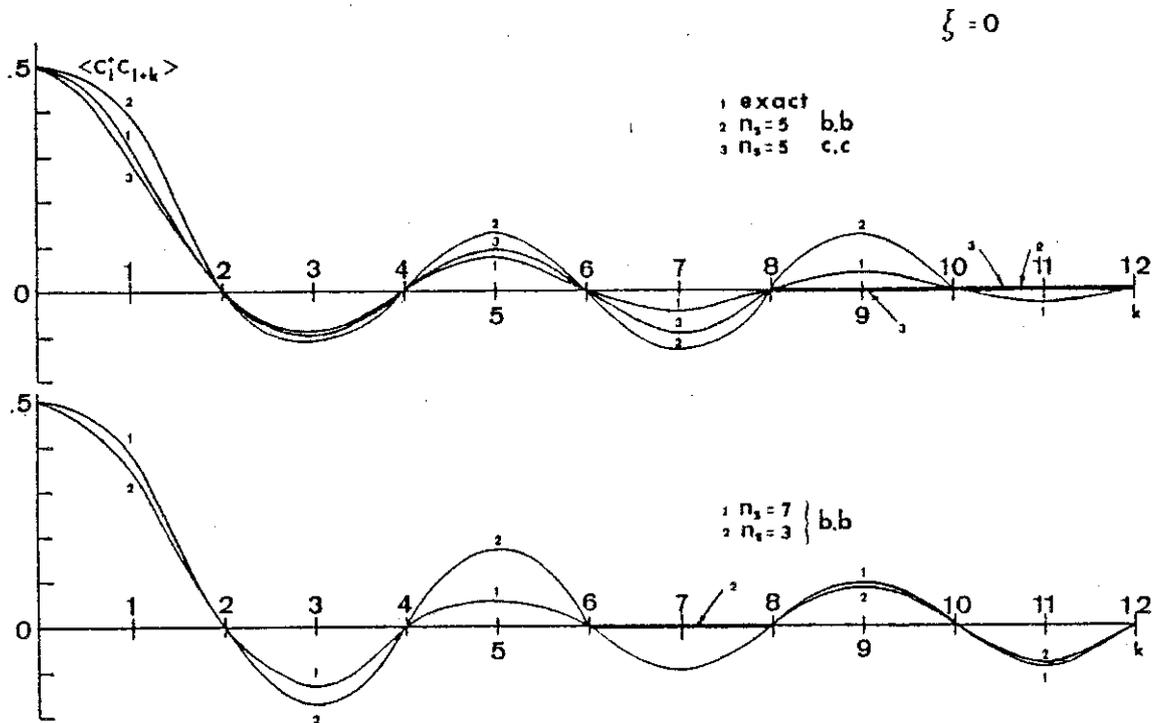


Figure IV-6

La périodicité est bien reproduite, seules les amplitudes, en particulier lorsque les deux sites  $i$  et  $i+k$  appartiennent à des blocs différents, diffèrent. On remarque encore que ces amplitudes s'annulent en certains points sans raison apparente. Ceci a deux origines: 1) conséquence de l'invariance par inversion des

blocs et 2) conséquence de la formation de blocs elle-même.

Afin d'élucider le premier point, rappelons que (cf. IV-26):

$$\omega_{n_S - q + 1}^{(n)} = P_m P_{m+1} \omega_q^{(n)}$$

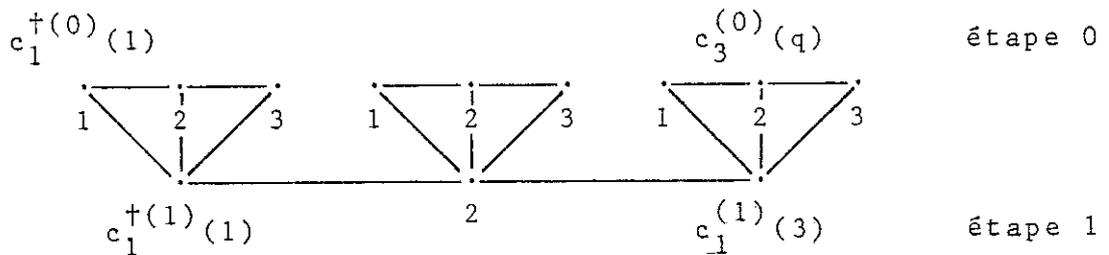
En particulier pour le site central  $q = (n_S + 1)/2$  on a (cf. IV-7 et IV-29):

$$\left\{ 1 - (-1)^{\frac{n_S - 1}{2}} \right\} \omega_{(n_S + 1)/2}^{(n)} = 0$$

d'où il appert que l'opérateur  $c_i^{\dagger(n)}\{(n_S+1)/2\} (c_i^{(n)}\{(n_S+1)/2\})$ ; quelque soit  $i$ ) est renormalisé à "0" pour des blocs de dimension  $n_S = 4k + 3$  ( $k = 0, 1, \dots$ ). Par conséquent, les valeurs moyennes suivantes:

$$\langle c_1^{\dagger(0)}(q) c_\ell^{(0)}\{2(k+1)\} \rangle \quad \ell > 1; k = 0, 1, \dots$$

sont nulles (cf. IV-58). C'est précisément le cas rencontré dans la figure IV-6 pour  $n_S = 3$  et  $k = 7$ . Pour comprendre le second point, considérons le cas particulier ( $n_S = 3$ ) de la figure suivante (le raisonnement peut être généralisé à un  $n_S$  quelconque):



Les valeurs moyennes  $\langle c_1^{\dagger(0)}(1) c_3^{(0)}(q) \rangle$  ( $q = 1, 2, 3$ ) sont toutes reliées, via la renormalisation (cf. IV-57), à  $\langle c_1^{\dagger(1)}(1) c_1^{(1)}(3) \rangle$  qui est nulle (cf. figure IV-6 pour  $n_S = 3, 5, 7$  et  $k = 2$ ) et par conséquent, elles s'annulent aussi. Ceci explique les résultats de la figure IV-6 pour  $n_S = 5$  et pour des distances interatomique  $k = 8, 9, 10, 11$  et 12.

Remarquons finalement que la renormalisation c.c donne

des résultats en meilleur accord avec la solution exacte (absence "d'effets de bord").

Dans la figure IV-7 sont tracées les courbes de valeurs moyennes  $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$  pour  $n_S = 5$  et pour différentes valeurs du paramètre  $\xi$ . Un fait important est à noter: la périodicité varie en fonction de la distance. Cet effet est très faible lorsque  $\xi < \xi^*$ ; il est à peine décelable pour  $\xi > \xi^*$ . Ceci est probablement une conséquence de la méthode plutôt qu'un fait physique réel; cependant nous n'avons trouvé aucun moyen satisfaisant qui nous permettrait de trancher entre ces deux versions.

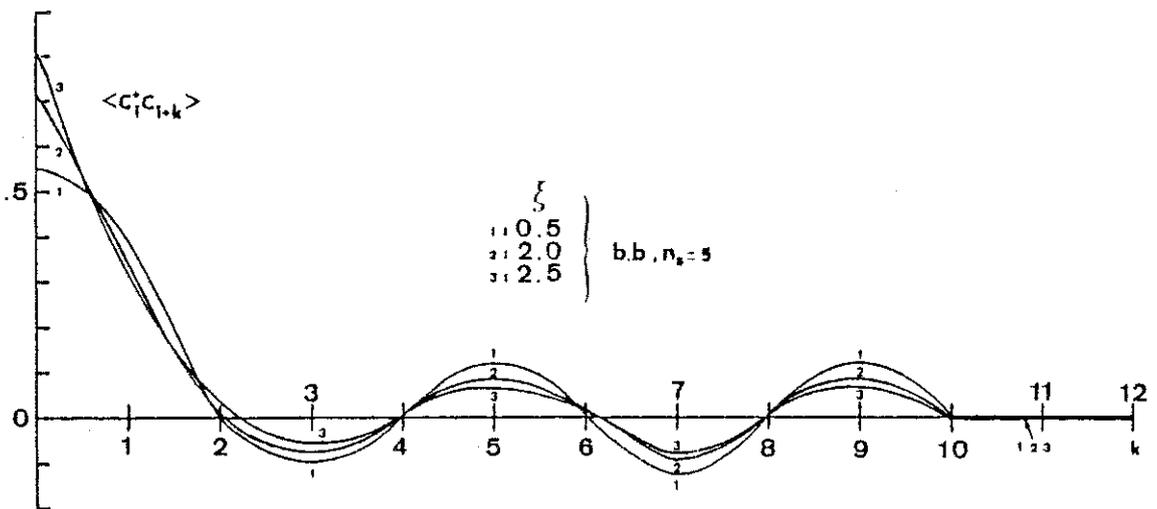


Figure IV-7

IV-7 c)  $\langle n_i n_j \rangle$ .

Le résultat exact, à  $\xi = 0$ :

$$\langle n_i n_{i+k} \rangle_{\text{exacte}} = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{\sin^2(k\pi/2)}{(k\pi/2)^2} \right\} + \frac{1}{2} \delta_{k,0}$$

est comparé, dans la figure IV-8, aux valeurs moyennes calculées pour  $k = 0, 1, 2, \dots$ . L'accord est relativement bon sauf peut être

pour le cas  $n_s = 3$ .

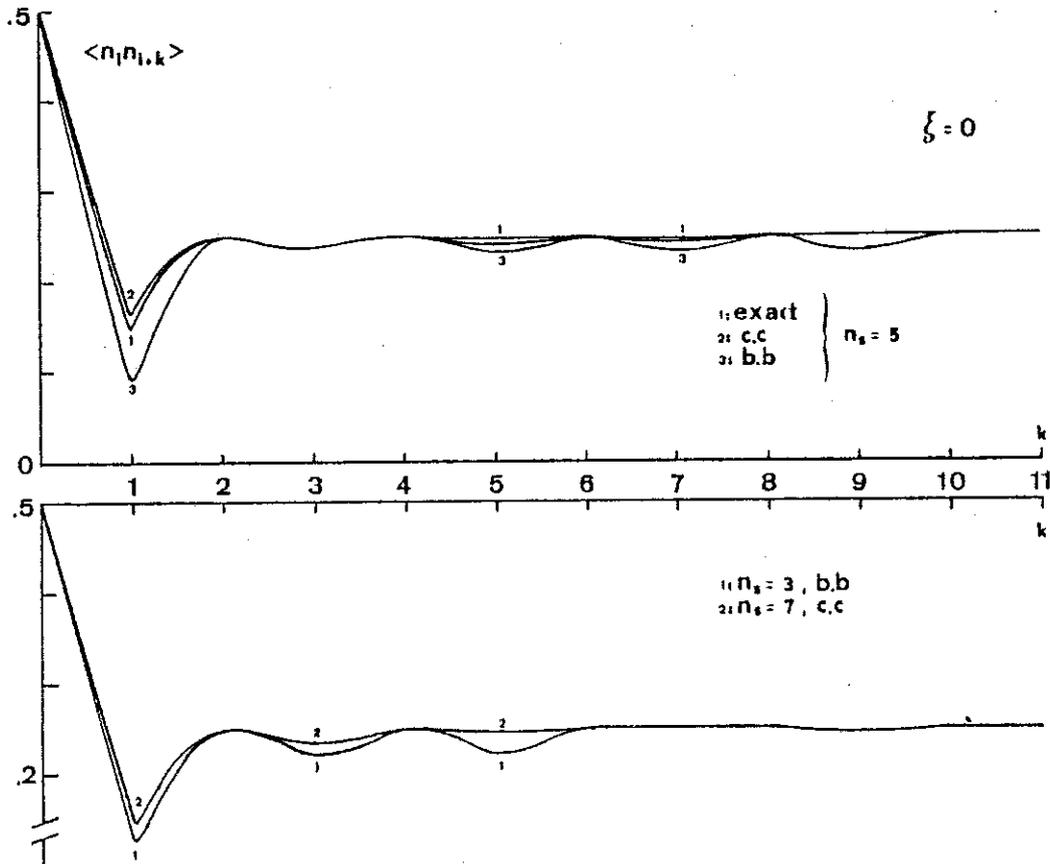


Figure IV-8

Lorsque le paramètre  $\xi$  augmente, on enregistre d'importantes modifications dans la structure des courbes de corrélation  $\langle n_i n_{i+k} \rangle$  (cf. figure IV-9;  $n_s = 5$ ; chaînes renormalisées c.c). Il ressort de ces résultats que le système a tendance à s'ordonner, du moins à courte distance, en blocs de  $m$  et  $m+1$  électrons et l'état de base du système s'écrit qualitativement sous la forme suivante:

$$|\dots\dots, S(m), S(m+1), S(m), S(m+1), \dots\dots\rangle$$

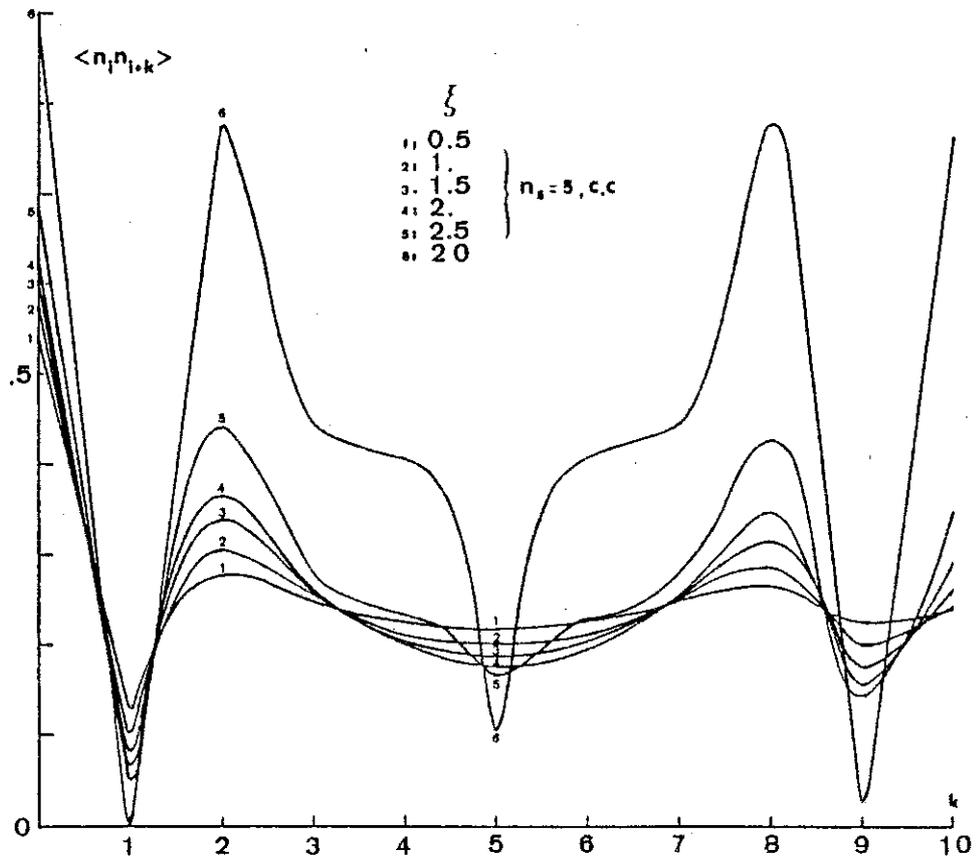


Figure IV-9

On ne peut guère obtenir plus d'informations de ces courbes. Plus intéressantes sont celles des corrélations à longues distances. Pour être plus explicite, considérons la figure suivante ( $n_s = 5$ ; chaînes renormalisées c.c.):

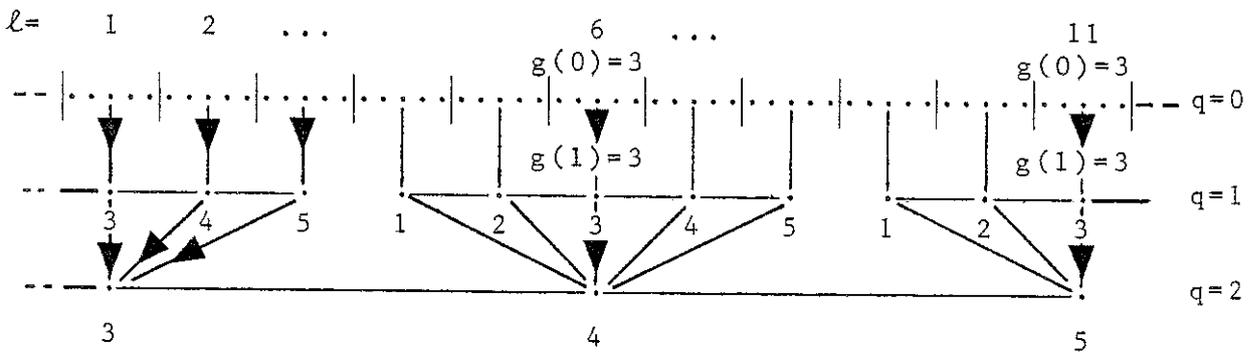


Figure IV-10

De IV-47 on montre que si  $\ell = \ell_1 = f_1(0) = n_S^{n-1} + 1$  ou si  $\ell = \ell_2 = f_2(0) = 2n_S^{n-1} + 1$  ( $n=1,2,\dots$ ), alors:

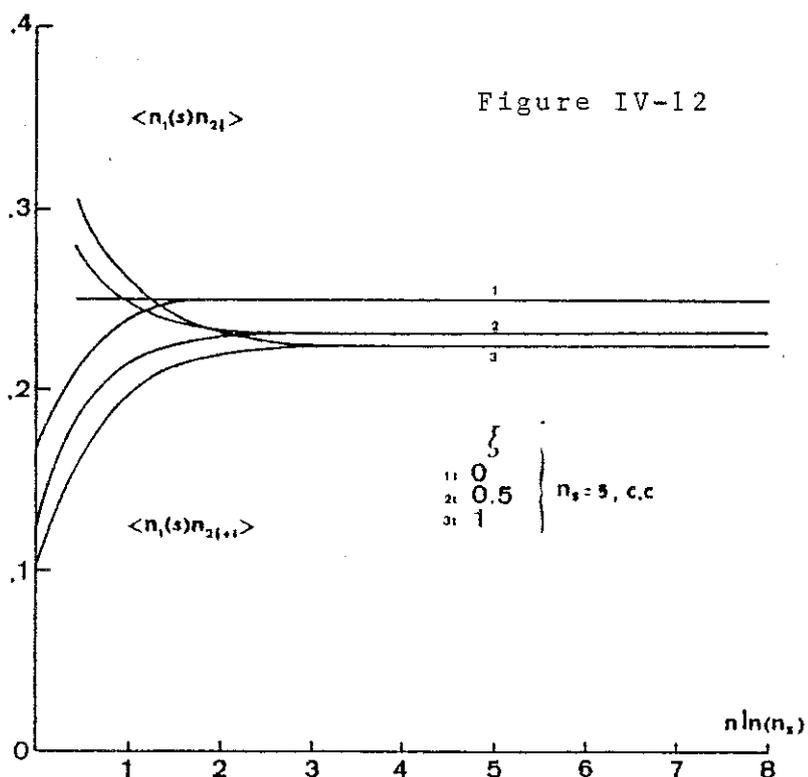
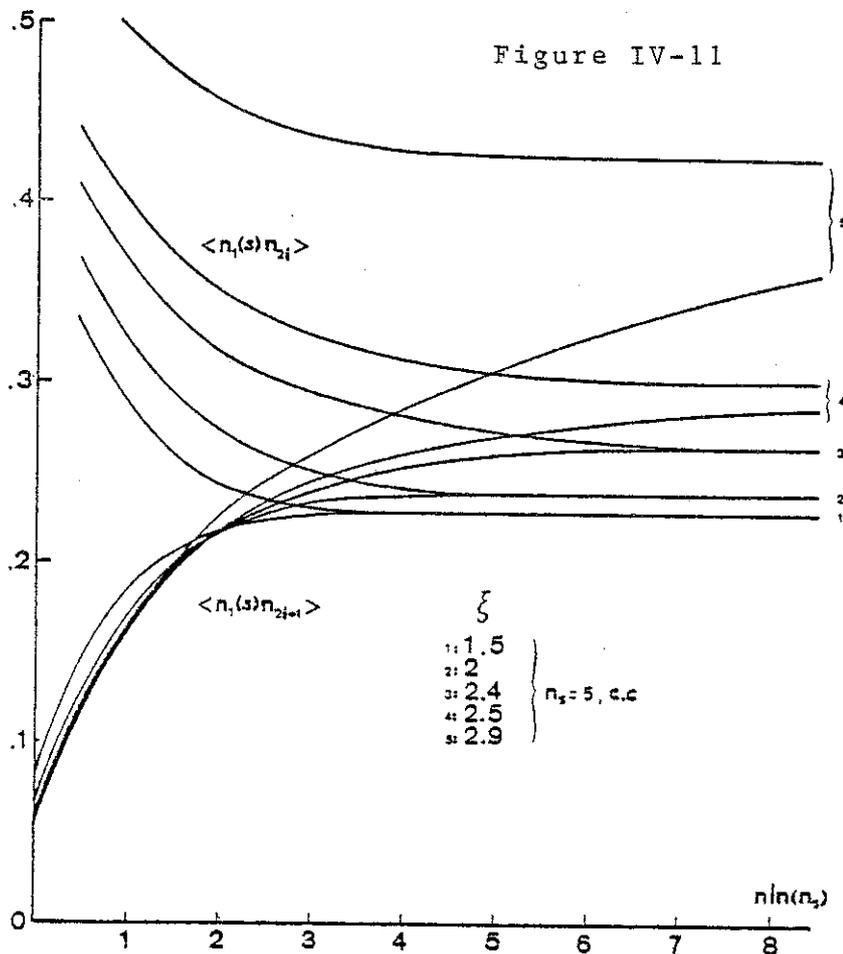
$$g(q) = \delta \quad 1 < q < r$$

où  $\delta$  a été défini dans la section IV-6 a) et  $r$  en IV-48;  $q$  désigne l'itération. Ceci signifie que les sites situés en position  $\delta$  des blocs  $\ell_1$  et  $\ell_2$  de la chaîne initiale ( $q=0$ ) sont toujours renormalisés en des sites " $\delta$ " ( $q < r$ ). Prenant comme origine le site  $\delta$  du bloc  $\ell = 1$  de la chaîne initiale, les distances inter-atomiques entre ces sites et ce site de référence sont respectivement  $n_S^n$  et  $2n_S^n$  et par conséquent ( $n_S$  étant impair) impaires et paires. Remarquons que ces sites suivent, lors des différentes itérations, des chemins équivalents avant de se retrouver finalement (au bout de  $r$  étapes) dans le même bloc. Le site de référence et ces deux sites sont alors premier et second voisins. A l'étape  $r+1$ , ils sont tous renormalisés en position  $g(r+1) = \delta$  du bloc  $f(r+1) = 1$  (rappelons que  $g(n) = \delta$  et  $f(n) = 1$  pour  $n \geq r+1$ ; cf. section IV-6 a)) de telle sorte que les valeurs moyennes  $\langle n_1^{(0)}(\delta) n_{\ell_1}^{(0)}(\delta) \rangle$  et  $\langle n_1^{(0)}(\delta) n_{\ell_2}^{(0)}(\delta) \rangle$  ne diffèrent que par les valeurs prises par  $\langle n_1^{(r)}(\delta) n_1^{(r)}(\delta+1) \rangle$  et  $\langle n_1^{(r)}(\delta) n_1^{(r)}(\delta+2) \rangle$  à l'étape  $r$ . Par conséquent, elles dépendent directement de  $\xi^{(r)}$ . Lorsque  $n$  est grand,  $r$  l'est aussi et selon que  $\xi \geq \xi^*$ ,  $\xi^{(r)} \rightarrow 0$  ou  $\infty$ . Ainsi le calcul de ces valeurs moyennes nous donnent directement accès aux effets d'ordre à longues distances.

Les corrélations  $\langle n_1^{(0)}(\delta) n_{\ell}^{(0)}(\delta) \rangle$  ( $\ell = \ell_1$  et  $\ell_2$ ) obtenues pour des chaînes renormalisées c.c ( $\delta = (n_S + 1)/2$ ) avec  $n_S = 5$  sont présentées dans les figures IV-11 et IV-12 en fonction du logarithme de la distance inter-atomique ( $\ln\{n_S\}$ ). Pour une valeur donnée de la distance, la courbe supérieure réfère à une corrélation entre sites séparés par un nombre pair de distances inter-atomique alors que la courbe du dessous réfère à des distances impaires. Nous définissons le paramètre d'ordre  $\eta_{2i}$  comme étant la différence de ces deux courbes pour une séparation de sites donnée. On a symboliquement:

$$\eta_{2i} = \langle n_1^{(0)}(\delta) n_{2i}^{(0)} \rangle - \langle n_1^{(0)}(\delta) n_{2i+1}^{(0)} \rangle$$

où  $2i$  est la séparation. De cette définition découle directement celle de la longueur de corrélation: c'est la distance au delà de laquelle  $\eta_{2i} = 0$ .



Ces deux dernières figures montrent clairement l'évolution de la longueur de corrélation en fonction de  $\xi$ . A mesure que  $\xi \rightarrow \xi^*$  (2.46), celle-ci augmente rapidement pour finalement diverger lorsque  $\xi \geq \xi^*$ . Dans la figure IV-13, nous avons porté le paramètre d'ordre à longue distance  $\eta = \eta_\infty$  en fonction de l'inverse de  $\xi$ .

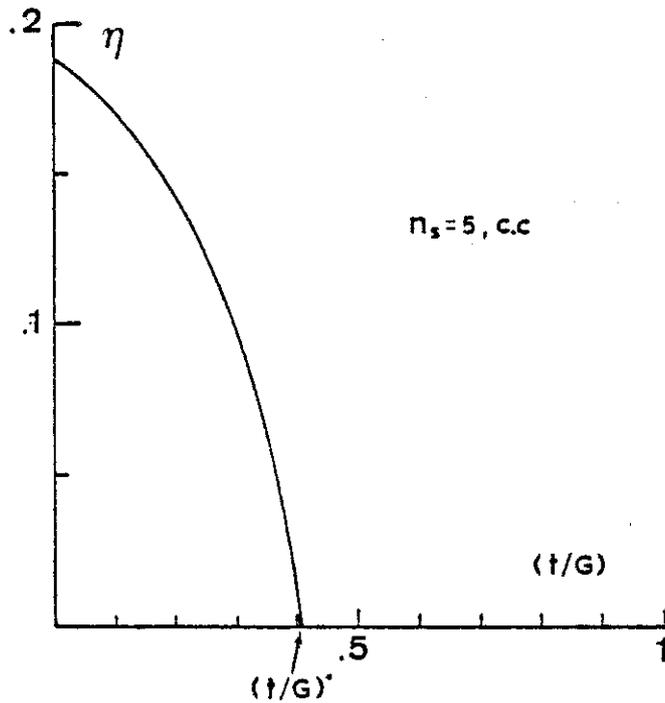


Figure IV-13

Les fonctions de corrélation  $\langle n_i n_j \rangle$  à courtes et longues distances (figure IV-9, IV-11 et IV-12) de même que le paramètre d'ordre  $\eta$  (figure IV-13) indiquent que le système subit une transition ordre-désordre pour  $\xi = \xi^* = 2.46$  ( $n_s = 5$ ).

IV-7 d) Discussion.

L'ensemble des résultats obtenus semblent à priori satisfaisant. Il en est cependant pas de même lorsqu'on les examine en détail. En effet, lorsque  $\xi \rightarrow \infty$ , on devrait s'attendre à ce que l'état fondamental du système soit décrit par:

$$|\dots\dots, 1, 0, 1, 0, 1, 0, \dots\dots\rangle \quad \text{IV-64}$$

Or ni les courbes de corrélation  $\langle n_i n_j \rangle$  à courtes distances (cf. figure IV-9;  $\xi = 20$ ), ni le paramètre d'ordre à longues distances  $\bar{n}$  (figure IV-13) ne sont compatibles avec une telle configuration. D'autre part, et on peut le montrer analytiquement pour des blocs de 3 sites, l'énergie de l'état fondamental du système diverge comme  $G$  lorsque  $\xi$  diverge (voir le comportement linéaire de l'énergie versus  $\xi$  de la figure IV-14). Encore là, ceci est inconsistent avec la configuration IV-64.

Afin d'expliquer les résultats obtenus, considérons des blocs de trois sites. Les états fondamentaux à  $m = (n_S - 1)/2 = 1$  et  $m + 1 = 2$  électrons sont donnés par:

$$F_1 = \frac{1}{2} \{ |1, 0, 0\rangle - \sqrt{2} |0, 1, 0\rangle + |0, 0, 1\rangle \}$$

$$F_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + v^2}} \{ |1, 1, 0\rangle - v |1, 0, 1\rangle + |0, 1, 1\rangle \}$$

$$v = \frac{\xi}{2} + \sqrt{2 + (\xi/2)^2}$$

Lorsque  $\xi \rightarrow \infty$ ,  $|F_2\rangle \rightarrow |1, 0, 1\rangle$  alors que  $|F_1\rangle$  est une superposition de configurations telle qu'en moyenne  $|F_1\rangle_{\text{moy.}} = |\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\rangle$ . Par conséquent, l'état fondamental du système est, conformément à IV-63;

$$|\dots\dots; 1, 0, 1; \frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}; 1, 0, 1; \frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}; \dots\dots\rangle \quad \text{IV-65}$$

et la valeur moyenne de l'interaction ne s'annule pas. Notons encore que le paramètre d'ordre pour une configuration de ce type ne tend pas vers 1 lorsque  $\xi \rightarrow \infty$ .

L'état du système décrit par IV-65 est effectivement ordonné; mais ce n'est pas du tout l'ordre réel que l'on cherche à reproduire. C'est, notons le, cet ordre fictif qui est à l'origine de la divergence de la longueur de corrélation de la figure IV-12.

L'origine de ces difficultés réside dans la méthode même de découpage en blocs. Ceux-ci sont alors isolés et traités indépendamment de l'entourage qu'ils avaient dans le système original. En particulier, ce découpage nous conduit à leur attribuer des propriétés de symétrie qu'ils n'avaient pas forcément dans S. Ces propriétés sont certes utiles pour la solution de l'Hamiltonien de bloc mais elles faussent la description du système (à titre d'exemple, voir les conséquences de l'invariance par inversion sur les valeurs moyennes  $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$ ; section IV-7 b)).

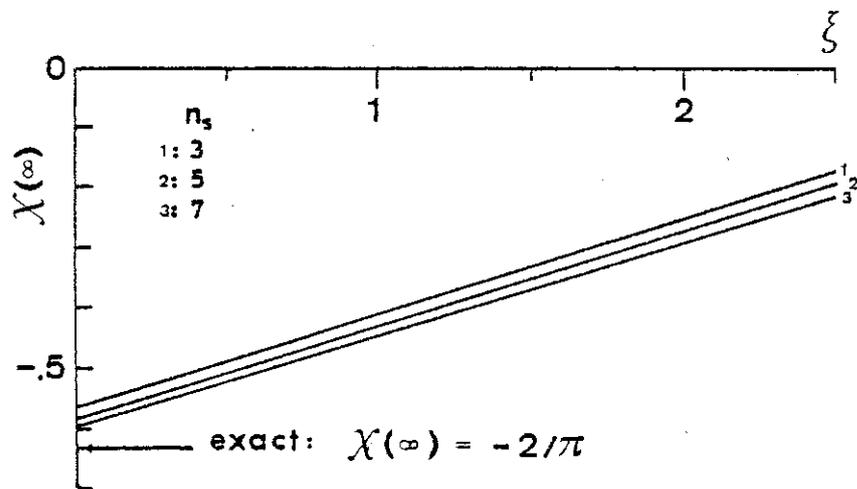


Figure IV-14

#### IV-8 Développements récents.

Récemment, J.Ranninger a proposé de remplacer l'Hamiltonien

tonien  $H$  (cf. IV-1) par le suivant:

$$H_{(N)} = h \sum_i (n_i - 1/2) + t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + c.c.) + K \sum_i (n_i - 1/2)(n_{i+1} - 1/2)$$

IV-66

où  $N$  est le nombre de sites. Pour un système de dimension infinie et avec  $h = T_0 + G$ ,  $K = G$ , les deux Hamiltoniens  $H_{(\infty)}$  et  $H'_{(\infty)}$  sont, à part un terme constant  $-\frac{1}{2}(G + 2T_0)N$ , identiques. Par conséquent, la nature de l'état fondamental du système (ordonné ou désordonné) résulte, dans les deux cas, de la même compétition entre l'interaction  $G$  et l'énergie cinétique  $t$ . Cependant, il existe une différence importante lorsque le système est de dimension finie:  $H_{(N)}$  possède la symétrie électron-trou alors que  $H'_{(N)}$  ne la possède pas. Cela signifie en particulier que l'Hamiltonien de bloc  $H_{i(n_S)}$  a exactement les mêmes propriétés de symétrie que  $H_{(\infty)}$ . On peut donc espérer éviter, en partie du moins, les difficultés mentionnées plus haut.

Donnons brièvement les résultats que nous avons obtenus de l'application du Groupe de Renormalisation à  $H$ . Tout d'abord, réécrivons IV-66 sous la forme suivante (dorénavant, on omet de spécifier en indice la dimension du système):

$$H^{(n)} = \sum_i (H_i^{(n)} + H_{i,i+1}^{(n)})$$

$$H_i^{(n)} = h \sum_{p=1}^{n_S} \{n_i^{(n)}(p) - 1/2\} + t \sum_{p=1}^{n_S} \{c_i^{\dagger(n)}(p) c_i^{(n)}(p+1) + c.c.\} \\ + K \sum_{p=1}^{n_S-1} \{n_i^{(n)}(p) - 1/2\} \{n_i^{(n)}(p+1) - 1/2\} + c^{(n)} \sum_{p=1}^{n_S} \hat{l}_i^{(n)}(p)$$

$$H_{i,i+1}^{(n)} = t \{c_i^{\dagger(n)}(n_S) c_{i+1}^{(n)}(1) + c.c.\} + K \{n_i^{(n)}(n_S) - 1/2\} \{n_{i+1}^{(n)}(1) - 1/2\}$$

Pour des blocs de  $n_S = 3$  sites et pour une bande à moitié pleine ( $m = (n_S - 1)/2 = 1$  et  $m+1 = 2$  électrons), la solution de l'Hamiltonien de bloc  $H_i^{(n)}$  donne:

état	énergie	parité
$x \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \{  1;M\rangle +  3;M\rangle \} \right] + y  2;M\rangle$	$\frac{1}{2} \{ -h_M - \frac{K}{2} + \sqrt{(K/2)^2 + 8t^2} \}$	$\pi_M$
$x  2;M\rangle - y \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \{  1;M\rangle +  3;M\rangle \} \right]$	$\frac{1}{2} \{ -h_M - \frac{K}{2} - \sqrt{(K/2)^2 + 8t^2} \}$	$\pi_M$
$\frac{1}{\sqrt{2}} \{  1;M\rangle -  3;M\rangle \}$	$-\frac{h}{2}M$	$-\pi_M$

où:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \frac{(K/2)}{\sqrt{(K/2)^2 + 8t^2}} \right\}^{1/2}$$

$$y = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 - \frac{(K/2)}{\sqrt{(K/2)^2 + 8t^2}} \right\}^{1/2}$$

$$|1;1\rangle = |1,0,0\rangle$$

$$|2;1\rangle = |0,1,0\rangle \quad \pi_1 = 1 \quad h_1 = h$$

$$|3;1\rangle = |0,0,1\rangle$$

$$|1;2\rangle = |1,1,0\rangle$$

$$|2;2\rangle = |1,0,1\rangle \quad \pi_2 = -1 \quad h_2 = -h$$

$$|3;2\rangle = |0,1,1\rangle$$

Comme précédemment, retenons les deux niveaux les plus bas et construisons l'espace  $\Gamma_i^{(n+1)}$  comme suit:

$$\{ x c_2^\dagger(n) - \frac{y}{\sqrt{2}} (c_1^\dagger(n) + c_3^\dagger(n)) \} |0,0,0\rangle \leftrightarrow |0;n+1\rangle$$

$$\{ x c_1^\dagger(n) c_2^\dagger(n) - \frac{y}{\sqrt{2}} (c_1^\dagger(n) c_2^\dagger(n) + c_2^\dagger(n) c_3^\dagger(n)) \} |0,0,0\rangle \leftrightarrow |1;n+1\rangle$$

expressions dans lesquelles l'indice inférieur des opérateurs de création réfère à la position d'un site donné à l'intérieur du bloc. Procédant comme dans les sections IV-2 et IV-3, on obtient:

$$H_i^{(n)} \xrightarrow{R} H_i^{(n+1)} = h(n_i^{(n+1)} - 1/2) + (n_S c^{(n)} - \frac{K}{2} - \sqrt{(K/2)^2 + 8t^2}) \hat{1}_i^{(n+1)}$$

$$H_{i,i+1}^{(n)} \xrightarrow{R} H_{i,i+1}^{(n+1)} = 2x^2 y^2 t (c_i^\dagger(n+1) c_{i+1}^{(n+1)} + c.c.) + Kx^4 (n_i^{(n+1)} - 1/2) (n_{i+1}^{(n+1)} - 1/2)$$

d'où finalement, en réintroduisant les indices d'itérations des quantités h, t et K:

$$H^{(n)} \xrightarrow{R} H^{(n+1)} = h^{(n+1)} \sum_i (n_i^{(n+1)} - 1/2) + t^{(n+1)} \sum_i (c_i^{(n+1)} c_{i+1}^{(n+1)} + c.c.) \\ + c^{(n+1)} \sum_i \hat{1}_i^{(n+1)} + K^{(n+1)} \sum_i (n_i^{(n+1)} - 1/2) (n_{i+1}^{(n+1)} - 1/2)$$

avec, comme relations de récurrence :

$$h^{(n+1)} = h^{(n)}$$

$$t^{(n+1)} = 2x^{(n)} 2y^{(n)} 2t^{(n)}$$

$$K^{(n+1)} = x^{(n)} 4K^{(n)}$$

$$c^{(n+1)} = n_S c^{(n)} - K^{(n)}/2 - [(K^{(n)}/2)^2 + 8t^{(n)}]^{1/2}$$

auxquelles s'ajoute celle du paramètre  $\xi^{(n)} = K^{(n)}/t^{(n)}$ :

$$\xi^{(n+1)} = \frac{2y^{(n)2}}{x^{(n)2}} \xi^{(n)}$$

Le point critique est par conséquent obtenu de ( $\xi^{(n+1)} = \xi^{(n)} = \xi^*$ ):

$$x^{*2} = 2y^{*2}$$

Des définitions de x et y, on trouve:

$$\xi^* = 2$$

IV-67

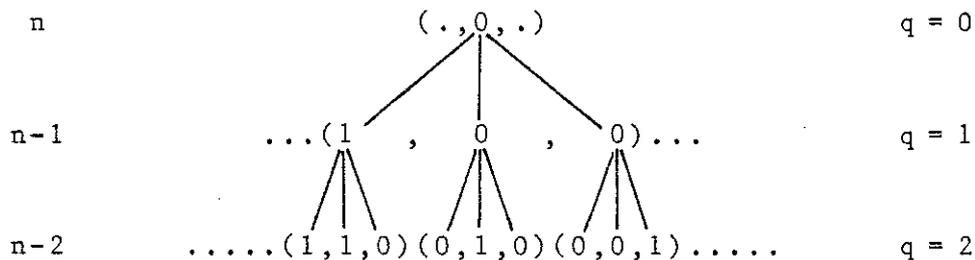
R.Jullien a effectué les calculs pour  $n_S = 5$  et 7 sites et il a obtenu  $\xi^*(n_S=5) = \xi^*(n_S=7) = 2$ . Il appert donc que la valeur du point critique est indépendante de la dimension  $n_S$  des blocs. En d'autres mots, dans le cadre d'une méthode à deux niveaux,  $\xi^* = 2$  est une solution exacte.

D'autre part, des premiers résultats que nous avons obtenus sur les fonctions de corrélation  $\langle n_i n_j \rangle$ , il ressort que lorsque  $\xi \rightarrow \infty$ , l'état fondamental du système est bien décrit par IV-64 et que par conséquent, le paramètre d'ordre à longues distances

$\eta \rightarrow 1$  lorsque  $\xi \rightarrow \infty$  (des définitions de  $x$  et  $y$  on a alors:  $x \rightarrow 1$  et  $y \rightarrow 0$  de telle sorte que les deux états retenus à 1 et 2 électrons sont  $|0,1,0\rangle$  et  $|1,0,1\rangle$  et un ordre de bloc conduit bien à la configuration IV-64). Bien qu'incomplets, ces résultats montrent clairement l'importance des propriétés de symétrie ; importance qui ne se réduit pas simplement à faciliter la solution de l'Hamiltonien de bloc. Dans le cas de  $H$ , ces propriétés sont indépendantes des dimensions du système et par conséquent elles obéissent à une sorte de loi d'invariance d'échelle qui serait propre à un système quantique.

IV-9 Fluctuations quantiques.

Examinons maintenant la capacité qu'a la méthode de reproduire une gamme étendue de configurations spatiales et donc de fluctuations quantiques. Considérons des blocs de 3 sites avec  $m=1$  et  $m+1=2$  électrons et plaçons nous à l'étape  $n$  d'un arbre d'itérations. Rappelons ici que si à l'étape  $n$  un site est occupé par  $k$  électrons, cela signifie qu'à l'étape  $n-1$ , le bloc qui l'a généré était rempli de  $k+1$  électrons (cf. IV-15). Soit donc l'arbre suivant:



Au bout de  $q$  étapes, l'état généré est un mélange de toutes les configurations distinctes obtenues en permutant de toutes les façons possibles les différentes branches de l'arbre. Ces configurations sont de la forme suivante:

$$| \dots, B_1, B_2, B_3, \dots \rangle$$

où  $B_1, B_2, B_3, \dots$  sont des blocs de trois sites contenant au moins

un électron. On montre qu'il y aura, au bout de  $q$  étapes:

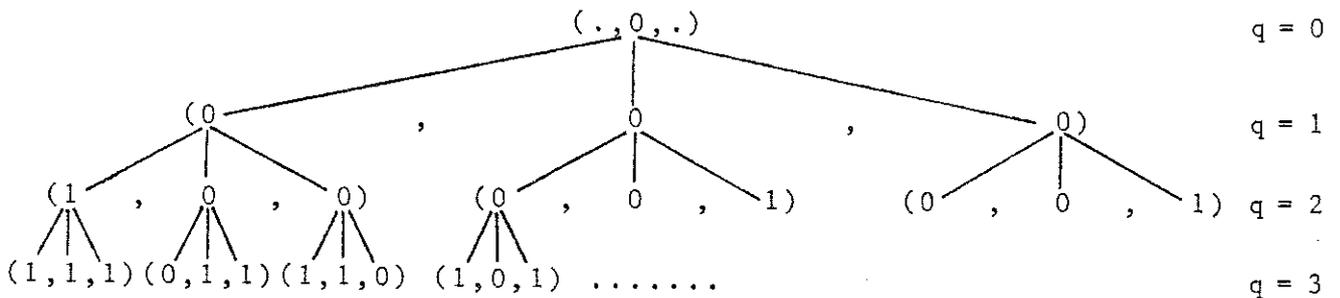
$$N_1 = N_S \frac{n_S^q - 1}{n_S - 1} ; \quad N_S = \left| \begin{array}{c} n_S + 1 \\ n_S \end{array} \right|$$

états de la sorte ( $n_S = 3$ ). Lorsque  $q$  est suffisamment grand, la densité électronique dans l'espace réel  $d^{(q)} \sim 1/2$  de telle sorte que le nombre de configurations que l'on devrait prendre en compte pour résoudre exactement le problème serait (la chaîne à l'étape  $q$  possède  $n_S^q$  sites):

$$N_2 = \left| \begin{array}{c} n_S^q \\ 2 \\ n_S^q \end{array} \right|$$

On montre que le rapport entre le nombre de configurations générées par la méthode de bloc et le nombre total de configurations  $N_1/N_2 \rightarrow 0$  lorsque  $q \rightarrow \infty$ . En d'autres mots, découper en blocs la chaîne initiale ( $q \rightarrow \infty$ ) revient à sélectionner un nombre extrêmement restreint de configurations spatiales.

R.Jullien a proposé cependant une méthode qui permet de générer un plus grand nombre de configurations. Nous allons la décrire dans le cadre d'une méthode à deux niveaux. L'idée essentielle de la technique proposée est de varier, à chaque étape, le remplissage des blocs. Si à l'étape  $q$  un site est occupé par  $k$  électrons, alors le remplissage du bloc à l'étape  $q+1$  est  $m_{q+1} + k$ , avec  $m_{q+1} = 0, 1, \dots, n_S - 1$ . En particulier on peut définir des séquences  $m_1, m_2, m_3, m_1, m_2, \dots$  de remplissage pour les différentes étapes de renormalisation. A titre d'exemple, l'arbre généré par une séquence  $m_1 = 0$  (étape 1),  $m_2 = 1$  (étape 2),  $m_3 = 2$  (étape 3), ... est donné dans le schéma suivant:



Il est évident que le nombre de configurations générées après  $q$  étapes dépend de la séquence choisie. Dans les deux cas extrêmes suivants à savoir  $(m_1, m_1, m_1, \dots)$  ( $m_1 = 0$ ) et  $(m_3, m_3, m_3, \dots)$  ( $m_3 = 2$ ), il y a un seul état généré:

$$|0,0,0,0,\dots,0\rangle$$

ou  $|1,1,1,1,\dots,1\rangle$

De façon générale, il n'est pas aisé, même dans les cas simples, de déterminer le nombre de configurations générées par une séquence donnée. On peut cependant espérer reproduire, avec une telle technique, un plus grand nombre d'états et donc tenir compte dans le calcul d'un plus grand nombre de fluctuations quantiques. Il existe cependant une difficulté majeure: les densités électroniques générées, pour une séquence donnée, dépendent du nombre d'étapes. Prenons, pour le démontrer, une séquence  $(m_1, m_2, m_3)$ . La densité à l'étape  $q$  est (cf. III-45):

$$d(q) = \frac{1}{n_S} d(q-1) + \frac{k(q)}{n_S}$$

où  $k(q) = m_1, m_2$  ou  $m_3$ . Cette relation de récurrence donne:

$$d(q) = \frac{1}{n_S^q} d(0) + \frac{1}{n_S} \sum_{j=0}^{q-1} \frac{k(q-j)}{n_S^j}$$

Soit  $q_1, q_2$  et  $q_3$  trois quantités définies comme suit:

$q$	$q_1$	$q_2$	$q_3$
$m_1$	$q$	$q-2$	$q-1$
$m_2$	$q-1$	$q$	$q-2$
$m_3$	$q-2$	$q-1$	$q$

Plus explicitement, si à l'étape  $q$  on se trouve au premier élément de la séquence (ie.  $m_1$ ), alors  $q_1, q_2$  et  $q_3$  sont donnés par la première ligne de ce tableau, etc. On obtient, avec:

$$k(p) = m_1 \delta_{p, 3i-2} + m_2 \delta_{p, 3i-1} + m_3 \delta_{p, 3i} \quad i = 1, 2, \dots$$

le résultat suivant:

$$d(q) = \frac{1}{n_S^q} d(0) + \frac{1}{n_S} \{m_1 a(q, q_1) + m_2 b(q, q_2) + m_3 c(q, q_3)\}$$

avec:

$$a(q, q_1) = \frac{\{n_S^{q_1+2} - 1\}}{n_S^{q-1} \{n_S^3 - 1\}}$$

$$b(q, q_2) = \frac{\{n_S^{q_2+1} - 1\}}{n_S^{q-2} \{n_S^3 - 1\}}$$

$$c(q, q_3) = \frac{\{n_S^{q_3} - 1\}}{n_S^{q-3} \{n_S^3 - 1\}}$$

Lorsque  $q \rightarrow \infty$ , on a donc, selon qu'on est en  $m_1, m_2$  ou  $m_3$ :

$$d^{(\infty)} = \begin{cases} \frac{1}{(n_S^3 - 1)} \{m_1 n_S^2 + m_2 + m_3 n_S\} & q:m_1 \\ \frac{1}{(n_S^3 - 1)} \{m_1 n_S + m_2 n_S^2 + m_3\} & q:m_2 \\ \frac{1}{(n_S^3 - 1)} \{m_1 + m_2 n_S + m_3 n_S^2\} & q:m_3 \end{cases}$$

et la densité reproduite dépend du nombre d'itérations; il en est par conséquent de même du niveau de Fermi. Nous sommes donc contraints, pour augmenter le nombre de configurations générées, d'accroître la dimension des blocs  $n_S$ .

En fait, le seul endroit dans la méthode où les fluctuations quantiques sont traitées proprement, c'est dans la solution exacte des blocs individuels. La méthode du Groupe de Renormalisation dans l'espace direct conduit à négliger la plupart des configurations du système total  $S$ . Quelles en sont les conséquences sur la détermination des propriétés du système étudié? Nous l'ignorons. Il nous semble cependant clair que bien que chacun des blocs soit traité sur une base quantique, l'ensemble des blocs, lui, est traité, du moins en ce qui concerne les fluctuations, de façon semi-classique (ie. "presque sans fluctuations quantiques).

IV-10 Modèle équivalent.

Nous terminons ce chapitre en notant que l'Hamiltonien IV-1 est équivalent, par transformation Wigner-Jordan (cf. III-42), à un Hamiltonien Heisenberg-Ising avec champ appliqué selon l'axe z :

$$H = J_1 \sum_i \{ \sigma_i^x \sigma_{i+1}^x + \sigma_i^y \sigma_{i+1}^y \} + J_2 \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z + h_z \sum_i \sigma_i^z + C \sum_i \hat{1}_i$$

où :

$$J_1 = \frac{t}{2}$$

$$J_2 = \frac{G}{4}$$

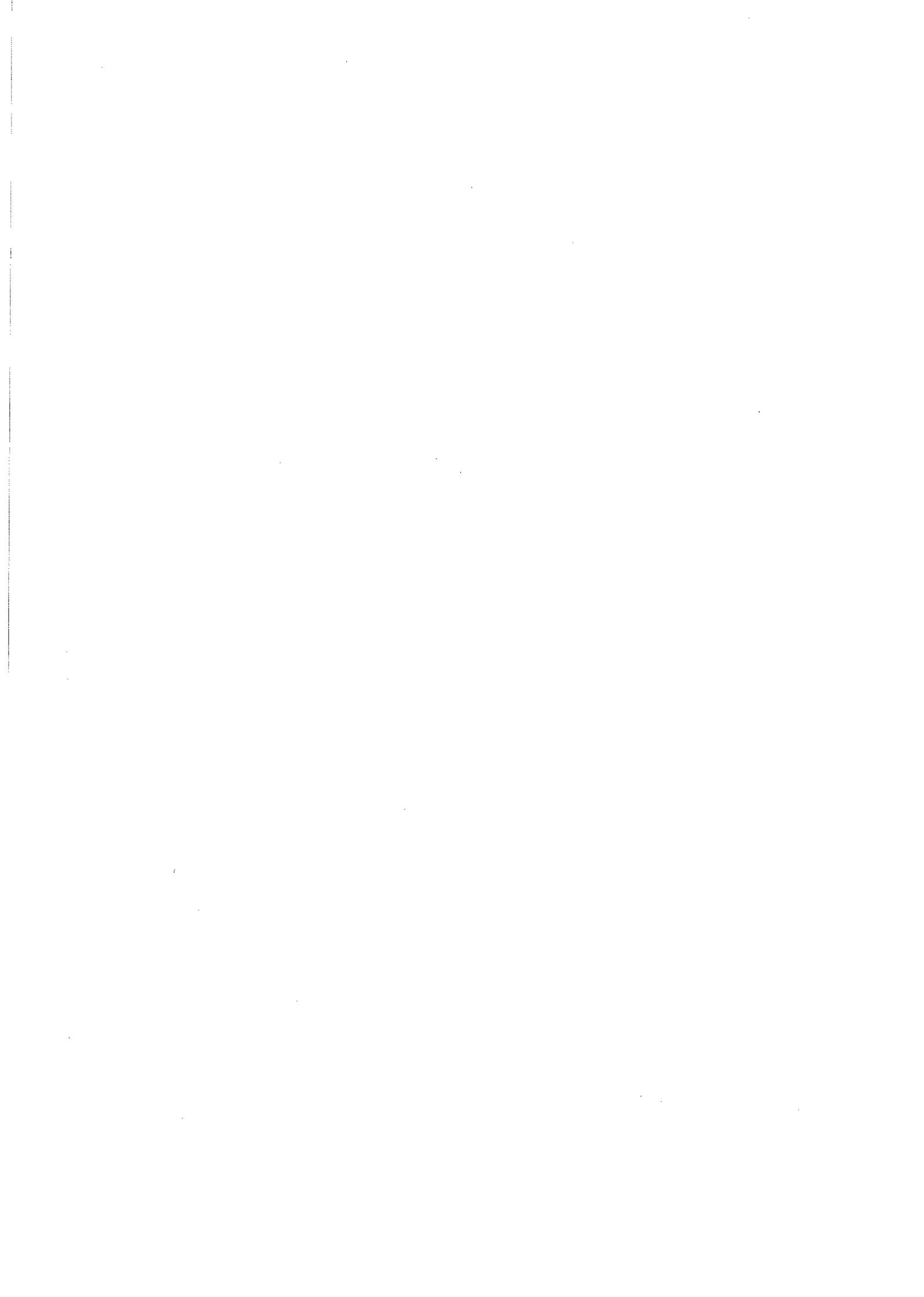
$$h_z = \frac{1}{2}(G + T_0)$$

$$C = \frac{1}{2}(T_0 + \frac{G}{2})$$

Pour une bande à moitié pleine,  $T_0 = 0$  (le centre de la bande étant mesuré à partir du niveau de Fermi) de telle sorte que le système magnétique décrit par cet Hamiltonien présente, conformément aux résultats obtenus, une transition magnétique pour une valeur  $(h_z/J_1)^* = \xi^* \sim 2.5$ . La relation entre le nombre d'occupation  $n_i$  et la composante selon l'axe z du spin est donnée par :

$$n_i = \frac{1}{2}(1 + \sigma_i^z)$$

d'où il appert que la nature de la transition est du type ferromagnétique-antiferromagnétique.



CONCLUSION



Depuis plusieurs années, le problème de changement de valence dans les composés et alliages de terres-rares constitue un domaine d'activité fort intense. Certes, un énorme travail théorique a déjà été effectué mais l'étude rigoureuse des propriétés physiques de ces systèmes demeure inachevée. Dégager et analyser le rôle des différents mécanismes responsables de leurs comportements constituent une tâche difficile, souvent compliquée par des problèmes mathématiques. Ces derniers peuvent être contournés à l'aide d'approximations (dont la justification est quelquefois davantage formelle que physique) mais il devient alors pratiquement impossible de déterminer si les propriétés obtenues résultent de celles-ci ou si elles reflètent fidèlement la physique contenue dans le modèle étudié. Ceci a été clairement démontré dans un cas simple de limite atomique: l'approximation Hartree-Fock conduit à prédire l'existence d'une transition du premier ordre alors que la solution exacte indique que celle-ci est en fait toujours du second ordre (cf. sous-sections I-1 b) et c)).

Par conséquent, les diagrammes de phases du premier chapitre (approximation Hartree-Fock) et les courbes de transfert de charges du second (à l'approximation du champ moyen s'ajoute l'ensemble des approximations inhérentes à la méthode CPA) doivent être interprétés avec prudence.

Certes la méthode du Groupe de Renormalisation dans l'espace direct comporte certains niveaux d'approximations mais celles-ci sont de nature différente et nous croyons qu'elle constitue à tout le moins un moyen d'investigation complémentaire. L'étude systématique des fonctions de corrélation devrait nous permettre de comprendre davantage le rôle des différents mécanismes dans l'établissement d'une phase donnée du système étudié.

Rappelons que dans la méthode des fonctions de Green (formalisme de Zubarev), l'ensemble des découplages constitue un

cadre rigide d'approximations qui, bien que pouvant être justifiées loin de la transition, ne le demeurent pas nécessairement au voisinage de celle-ci. La méthode du Groupe de Renormalisation nous affranchit en quelque sorte de cette rigidité et nous semble par conséquent plus apte à l'étude de systèmes présentant des transitions de phases. Etayons cette discussion par un exemple simple. Bien au delà de la température de Curie, les spins de deux sites donnés ne sont corrélés que si ceux-ci sont proches voisins. Négliger les corrélations de spins pour des sites seconds, troisièmes ... voisins constitue donc une approximation raisonnable, approximation qui peut être utilisée pour découpler les différentes fonctions de Green. Les résultats obtenus d'une telle procédure ( $\langle S_i^z \rangle$ ;  $\langle S_i^z S_j^z \rangle$  ...) seront acceptables lorsque  $T \gg T_c$  mais seront visiblement incorrects pour  $T < T_c$  puisqu'alors les corrélations négligées deviennent importantes. Avec le Groupe de Renormalisation ces corrélations, et ce à tous les ordres de grandeur, sont tenues en compte; seule leur valeur est approchée.

Les possibilités d'applications de cette méthode sont énormes. Voici l'aperçu du programme de recherches que nous nous proposons maintenant d'entreprendre: 1) compléter l'étude de l'Hamiltonien IV-66 pour des systèmes uni- et bidimensionnels, 2) l'appliquer à l'Hamiltonien de Falicov (établissement du diagramme de phase du "SmS" 1D et 2D) et 3) l'utiliser afin de comprendre les mécanismes de délocalisation des électrons f dans les alliages du type  $Sm_{1-x}B_xS$  (1D et 2D).

REFERENCES



1. A. JAYARAMAN, P.D. DERNIER, L.D. LONGINOTTI, High Temperatures and High Pressures 7 (1975) 1 ; Phys. Rev. B 11 (1975) 2783.  
V. NARAYANAMURTI, A. JAYARAMAN, E. BUCHER, Phys. Rev. 9 (1974) 2521.
2. G. SPRONKEN, M. AVIGNON, I.A. SMIRNOV, à paraître.
3. R. SURYANARAYAMAN, C. PAPANODITIS, J. FERRE, B. BRIAT, J. Appl. Phys. 43 (1972) 4105 (voir Référence 1 pour une liste plus complète).
4. L.M. FALICOV, J.C. KIMBALL, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 997.
5. D.N. ZUBAREV, Soviet Physics Uspekhi 3 (1960) 320.
6. M. AVIGNON, G. SPRONKEN, non-publié.
7. J. HUBBARD, Proc. Roy. Soc. (1963) 238.
8. R. JULLIEN, P. PFEUTY, J.N. FIELDS, S. DONIACH, Phys. Rev. B 18 (1978) 3568.
9. J. HUBBARD, notes de cours non-publiées.
10. A. HARRIS, R.V. LANGE, Phys. Rev. 157 (1967) 295.
11. G. SPRONKEN, non-publié. Les développements sont analogues à ceux permettant d'obtenir, de la linéarisation des équations d'évolution, la solution de l'équation BCS. Voir C. KITTEL, Dunod (1967).
12. V.L. BONCH-BRUEVICH, S.V. TYABLIKOV, North-Holland Publishing Company (1962).
13. I.A. SMIRNOV, à paraître.
14. M. CAMPAGNA, C.K. WERTHEIMER, E. BUCHER, Struct. Bonding 30 (1976) 125.
15. Valence instabilities and related narrow-band phenomena, Ed. R.D. Parks (Plenum Press, N.Y.) (1977).
16. M. GRONAU, S. METHFESSEL, Physica 86-88B (1977) 218.
17. A. JAYARAMAN, R.G. MAINES, Phys. Rev. B 19 (1979) 4154.

18. B. VELICKY, S. KIRKPATRICK, H. EHRENREICH, Phys. Rev. 175 (1968) 747.  
H. EHRENREICH, L.M. SCHWARTZ, Solid State Phys. 31 (1976) 149.
19. S.K. GHATAK, M. AVIGNON, références 15, p. 229.
20. Des mesures récentes de diffraction inélastique de neutrons indiquent que la phase de valence intermédiaire est homogène. D.B. McWhan et al, Phys. Rev. B 18 (1978) 3623.
21. R. JULLIEN, P. PFEUTY, Phys. Rev. B 19 (1979) 4646.  
K.A. PENSON, R. JULLIEN, P. PFEUTY, Phys. Rev. B 19 (1979) 4653.  
R. JULLIEN, K.A. PENSON, P. PFEUTY, J. de Physique Lettres 12 (1979) 237.  
R. JULLIEN, P. PFEUTY, J.N. FIELDS, S. DONIACH, J. de Physique Colloque C5, 40 (1979) 293.  
K.A. PENSON, R. JULLIEN, P. PFEUTY, J. Phys. C, Solid State Phys. 12 (1979) 1.
- A ceci, s'ajoute une série d'articles à paraître de I. UZELAC, R. JULLIEN, P. PFEUTY et K.A. PENSON.
22. R. JULLIEN, Séminaire au Groupe des Transitions de Phases (1980).
23. E. PRUGOVECKI, Academic Press (1971).