



HAL
open science

Une initiation aux concepts et matériaux de la Transition Métal-Isolant de Mott

Vincent Dubost

► **To cite this version:**

Vincent Dubost. Une initiation aux concepts et matériaux de la Transition Métal-Isolant de Mott. 2014. ⟨hal-00978907⟩

HAL Id: hal-00978907

<https://hal.science/hal-00978907v1>

Preprint submitted on 14 Apr 2014

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

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



HAL Authorization

Une initiation aux concepts et matériaux de la
Transition Métal-Isolant de Mott

Vincent Dubost

14 avril 2014

Table des matières

1	Introduction	7
1.1	Préambule	7
1.2	A qui s'adresse ce texte?	9
1.3	Comment le lire et que contient t'il?	10
1.3.1	Second chapitre	10
1.3.2	Troisième chapitre	11
1.3.3	quatrième chapitre	12
1.3.4	cinquième chapitre	13
1.3.5	sixième chapitre	14
1.3.6	septième chapitre	15
1.3.7	huitième chapitre	16
1.3.8	neuvième chapitre	18
1.3.9	conclusion	19
2	Autour de l'image des électrons indépendants	21
2.1	l'élémentaire gaz d'électrons sans interactions	21
2.2	Le liquide de Fermi : une première approche	22
2.3	Problème à N corps, le minimum vital.	24
2.3.1	Fonctions de Green et représentation spectrale.	24
2.3.2	Quelques mots sur le développement diagrammatique	26
2.3.3	Observer les quasi-particules : la photoémission	31
2.4	Retour sur le liquide de Fermi	32
2.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité	35
2.5.1	Ses fondements	36
2.5.2	Ses limites	37
2.6	Liquide de Fermi et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité : Conclusions	38
3	Autour de l'hamiltonien de Hubbard	41
3.1	L'hamiltonien de Hubbard	41
3.1.1	Une limite : l'hamiltonien de Heisenberg et le modèle t-J	42
3.2	Un proche cousin de l'hamiltonien de Hubbard, l'hamiltonien d'Anderson	45
3.2.1	Quelques mots sur l'effet Kondo	46
3.3	Autour de l'hamiltonien de Hubbard : en conclusion.	49

4	Hamiltonien de Hubbard et matériaux	51
4.0.1	Ou chercher les isolants de Mott?	51
4.0.2	Isolants de Mott et isolants à transfert de charge	53
4.1	Transition Métal-Isolant contrôlée par la largeur de bande	53
4.1.1	l'oxyde de vanadium V_2O_3	55
4.1.2	Le sulfure/séléniure de nickel $NiS_{2-x}Se_x$	60
4.1.3	Transition Métal-Isolant dans les perovskites	64
4.1.4	Une autre voie : isolants de Mott moléculaires	70
4.2	Transition Métal-Isolant contrôlée par le dopage.	76
4.2.1	Du jeu dans le matériau.	76
4.2.2	L'exemple des titanates.	77
4.2.3	Les heterostructures d'oxydes	80
4.3	Au delà du 'simple' modèle de Hubbard : les effets multiorbitaux	81
4.3.1	Transition de Mott sélective en orbitales	83
4.3.2	Rôle du couplage de Hund : l'effet 'Janus'	86
4.4	Hamiltonien de Hubbard et matériaux, en conclusion	89
5	La transition à la Hubbard	91
5.1	Introduction : une face de la transition.	91
5.2	l'approximation de Hubbard I	92
5.2.1	Ses limites	94
5.3	L'approximation de Hubbard III	94
5.3.1	L'Approximation du Potentiel Cohérent	95
5.3.2	Avantages et limites	100
5.4	Transition à la Hubbard, en conclusion	101
6	La transition à la Gutzwiller-Brinkmann-Rice	103
6.1	Introduction : comment casser un métal?	103
6.2	La Transition, étape par étape.	103
6.2.1	Étape 1 : De l'espace réciproque à l'espace réel	104
6.2.2	Étape 2 : Introduire les corrélations	104
6.2.3	Étape 3 : dénombrer les sites doublement occupés	105
6.2.4	Étape 4 : Energie et sites doublement occupés et minimisation	105
6.2.5	Étape 5 : Constater la Transition Métal-Isolant	106
6.3	Interprétation physique	106
6.4	Connexion avec le liquide de Fermi	107
6.5	Comparaison avec les résultats expérimentaux	108
6.6	Transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice et dopage	110
6.7	Transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice, en conclusion	111
7	Particules esclaves et bosons de Kotliar-Ruckenstein.	113
7.1	Introduction : la philosophie des particules esclaves	113
7.2	les bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein	114
7.2.1	Formulation	114

7.2.2	Condensation des bosons.	116
7.2.3	Gutzwiller-Brinkman-Rice retrouvé	116
7.3	Particules esclaves et bosons de Kotliar-Ruckenstein, en conclusion	118
8	La théorie du Champ Moyen Dynamique	121
8.1	Introduction : Un point sur la schizophrénie des électrons . . .	121
8.2	Le concept de Champ Moyen	122
8.3	Fonction de Green à température finie et intégrales fonctionnelles	123
8.3.1	Fonctions de Green à température finie	123
8.3.2	Intégrales fonctionnelles	125
8.4	La Théorie du Champ Moyen Dynamique : Construction . . .	129
8.4.1	Autour de la limite de la dimensionalité infinie	129
8.4.2	Formulation(s)	131
8.4.3	Interpolation entre deux limites et interprétation physique	135
8.5	‘Effets secondaires’ : la nécessité d’un ‘impurity solver’	137
8.5.1	Théorie des Perturbations Itérées (IPT)	138
8.5.2	Particules esclaves et <i>Non-Crossing Approximation</i> . . .	139
8.5.3	Monte Carlo Quantique	141
8.5.4	Diagonalisation exacte	146
8.5.5	Solveurs d’impureté : lequel choisir ?	147
8.6	Théorie du Champ Moyen Dynamique et Transition Métal-Isolant	148
8.6.1	Diagramme de phase et transport	149
8.6.2	Fonctions spectrales	151
8.6.3	Transition Métal-Isolant et dopage	155
8.7	Théorie du Champ Moyen Dynamique : en conclusion	158
9	Vers des calculs quantitatifs de structure électronique	161
9.1	DFT+DMFT	161
9.1.1	Philosophie	161
9.1.2	Réalisation	163
9.2	Transition(s) Métal-Isolant dans BaVS ₃	164
9.2.1	Présentation du matériau	165
9.2.2	Données expérimentales	166
9.2.3	Modélisation	167
9.3	Importance des corrélations dans les supraconducteurs à base de fer	170
9.3.1	introduction	170
9.3.2	Présentation des matériaux	171
9.3.3	Quelques résultats théoriques	174
9.4	Cluster DMFT	179
9.4.1	Motivations expérimentales	179
9.4.2	Formalisation	180
9.4.3	Quelques résultats	184
9.5	DFT-DMFT et Cluster-DMFT : en conclusion	184

10 Conclusion	187
11 Bibliographie	193

Chapitre 1

Introduction

1.1 Préambule

‘Transition Métal-Isolant’? Afin de fixer le problème, interrogeons le sens des mots. ‘transition’, *trans-ition*, *trans-* : à travers. Ceci révèle donc un conflit, une position intermédiaire entre deux comportements, une *schizophrénie* : *schizo-* séparer, *phrein* : esprit. De la, déjà, nous pouvons entrevoir la difficulté du problème, car il ne peut être abordé en partant de l’une des deux rives. Quelles sont ces deux rives? Métal et Isolant : La notion fait appel à la résistance électrique, le métal autorise le transport des charges, ce qui n’est pas le cas de l’isolant. Ainsi, la schizophrénie se fait plus claire, étant donné qu’elle a lieu entre un comportement délocalisé des électrons, le métal, et un comportement localisé, l’isolant. Poussons encore cette voie : si les électrons sont délocalisés dans le solide, on peut donc les décrire par des ondes de Bloch, bien définies dans l’espace réciproque, et si ils sont localisés, ils sont bien définis dans l’espace réel. Espace réel et espace réciproque étant *duaux* par la Transformée de Fourier. *Dédoublement-Dualité-Diable*, voici pourquoi ce problème est si difficile! Il a fallu attendre les années 90 pour enfin résoudre cette pathologie électronique!

La figure 1.1 illustre bien ce conflit : l’électron tout souriant va t’il sauter sur le site voisin (‘té’), au risque de se battre avec l’occupant du site visé (‘hUe’) : tout ce cours vise à comprendre la physique sous-jacente à ce petit dessin!

Du fait de ces interactions entre électrons, *inter-actions*, l’image des électrons *indépendants*, c’est à dire une image à *une* particule, construite peu après les fondements de la Mécanique Quantique, tombe souvent en défaut. Ainsi, émergent, du fait de ces interactions mêmes, des comportements *collectifs*. Citons la supraconductivité, qui trouve sa source dans la formation d’objets *composites*, les *paires* de Cooper, citons les systèmes unidimen-

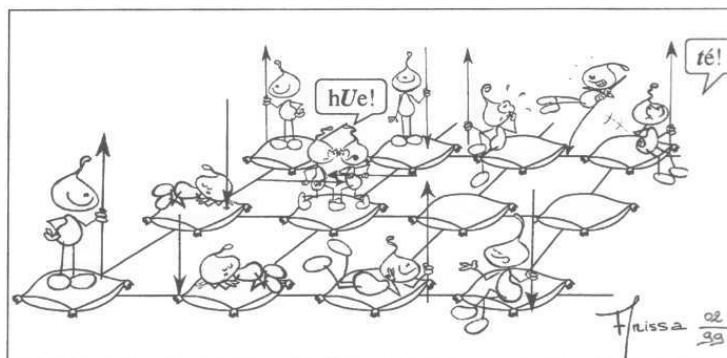


FIGURE 1.1 – Vue d’artiste du Hamiltonien de Hubbard

sionnels, ou du fait de la topologie, les excitations du fluide électronique sont collectives, donnant lieu à la séparation spin-charge, citons l’Effet Hall Quantique Fractionnaire, ou, du fait du confinement bidimensionnel et des interactions, à très basse température et sous forts champs magnétiques, les *excitations* obéissent à des statistiques fractionnaires. Ce ne sont ici que quelques exemples...

L’origine de ces comportements découle de l’intrication de deux complexités : celle des interactions entre électrons, et celle matériaux, par la richesse du Tableau Périodique et la variété des structures cristallines. Toute la difficulté de la démarche se trouve justement dans cette desintrication, et trouver un juste équilibre. Savoir employer un modèle simple pour extraire une partie de la physique à peu de frais. Mais une modélisation trop frustre peu manquer justement une partie de la physique ! D’un autre coté, tenter d’emblée une modélisation trop complexe peut rendre le problème intractable. Il y a donc lieu de tenter d’atteindre cette convergence par une forme de dichotomie entre le simple et le complexe ! Chaque modèle, chaque concept est un outil intellectuel pour agir, soit interpréter des résultats expérimentaux, soit dans une optique de contrôle des propriétés électroniques des matériaux. Il y a donc lieu pour cela de connaître ces outils, leurs avantages et leur limites, pour que le choix soit pertinent face à la situation physique...

1.2 A qui s'adresse ce texte ?

Aussi bien au niveau des matériaux qu'au niveau des concepts théoriques, l'univers des fortes corrélations électroniques est quasi-infini mais aussi multiforme. D'un côté, une même réalité peut revêtir plusieurs facettes, et de l'autre, on peut y dégager de grandes lignes unificatrices et d'intéressantes analogies et transpositions. Fascinant, mais redoutable car le risque de s'y perdre est grand. Imaginons alors celui qui intuitivement sentira cette richesse, typiquement un étudiant en thèse ou un non-spécialiste curieux. Il ferait vite le constat, sans mauvais jeu de mots, d'un gap dans la littérature traitant des fortes corrélations. En effet, les manuels classiques font à peine mention du sujet, et si il existe bien de remarquables monographies et articles de revues, ils demandent déjà un fort bagage pour être appréhendés. Ainsi, les textes intermédiaires sont bien rares. Ne serait-ce que réunir la littérature est particulièrement chronophage, choisir telle ou telle référence ou l'explication de la physique correspond plus à sa propre façon d'appréhender les choses l'est encore plus. Mais ce personnage a existé, il s'agit de l'auteur, et il a pu faire le constat que ce sentiment pouvait être partagé, alors, évitons la frustration ! Il ne s'agit pas de concurrencer les ouvrages de référence. Au contraire, fournir un marchepied, une petite impulsion, pour pouvoir les aborder tout en essayant de donner des *images mentales*¹. En effet, les objets, le chimiste les approche souvent dans l'espace réel, *l'espace direct*, par opposition à l'espace réciproque, celui des harmoniques, ou le physicien est plus familier, il a une '*intelligence spatiale*'². Direct/réciproque, image/harmoniques : la est à chercher la dichotomie conceptuelle entre physique et chimie ! Pouvons-nous la transcender ? Par exemple, si il est bon qu'un expérimentateur sache, qu'il n'y a pas de solveur d'impureté parfait dans la Théorie du Champ Moyen Dynamique, et que le choix est dicté par la physique que l'on veut extraire, il serait tout aussi légitime qu'un théoricien sache qu'il faut parfois des semaines pour faire grandir des cristaux, et que ceci 'ne pousse pas sur les arbres' et que chaque type de matériaux a sa 'recette' propre ! Au fond, les démarches sont les mêmes ! Ainsi, pour faire ressortir les outils, et cherchant l'équilibre entre une progressivité d'ensemble et une efficacité pour un lecteur intéressé par un point précis, chaque chapitre est basé sur un concept clé,

1. Dans un domaine connexe, les mathématiques, citons un grand mathématicien, Alain Connes ('Sciences et imaginaire', sous la direction de Ilke Angela Maréchal, Sciences d'aujourd'hui, bibliothèque Albin Michel, Sciences (1994), p96) '*Il m'est impossible d'utiliser une notion ou un concept mathématique dont je n'ai pas de représentation mentale. je peux connaître une notion, je pourrais même, peut-être, en donner une définition précise, mais, si elle n'est pas reliée à une représentation mentale, elle devient plus une gêne qu'un outil.*'

2. Merci Luca pour cette très pertinente remarque

et le formalisme mathématique est introduit progressivement, et là où il est nécessaire.

Venons en au plan détaillé de ce modeste récit et guide de voyage, à l'instar du Guide Michelin ou du Guide du Routard dans l'univers des fortes corrélations !

1.3 Comment le lire et que contient t'il ?

Pour planter le décor, commençons par de très brèves considérations historiques. Les principaux concepts du gaz d'électrons indépendants ont été posés peu de temps après les débuts de la Mécanique Quantique, dès les années 30. Les années 60 ont vu leur prolongement dans, par exemple, la théorie des liquides de Fermi, mais de cette période date aussi la prise de conscience des fortes corrélations. L'hamiltonien de Hubbard est maintenant cinquanteenaire ! Ainsi ce document suit une complexité croissante, et le cheminement historique des idées, discutant des 'vieux' modèles et approximations. Ceci n'est pas qu'un luxe d'érudition historique. En effet, ceux-ci sont des 'classiques', à l'instar de ceux de la littérature. Ils ont donc façonné ce que l'on pourrait appeler 'l'inconscient collectif' et lesdites images mentales. Ils permettent à peu de frais de dégager une première image de la physique, et seule leur connaissance peut permettre le recul nécessaire pour soit cerner leurs limites, les remettre en cause et les dépasser, soit de les réinterpréter, et de leur offrir une nouvelle jeunesse. Un demi-siècle d'efforts a fourni des textes remarquables, mais, comme mentionné, ils peuvent être difficile d'abord, dispersés, parfois confidentiels malgré leur intérêt. Le but de ce texte est de les porter, par une volonté de synthèse et un travail de compilation, à la connaissance d'un plus large public. Il en est parfois, souvent même, très largement inspiré. Ce document est une invitation à les connaître, les lire et les apprécier, et l'auteur a travaillé avec la volonté constante d'être un *intermédiaire*, un *médiateur* entre lesdits textes et le lecteur. La **bibliographie** à la fin de ce texte est ainsi partiellement commentée, pour permettre à chacun de poursuivre son travail selon ses propres centres d'intérêts. Mais, dans le souci de permettre à la fois au lecteur d'aller droit au but, et de rendre hommage aux travaux qui ont façonné ce texte, ceux sur lesquels se fondent chaque chapitre sont ainsi annoncés dès ce plan détaillé, avec des liens directs lorsque cela fut possible.

1.3.1 Second chapitre

L'image du gaz d'électrons indépendants, ainsi que ses extensions, a façonné la manière d'appréhender la structure électronique d'un solide. Or, le problème des fortes corrélations est intrinsèquement un problème où cette notion doit être dépassée, et pour cela, faisons un rappel très bref de ces notions

et de ses extensions : le liquide de Fermi et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Voici l'occasion d'introduire les notions de base du problème à N corps, ceci à température nulle pour simplifier la discussion : fonctions de Green, représentation spectrale, développement diagrammatique, notion de self-énergie, en s'employant sur des arguments très intuitifs. La théorie des liquide de Fermi reste à la base de la compréhension des métaux normaux, tandis que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, malgré des limitations sur les matériaux fortement corrélés, reste un outil de base pour le calcul des structures électroniques. De plus, récemment, les techniques modernes l'utilisent comme *germe* pour une modélisation plus réaliste des fortes corrélations.

References

A. Georges (2007), *Introduction au Problème à N Corps et à la physique des fermions (et bosons) fortement Corréllées* Notes de cours de M2. http://www.cpht.polytechnique.fr/cpht/correl/teaching/poly_dea_07.pdf. Insistons ici sur le fait que ce document est destiné à un étudiant en thèse. Le recouvrement entre ce chapitre et ce polycopié de cours est significatif, ce qui peut permettre à notre étudiant en question qui aurait lu ce polycopié d'embrayer le plus facilement...

Nozières P., *Le problème à N corps*, Dunod, (1963)

Abrikosov A. A., Gorkov L. P., Dzyaloshinsky I. E., *Methods of quantum field theory in statistical physics*, Dover, (1975). Il présente de façon détaillée la phénoménologie du liquide de Fermi (Chapitre 1) le développement diagrammatique à température nulle (Chapitre 2) et à température finie (Chapitre 3) ainsi que la théorie microscopique du liquide de Fermi (Chapitre 4)

Mattuck R. D., *A guide to Feynman diagrams in the many body problem*, Dover, (1992)

Negele J. W., Orland H., *Quantum Many Particle Systems*, Frontiers in Physics, Addison-Welsey, (1989). Une bonne discussion du liquide de Fermi, tant sous l'aspect phénoménologique que microscopique au chapitre 6.

1.3.2 Troisième chapitre

Le troisième chapitre présente l'hamiltonien de Hubbard, la modélisation la plus simple capturant la compétition entre énergie cinétique, la tendance

à la délocalisation, et l'énergie de répulsion coulombienne. Nous mentionnerons très brièvement les deux solutions exactes, dans deux limites opposés. Nous présenterons ensuite des proches cousins : l'hamiltonien de Heisenberg, qui dérive de l'hamiltonien de Hubbard lorsque la répulsion coulombienne devient grande devant l'amplitude de saut, bloquant ainsi les fluctuations dans le secteur de charge et l'hamiltonien t-J : extension de l'hamiltonien de Heisenberg hors du demi remplissage. L'hamiltonien d'impureté d'Anderson, décrivant une impureté ou s'exerce une forte répulsion, placé dans un bain d'électrons de conduction, ainsi que son dérivé, l'effet Kondo, sera discuté. Cette discussion s'appuiera sur des exemples réels et récents des réalisations de ce modèles.

References

Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **276**, 238, (1963). Pour la première formulation de cet hamiltonien qui provoque des maux de tête depuis maintenant un demi-siècle! Disponible sur <http://www.jstor.org/>

Anderson P. W., Localized Magnetic States in Metals, *Phys. Rev.*, **124**, 41, (1961).
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.124.41>

Auerbach A., *Interacting electrons and quantum magnetism*, Graduate texts in contemporary physics, Springer, (1994)

Hewson A. C., *The Kondo problem to heavy fermions*, Cambridge University Press, (1997)

1.3.3 quatrième chapitre

Le quatrième chapitre prend acte de la connaissance de l'hamiltonien de Hubbard pour aller vers les matériaux, à la fois vers l'ancien et le moderne. D'ailleurs, bien des exemples classiques peuvent être reinterprétés ! Il présente des matériaux considérés comme des exemples canoniques d'isolant de Mott, comme l'oxyde de vanadium V_2O_3 , le sulfure/sélénure de nickel $NiS_{2-x}Se_x$, matériaux organiques et les prérovskites. On montrera comment la Transition Métal-Isolant peut être franchie, *contrôlée*, dans le matériau, en utilisant les concepts illustrés sur l'hamiltonien de Hubbard : transition contrôlée par la largeur de bande ou par le dopage. Des exemples récents de contrôle de cette transition, par le champ électrique ainsi que l'élaboration d'hétérostructures complexes, seront aussi discutés. On présentera enfin des matériaux pour lesquels il est critique de penser au delà du modèle de Hub-

bard à une bande, ou les effets multiorbitaux ou le couplage de Hund jouent un rôle important.

references

Imada M., Fujimori A., Tokura Y., Metal-Insulator Transitions *Review of Modern Physics*, **70**, 1039 (1998)

<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.70.1039>

Mitchell R. H., *Perovskites modern and ancient.*, Almaz Press, (2002)

Dubost V., Cren T., Vaju C., Cario L., Corraze B., Janod E., Debontridder F., Roditchev D., Resistive Switching at the Nanoscale in the Mott Insulator Compound GaTa₄Se₈, *Nanoletters*, **13**, pp 3648, (2013)

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl401510p>

de' Medici L., Hunds coupling and its key rôle in tuning multiorbital corrélations, *Phys. Rev. B*, **83**, 20512, (2011)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.83.205112>

de Medici L., Mravlje J., Georges A., Janus-Faced Influence of Hunds Rule Coupling in Strongly Correlated Materials, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 256401 (2011)

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.107.256401>

Georges A., de' Medici L., Mravlje J., Strong électronique corrélations from Hund's coupling, Cond-mat 1027.3033, soumis à *Annual Reviews in Condensed Matter Physics*

<http://arxiv.org/abs/1207.3033>

1.3.4 cinquième chapitre

Le cinquième chapitre illustre la transition à la Hubbard, par les reformulations des deux premières approximations : Hubbard I, ou la limite atomique de la self-énergie, et Hubbard III, par l'analogie des alliages et l'Approximation du Potentiel Cohérent. Dans cette image, nous verrons apparaître clairement que la transition survient par l'ouverture d'un gap de charge, traduisant le coût énergétique à payer pour franchir la répulsion sur site. Alors, il sera évident que les bandes de Hubbard dérivent des excitations atomiques. Il s'agit donc l'espace réel, à courte distance et donc à haute énergie. Ainsi, si elle décrit bien le côté bien l'isolant de Mott, elle trouve ses limites dans

la description du métal corrélé.

References

Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **276**, 238,(1963). L'article historique à nouveau, utilisant le découplage des équations du mouvement. Disponible sur <http://www.jstor.org/>

Hubbard J. ,Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **281**, 401, (1964). Historique. Contient implicitement le modèle de Hubbard simplifié ou hamiltonien de Falikov-Kimball, mais la dérivation par le découplage des équations du mouvement est intractable! Disponible sur <http://www.jstor.org/>

Gebhard F., *The Mott Metal-Insulator Transition*, Springer tracts in modern physics (1997). Contient la reformulation pour Hubbard I en terme de limite atomique pour la self-energie.

Vollardt D.,Investigation of correlated electron systems using the limit of high dimensions. Lecture-Notes for the 9th Jerusalem Winter School for Theoretical Physics, Jerusalem, 3 Dec. 1991- 8 Jan. 1992. Published in "*Correlated Electron Systems*", ed. V.I.Emery (World Scientific, Singapore,1993), p.57.

http://www.physik.uni-augsburg.de/theo3/Research/high_dimensions.pdf

Vollhardt D., Strong-Coupling Approaches to Correlated Fermions. *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi' Course CXXI*, eds. R. A. Broglia and J. R. Schrieffer(North Holland, Amsterdam, 1994) p31.

http://www.physik.uni-augsburg.de/theo3/Research/correlated_fermions.pdf

Ces deux references présentent la dérivation sous l'Approximation du Potentiel Coherent reprise ici.

1.3.5 sixième chapitre

Le sixième chapitre présente la transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice, la localisation d'un liquide de Fermi, point de départ dual de celui de Hubbard. En la développant étape par étape : passage aux fonctions de Wannier, le point-clé du projecteur de Gutzwiller, dans lequel va être contenu

les effets de la répulsion coulombienne : l'élimination progressive des sites doublements occupés, le calcul de la fraction de sites doublement occupés et enfin, la minimisation, nous verrons que cette transition survient par la divergence de la masse effective des porteurs, dont on présentera les conséquences sur les quantités physiquement observables. Nous dirons également quelques mots sur la transition induite par le dopage dans ce cadre.

References

Gutzwiller M. C., Correlation of électrons in a narrow s-band, *Phys. Rev.*, **137**, A 1726, (1965)
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.137.A1726>

Brinkman W. F. ,Rice T. M., Application of Gutzwiller's Variational Method to the Metal-Insulator Transition, *Phys. Rev. B*, **2** 4302 (1970)
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.2.4302>

Vollardt D.,Investigation of correlated électron systems using the limit of high dimensions. Lecture-Notes for the 9th Jerusalem Winter School for Theoretical Physics, Jerusalem, 3 Dec. 1991- 8 Jan. 1992. Published in "*Correlated Electron Systems*", ed. V.I.Emery (*World Scientific, Singapore,1993*), p.57.

http://www.physik.uni-augsburg.de/theo3/Research/high_dimensions.pdf

Vollhardt D., Strong-Coupling Approaches to Correlated Fermions. *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi' Course CXXI*, eds. R. A. Broglia and J. R. Schrieffer(*North Holland, Amsterdam, 1994*) p31.

http://www.physik.uni-augsburg.de/theo3/Research/correlated_fermions.pdf

Ces deux references presentent l'apporximation de Gutzwiller-Brinkman-Rice sous l'aspect de la 'réaction chimique : 2 sites simplement occupés \rightleftharpoons site doublement occupé + site vide' intuitive reprise ici ainsi que l'alourdissement des quasiparticules qui se traduit dans les paramètres de Landau du liquide de Fermi (Voir references premier chapitre).

Nozières P., Magnétisme et localisation dans les liquides de Fermi, *cours au Collège de France*, (1986) : notes manuscrites photocopiés, malheureusement introuvables. Présente l'effet du dopage et la relation entre résidu et dopage à $U=\infty$.

1.3.6 septième chapitre

Le septième chapitre introduit le concept des *particules esclaves* en l'illustrant sur une de ses formulations, les bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein.

Ces concepts ont été mis au point pour ‘normaliser’ le terme d’interaction à 4 électrons, qui n’obéit donc pas au théorème de Wick, et donc pouvoir appliquer les outils classiques du problème à N corps. Néanmoins ‘l’effet secondaire’ de cette modélisation est d’introduire des états non physiques, à éliminer par une contrainte, d’où l’étymologie ! Nous les présenterons non sous une formulation fonctionnelle, mais sous une approche ‘champ moyen’ plus intuitive, qui permet de redériver les résultats de Gutzwiller-Brinkman-Rice.

References

Kotliar G., Ruckenstein A. E., New Functional Integral Approach to Strongly Correlated Systems : The Gutzwiller Approximation as a Saddle Point, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1362, (1986)
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.57.1362>

Nozières P., Magnétisme et localisation dans les liquides de Fermi, *cours au Collège de France*, (1986) : notes manuscrites polycopiées. Présente à la fin les bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein sous l’aspect ‘condensation du boson’ plus intuitive que la formulation originale, discutée ici.

1.3.7 huitième chapitre

Le parcours effectué nous permettra de bien poser le problème de la dualité de la Transition Métal-Isolant, ce qui pourra laisser entrevoir un dénouement. Ce sera le point de départ du huitième chapitre. Nous rappellerons brièvement le concept de *champ moyen* et montrerons comment en mariant cette idée et la synthèse faite sur la Transition Métal-Isolant nous arriverons à la Théorie du Champ Moyen *Dynamique*. Nous exposerons ses fondements conceptuels, autour des simplifications dues à la dimensionnalité infinie, sa formulation et les quantités clés, et enfin les efforts numériques qu’elle demande : la nécessité du ‘solveur d’impureté’ dont nous présenterons les différentes techniques, leurs avantages et leur limites. Nous présenterons quelques un de ses résultats phares, à la fois des mesures spectroscopiques et des mesures de transport, montrant ainsi qu’elle réconcilie la *dualité* de la Transition Métal-Isolant. L’application au cas de la Transition Métal-Isolant induite par le dopage sera aussi discuté.

References

Negele J. W., Orland H., *Quantum Many Particle Systems*, Frontiers in Physics, Addison-Welsey, (1989). La présentation des bases des intégrales

fonctionnelles est fortement inspiré du chapitre 2 de cet, excellent, ouvrage.

Vollardt D., Investigation of correlated electron systems using the limit of high dimensions. Lecture-Notes for the 9th Jerusalem Winter School for Theoretical Physics, Jerusalem, 3 Dec. 1991- 8 Jan. 1992. Published in "*Correlated Electron Systems*", ed. V.I. Emery (World Scientific, Singapore, 1993), p. 57.

http://www.physik.uni-augsburg.de/theo3/Research/high_dimensions.pdf

Contient l'idée des simplifications qui surviennent dans la limite de la dimensionnalité infinie, dans laquelle une théorie de Champ Moyen devient exacte.

Georges A., Kotliar G., Hubbard model in infinite dimension, *Phys. Rev. B* **45**, 6479, (1992)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.45.6479>

Georges A., Krauth W., Physical properties of the half-filled Hubbard model in infinite dimensions, *Phys. Rev. B* **48**, 7167, (1993)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.45.6479>

Contient une instructive comparaison des approximations de Hubbard I et Hubbard III face aux premiers résultats de la Théorie du Champ Moyen Dynamique.

Georges A., Kotliar G., Krauth W., Rozenberg M. J., Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions, *Review of Modern Physics*, **68**, 13, (1996)

<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.68.13>

Evidemment, l'article de référence sur le domaine dont ce chapitre est très fortement inspiré, dans le but de le rendre plus accessible au 'commun des mortels'...

Gull E., Millis A. J., Lichtenstein A. I., Rubtsov A. N., Troyer M., Werner P., Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 349, (2011)

<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.349>

Georges A. *Lectures on the physics of highly correlated electron systems VIII* eds. F. Mancini and A. Avella, AIP Conference Proceedings **715**, 3.

Cond-Mat 0403123 (2004). <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0403123>

Une présentation de la Théorie du CHamp Moyen Dynamique plus accessible que la précédente ([Georges *et al.*, 1996]), ainsi qu'une présentation des méthodes DFT-DMFT.

Florens S., Cohérence et localisation dans les systèmes d'électrons fortement corrélés, *Thèse de l'université Paris VI*, soutenue le 17 juin 2003

<http://perso.neel.cnrs.fr/serge.florens/docs/PhD.pdf>

Contient une discussion des différents solveurs d'impureté, le calcul des quantités de transport repris dans ce chapitre ainsi qu'une discussion approfondie sur l'exemple des rotateurs les deux angles d'attaque des particules esclaves : approximation de champ moyen ou condensation à basse énergie et équations intégrales à haute énergie.

1.3.8 neuvième chapitre

Le neuvième chapitre illustre comment, grâce à la Théorie du Champ Moyen Dynamique, on peut espérer des calculs *réalistes* de structure électronique des matériaux fortement corrélés, permettant enfin de tenir compte de cette double complexité, celle des interactions entre électrons, et celle du matériau *réel*. Deux approches émergent : le mariage de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et de la Théorie du Champ Moyen Dynamique (DFT-DMFT) et la *Cluster DMFT*, dépassant une des approximations clé de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, nommément l'indépendance en k de la self-énergie. Ces deux méthodologies seront illustrés sur des exemples récents, respectivement BaVS₃, les supraconducteurs à base de fer, et les cuprates.

References

Georges A. *Lectures on the physics of highly correlated electron systems VIII* eds. F. Mancini and A. Avella, AIP Conference Proceedings **715**, 3. Cond-Mat 0403123 (2004). <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0403123>
Introduit les methodes DFT-DMFT.

Lechermann F., Biermann S., Georges A., Importance of Interorbital Charge Transfers for the Metal-to-Insulator Transition of BaVS₃, *Phys. Rev. Lett.* **94**,166402, (2005)
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.94.166402>

Lechermann F., Biermann S., Georges A., Competing itinerant and localized states in strongly correlated BaVS₃, *Phys. Rev. B* **76**, 085101, (2007)
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.76.085101>

Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H., Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x=0.05-0.12) with T_c=26 K, *Journal of American Chemical Society*, **130**, 3296, (2008)
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja800073m>

Stewart G. R., Superconductivity in iron compounds, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 1589, (2011)

<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.1589>

Aichhorn M., Pourovskii L., Vildosola V., Ferrero M., Parcollet O., Miyake T., Georges A., Biermann S., Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework : Assessing electronic correlations in the iron pnictide LaFeAsO, *Phys. Rev. B* **80**, 085101, (2009)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.80.085101>

Aichhorn M., Biermann S., Miyake T., Georges A., Imada M., Theoretical evidence for strong correlations and incoherent metallic state in FeSe, *Phys. Rev. B* **82**, 064504, (2010)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.82.064504>

Aichhorn M., Pourovskii L., Georges A., Importance of electronic correlations for structural and magnetic properties of the iron pnictide superconductor LaFeAsO, *Phys. Rev. B* **84**, 054529 (2011)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.054529>

Civelli M., Capone M., Kancharla S. S., Parcollet O., Kotliar G., Dynamical Breakup of the Fermi Surface in a Doped Mott Insulator, *Phys. Rev. Lett* **95**, 106402 (2005)

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.95.106402>

Civelli M., Investigation of Strongly Correlated Electron Systems with Cellular Dynamical Mean Field Theory. Ph.D dissertation, University of Rutgers, (2006)

<http://xxx.lanl.gov/abs/0710.2802>

1.3.9 conclusion

Après ce long trajet, laissons nous aller en faisant le point sur ce voyage initiatique dans la matière condensée, et, de façon peut-être plus libre ou plus spéculatives, essaierons de s'interroger sur la réconciliation entre l'Objet et l'Idée, pour enfin passer à l'action...

References

Bednorz J. G., Müller K. A., Perovskite-type oxides The new approach to high- T_C superconductivity, *Review of Modern Physics*, **60**, 585, (1988). Les répercussions de cette 'bonne fausse idée' donnent à réfléchir sur la créativité scientifique !

Caillois R., Nouveau Plaidoyer pour les Sciences Diagonales, *in* Cases d'un échiquier (p53), NRF, Gallimard, (1970) : Il n'y a pas que les scientifiques pour avoir des idées pertinentes sur la science !

Anderson P. W., A career in theoretical physics, second edition, World Scientific Series in 20th Century Physics, Vol 35, (2004).

Chapitre 2

Autour de l'image des électrons indépendants

2.1 l'élémentaire gaz d'électrons sans interactions

L'image du gaz d'électrons indépendants est donc la modélisation la plus ancienne et la plus élémentaire d'un solide. Nous n'allons pas nous y appesantir, tant elle est décrite dans tous les manuels. Elle consiste à placer les électrons dans une boîte, à négliger les interactions entre électrons, et à y résoudre l'équation de Schrödinger, avec des conditions aux limites périodiques. Elle fait ainsi apparaître ainsi des solutions de types ondes planes, étiquetés par le vecteur d'onde k . Vu que ces ondes sont bien définies dans l'espace réciproque, les électrons sont donc mal définis, délocalisés dans l'espace réel. On peut ensuite introduire la notion de densité d'états, de niveau de Fermi, et calculer les quantités thermodynamiques, comme la susceptibilité de Pauli, indépendante de la température, et la chaleur spécifique, linéaire en température (eq : 2.1) :

$$c_V = \frac{1}{3} m k_F k_B^2 T \quad (2.1)$$

Examinons maintenant ses excitations, ce qui va peu à peu nous amener au concept de *fonction spectrale*. Du fait des conditions aux limites périodiques, k est un bon nombre quantique. Créons dans cette boîte à l'instant $t=0$ une particule de vecteur d'onde k , et détruisons la, c'est à dire détectons la, à l'instant t . Si nous faisons le produit scalaire entre l'opérateur qui a créé la particule est celui qui l'a détruite, c'est à dire mesurer le *recouvrement*, nous avons un objet qui quantifie la modification de la particule durant sa *propagation*, d'où le nom de *propagateur* ! Dans ce cas précis, vu que la particule n'a pas été modifiée par les interactions, le recouvrement vaut 1 si l'on mesure la particule à l'instant t dans le même vecteur d'onde que celui dans laquelle elle a été créée à $t=0$, et 0 sinon. La *fonction spectrale*, dont nous avons déjà

une image intuitive, correspondra donc dans ce cas à un delta de Dirac.

Même sur le cas trivial du gaz d'électrons indépendants, nous pouvons introduire deux notions importantes pour la suite :

La notion de *surface de Fermi*, qui est le lieu des points dans l'espace réciproque correspondant à la discontinuité du nombre d'occupation. Elle correspond donc au lieu des points dans l'espace réciproque correspondant aux excitations. Il s'agit d'une sphère dans le cas d'un système isotrope.

La notion de *résidu* de quasiparticules, noté traditionnellement Z . Il s'agit de l'amplitude de la discontinuité du nombre d'occupation lors du passage de la surface de Fermi. Dans le cas à température nulle pour le gaz d'électrons indépendants, le résidu vaut donc 1. Nous pouvons déjà avoir l'image que les interactions vont avoir pour effet de réduire ce résidu.

2.2 Le liquide de Fermi : une première approche

Dans la réalité du solide, si l'on se ramène aux densités électroniques réalistes dans un bon métal, la répulsion coulombienne entre électrons est de l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique. Comment alors expliquer la robustesse de l'image des électrons indépendants, et ses manifestations expérimentales, paramagnétisme et chaleur spécifique linéaire en température ? Ce fut le succès de la théorie des liquides de Fermi, formulée dans les années 60 sous l'impulsion de Lev Landau. Elle dérive d'abord de considérations intuitives et phénoménologiques, la formulation microscopique, et la connexion avec le développement diagrammatique étant venue par la suite.

Elle consiste à supposer que les excitations du système, pour parler familièrement, 'ressemblent' aux particules indépendantes. En d'autres termes, les excitations élémentaires sont connectés adiabatiquement, en correspondance une à une, avec les particules indépendantes. L'équation (eq : 2.2), qui traduit la variation de l'énergie du système avec l'ajout d'une quasi-particule, formalise cette représentation visuelle. Le premier terme correspond simplement à la contribution de la particule indépendante, tandis que le second terme correspond aux interactions, c'est à dire les fluctuations de densité qu'entraîne le déplacement de la particule, et, pour revenir à la figure 2.1 au 'nuage de poussière' du 'quasi-cheval'.

$$\delta E = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^0 \delta n(\vec{k}) + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \vec{k}'} f(\vec{k} \vec{k}') \delta n(\vec{k}) n(\vec{k}') \quad (2.2)$$

le paramètre $f(\vec{k} \vec{k}')$ mesure donc l'interaction entre la particule ajoutée et le reste du bain. Dans le cas d'un problème à symétrie sphérique, il peut

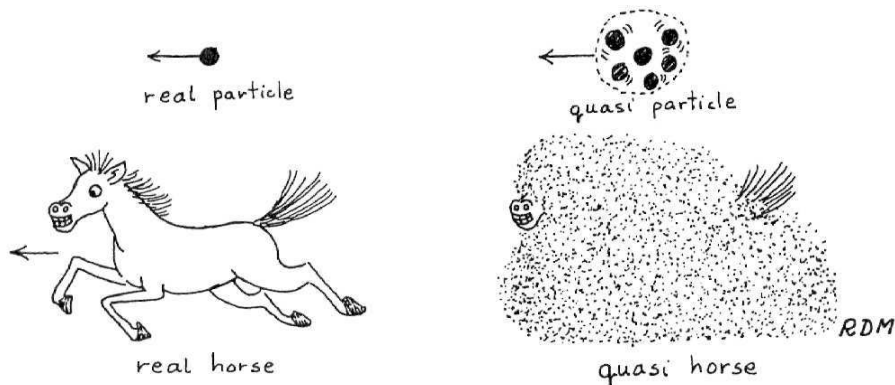


FIGURE 2.1 – Illustration du concept de quasi-particules : du fait des interactions, la quasi-particule est maintenant habillée d'un nuage : les fluctuations de densité que sa propagation entraîne [Mattuck 1992]

être développé en harmoniques sphériques, avec les coefficients f_L . Une des conséquences de ces interactions est la masse effective, différente de celles des particules indépendantes. En effet, la particule est 'alourdie' du fait de l'interaction avec les autres particules. On peut montrer, par une approche 'hydrodynamique' [Nozières, 1963], qu'elle est reliée au premier terme du développement de ce paramètre d'interaction $f(\vec{k}, \vec{k}')$ selon [Abrikosov *et al.*, 1975], [Negele, Orland, 1989] :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{k_F}{3\pi^2} f_1 \quad (2.3)$$

Il est ainsi possible de définir les coefficients de Landau normalisés, notés traditionnellement F_L qui dérivent directement de l'expansion en harmoniques sphériques de l'interaction, tels que (Eq 2.4) :

$$F_L = \frac{k_f m^*}{\pi^2} f_L \quad (2.4)$$

Ces coefficients de Landau, dérivant de cette approche phénoménologique, contiennent donc l'effet des interactions entre particules et paramétrisent le liquide de Fermi.

Nous allons bientôt, en introduisant les outils du problème à N corps, pouvoir relier la masse effective au résidu de quasi-particules, lui même relié à la notion de *self-énergie*, qui est une traduction microscopique de l'effet des interactions.

2.3 Problème à N corps, le minimum vital.

2.3.1 Fonctions de Green et représentation spectrale.

Il est maintenant temps de poser quelques éléments du problème à N corps, formalisant ainsi un peu plus ce qui avait été pressenti sur le cas des particules indépendantes. Pour simplifier la discussion et mieux faire ressortir les concepts, nous nous limiterons au cas à température nulle. Le cas à température finie se construit de façon similaire, et nous l'introduisons au chapitre 8. Le lecteur ambitieux pourra néanmoins d'ores et déjà consulter les manuels de référence comme, par exemple, [Abrikosov *et al.*, 1975], [Mahan, 2000]...

Mathématisons cette notion de *propagateur* ou *fonction de Green* : elle mesure le *recouvrement* entre la particule de spin σ injectée au point $x=0$ à l'instant $t=0$ et détectée, détruite, au point x à l'instant t . Dans le cas d'un cristal, est est invariante par les translations du réseau.

$$G_{\sigma}(x, t) = -i \langle \psi_0 | T \{ c_{\sigma}(x, t) c_{\sigma}^{\dagger}(0, 0) \} | \psi_0 \rangle \quad (2.5)$$

Dans cette équation, les opérateurs de création $c_{\sigma}^{\dagger}(0, 0)$ et d'annihilation $c_{\sigma}(x, t)$ sont écrits en représentation de Heisenberg $c_{\sigma}(x, t) = e^{iHt} c_{\sigma}(x) e^{-iHt}$. L'opérateur $T\{\}$ correspond au T -produit, classant les opérateurs par temps croissants de *droite à gauche*. Dans le cas des fermions, toute permutation de deux opérateurs pour obtenir cet ordre dans le temps s'accompagne d'un changement de signe. $|\psi_0\rangle$ correspond à l'état de base *exact* du système. Étudions maintenant comment nous pouvons relier fonction de Green et *fonction spectrale*, et obtenir alors les résultats physiquement importants à la base de l'intérêt de cet outil. Déjà, nous avons vu que pour l'obtenir, il fallait ajouter (ou retrancher) une particule. Cette dérivation est décrite en détail dans tous les ouvrages classiques [Nozières, 1963], [Abrikosov *et al.*, 1975], [Mahan, 2000], si bien que l'on fera ressortir ici les grandes étapes du raisonnement :

En explicitant le T -produit pour $G_{\sigma}(k, t)$, transformée de Fourier spatiale de la fonction de Green $G_{\sigma}(x, t)$, on obtient deux termes correspondant, respectivement, à l'ajout (fonction de Green avancée, noté $G_{\sigma+}$) ou à la destruction (fonction de Green retardée, noté $G_{\sigma-}$) d'une particule. L'introduction de la relation de fermeture sur les états propres de l'hamiltonien à $N+1$ ou $N-1$ particules, permet d'écrire, après avoir explicité la représentation de Heisenberg des opérateurs (eq. 2.6) :

$$G_{\sigma+}(k, t) = \sum_j | \langle \psi_0 | c_k | j \rangle |^2 e^{i\omega_j t} \quad (2.6)$$

Ou $\omega_j = (\mu + E_0^N - E_j^{N+1})$. La dérivation pour la fonction de Green retardée est similaire. En définissant la fonction spectrale avancée comme (equ. 2.7) :

$$A_+(k, \omega) = \sum_j |\langle \psi_0 | c_k | j \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (2.7)$$

La transformée de Fourier par rapport au temps permet d'obtenir $G_{\sigma+}(k, \omega)$ (equ. 2.8)

$$G_{\sigma+}(k, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} G_+(k, t) dt \quad (2.8)$$

On obtient donc, en utilisant la fonction spectrale $A(k, \omega) = A_+(k, \omega) + A_-(k, \omega)$ pour la fonction de Green $G(k, \omega)$ (equ. 2.9) :

$$G_\sigma(k, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(k, \omega') d\omega'}{\omega - \omega' + i\eta \text{sign}(\omega')} \quad (2.9)$$

ou η est un infinitésimal positif : $\eta = 0^+$. En utilisant la formule de Cauchy ($1/(x + i\eta) = P(1/X) - i\pi\delta(x)$), on obtient deux résultats physiquement importants de cette formule :

les pôles de la fonction de Green $G_\sigma(k, \omega)$ correspondent aux énergies d'excitation du système, et la fonction spectrale est la partie imaginaire de la fonction de Green.

A partir de la, nous pouvons donner l'expression pour la fonction de Green $G_\sigma^0(k, \omega)$ dans le cas non interagissant, la 'brique élémentaire' qui nous permettra d'appréhender le developpement diagrammatique. Cette expression peut être dérivée à partir de la définition de $G_\sigma(x, t)$, puis effectuer les transformées de Fourier temporelles et spatiales. Néanmoins, il est plus physique d'utiliser directement ce que nous venons de montrer à propos de la fonction spectrale. Dans le cas non interagissant, elle se réduit à un delta de Dirac. La fonction spectrale vaut donc 1 lorsque la fréquence ω correspond aux excitations du système non interagissant, $\epsilon_k + \mu$. Ainsi, la fonction de Green s'écrit alors (Eq : 2.10) :

$$G_\sigma^0(k, \omega) = \frac{1}{\omega + \mu - \epsilon_k + i\eta \text{Signe}(\epsilon_k - \mu)} \quad (2.10)$$

L'infinitésimal $\eta \text{Signe}(\epsilon_k - \mu)$ est donc positif dans le cas de la fonction de Green retardée (destruction d'une particule), et négatif dans le cas de la fonction de Green avancée (ajout d'une particule).

Ainsi, nous pouvons donc donner une définition plus précise de la surface de Fermi : elle correspond aux lieu des points dans l'espace réciproque des énergies d'excitation du système, et donc des pôles de la fonction de Green.

Muni de ces résultats, nous pouvons formuler plusieurs questions : comment maintenant, *calculer* la fonction de Green, c'est à dire prendre en compte les interactions ? De façon complémentaire, comment pouvons nous *mesurer expérimentalement* cette fonction spectrale ? Enfin, quelle est l'allure de cette fonction spectrale dans le cas d'un liquide de Fermi ?

2.3.2 Quelques mots sur le développement diagrammatique

La figure (2.2), le 'billard quantique', donne donc une image intuitive de la propagation d'une particule dans un solide et la prise en compte des interactions. Par une expérience de pensée, focalisons nous sur une particule, et 'gelons' par la pensée le mouvement des autres particules qu'elle va rencontrer. Notre particule mobile est préparée en r_1 , puis se propage jusqu'à être diffusé par exemple par une autre particule que nous avons gelée : le diffuseur 'girafe', puis est mesurée en, par exemple, r_4 . On prépare ensuite une autre particule en r_1 , elle va se propager librement jusqu'à interagir avec la particule, diffuseur 'perroquet', puis se repropage ensuite, est ensuite diffusée à nouveau sur la particule 'chat', etc etc, jusqu'à être mesurée en bas du billard, de r_2 à r_6 . Ainsi, il nous faut calculer le propagateur *complet*, c'est à dire tenant compte de toutes les collisions, de toutes les interactions avec les autres particules.

Nous allons voir que cet argument très imagé donne en fait accès, si on le formalise, au développement diagrammatique et à la notion fondamentale de *self-énergie*. Cette présentation s'inspire la encore des manuels classiques : [Nozières, 1963], [Abrikosov *et al.*, 1975], [Mahan, 2000]. Nous traiterons ici, afin de fixer les idées, de la construction des diagrammes dans l'espace des positions, espace réel.

Le premier pas de cette formalisation est de revenir à la définition de la fonction de Green, et d'écrire l'hamiltonien complet du système comme la somme d'un hamiltonien non perturbé : H_0 , correspondant aux particules indépendantes et un terme d'interaction H_{int} . Ensuite, il faut utiliser la *représentation d'interaction*, représentation 'bâtarde', qui est de Heisenberg par rapport au terme non perturbé, et de Schrödinger par rapport au terme d'interaction. Il faut maintenant définir une évolution temporelle qui enregistre la propagation de la particule dans le milieu, et donc toutes les interactions qu'elle subit. Ceci se fait en introduisant l'opérateur *évolution* tel que :

$$|\Psi(t') \rangle = U(t', t)|\Psi(t) \rangle \quad (2.11)$$

L'équation satisfaite par U est donc :

$$i \frac{\partial}{\partial t'} U(t, t') = H_{int}(t') U(t', t) \quad (2.12)$$

Avec comme condition aux limites $U(t, t)=1$. Ces deux équations peuvent

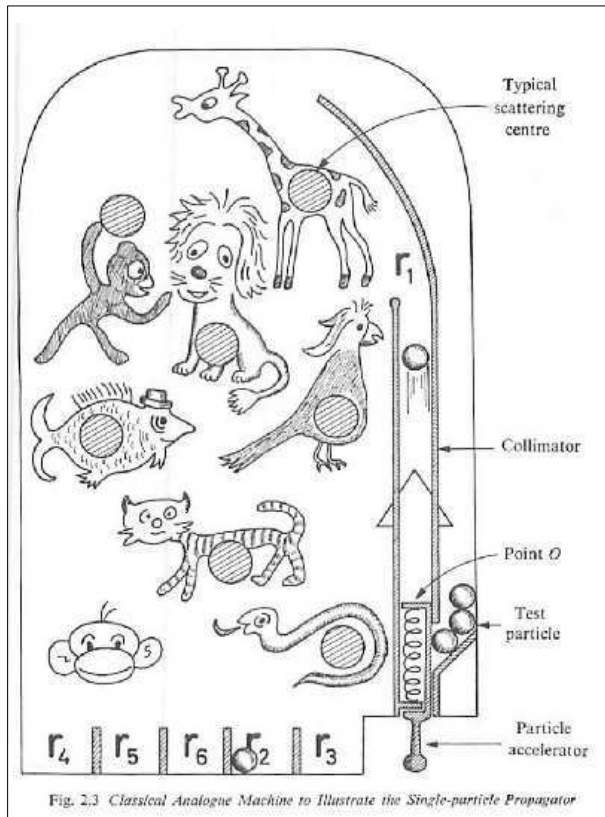


FIGURE 2.2 – ‘Billard Quantique’ : illustration du propagateur complet : la particule est créée, préparée, dans le collimateur en r_1 . Elle se propage ensuite dans le milieu et subit des interactions avec les autres particules, les animaux de ce billard quantique. Elle est ensuite mesurée au bas de ce billard : r_2 à r_6 . Le produit scalaire entre la particule préparée en r_1 et la particule mesurée en $r_2..r_6$ correspond au propagateur complet, et l’effet des interactions est donc contenue dans la self-énergie. [Mattuck, 1992]

être regroupés comme :

$$U(t't) = 1 - i \int_t^{t'} H_{int}(t'')U(t'', t)dt'' \quad (2.13)$$

On peut ensuite résoudre l’équation 2.13 par itération, ce qui correspond à un développement en puissances de H_{int} . Ceci peut se mettre sous la forme :

$$U(t', t) = \sum_{p=0}^{\infty} U_p(t', t) \quad (2.14)$$

$$U_0(t', t) = 1 \quad (2.15)$$

$$U_p(t', t) = (-i)^p \int_t^{t'} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \dots \int_t^{t_{p-1}} dt_p H_{int}(t_1) \dots H_{int}(t_p) \quad (2.16)$$

Nous venons donc de formaliser notre ‘billard quantique’ : chaque terme $U_p(t', t)$ du développement en perturbation correspond à un chemin dans le billard quantique, avec la diffusion sur chacune des autres particules. Il est encore possible de symétriser ce terme comme :

$$U_p(t', t) = \frac{(-i)^p}{p!} \int_t^{t'} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \dots \int_t^{t'} dt_p T(H_{int}(t_1) \dots H_{int}(t_p)) \quad (2.17)$$

Ce qui peut être réécrit comme :

$$U(t', t) = T \exp \left\{ \int_t^{t'} H_{int}(t'') dt'' \right\} \quad (2.18)$$

Dans notre description intuitive, partant du fait que les quasi-particules ‘ressemblent’ aux particules indépendantes, nous avons mentionné que les quasi-particules étaient connectés adiabatiquement aux particules indépendantes. Afin de traduire dans le formalisme cette connexion, nous pouvons par la pensée imaginer qu’à $t = -\infty$ les particules sont sans interactions, et que les interactions sont ensuite ‘branchés’ infiniment lentement. Ainsi, pour obtenir toutes les interactions branchés, il faut donc parcourir le temps de $-\infty$ à $+\infty$. L’opérateur évolution qui va contenir le branchement complet de toutes les interactions s’écrit donc :

$$U(+\infty, -\infty) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-i)^p}{p!} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} H_{int}(t_1) \dots H_{int}(t_p) dt_1 \dots dt_p \quad (2.19)$$

Ou sous une forme plus compacte :

$$U(+\infty, -\infty) = T \exp \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} H_{int}(t) dt \right\} \quad (2.20)$$

La fonction de Green complète, tenant compte de toutes ces interactions, s’écrit alors :

$$G_{\sigma}(x, t) = \frac{-i \langle \psi_0 | T \{ c_{\sigma}(x, t) c_{\sigma}^{\dagger}(0, 0) U(+\infty, -\infty) \} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | U(+\infty, -\infty) | \psi_0 \rangle} \quad (2.21)$$

Nous voyons donc apparaître la perturbation (Équations 2.19 et 2.20), l’ensemble des collisions que va subir la particule, comme une intégrale de produit d’opérateurs. Il reste donc à calculer ce terme, en se ramenant à des fonctions de Green libres. Pour cela, nous disposons d’un outil fondamental, le théorème de Wick, qui précise que le produit d’opérateurs peut s’écrire comme la somme sur toutes les contractions de ces opérateurs. Ceci s’obtient en considérant le *produit normal*, qui consiste à ranger les opérateurs

avec tous les opérateurs de création à gauche des opérateurs d'annihilation, Le signe correspondant à la parité des permutations des opérateurs fermioniques. Ainsi, nous pouvons définir l'opérateur de paire (ou contraction) de deux opérateurs A et B comme :

$$A^c B^c = T(AB) - N(AB) \quad (2.22)$$

En voulant obtenir un N-produit à partir d'un T-produit, nous avons donc à procéder aux permutations entre opérateurs de création/annihilation de façon à avoir tous les opérateurs de création à gauche des opérateurs d'annihilation, nous obtenons donc une somme de N-produits avec toutes les contractions de deux opérateurs possibles. Les termes de cette somme s'annulent lorsque l'ordre des opérateurs dans le T-produit et le N-produit sont identiques. Ainsi, le T-produit s'obtient comme une somme sur toutes les contractions possibles.

Après l'application du théorème de Wick, nous voyons donc que cette intégrale de produits d'opérateurs se ramène donc à la somme sur toutes les contractions possibles, et Nous voyons ainsi réapparaître des propagateurs libres, qui étaient la propagation d'une particule d'un centre diffusant à un autre dans notre billard quantique.

Nous pouvons alors établir les règles de Feynman pour la construction des diagrammes. Nous pouvons les évoquer, en considérant pour la simplicité que les une interaction à deux particules, instantanée, dépendante seulement de la distance entre les deux particules indépendante du spin, du type $V(x_2 - x_1, x_2 - x_1) = U(x_2 - x_1)\delta(x_2 - x_1)$ et les illustrer par le cas le plus simple du calcul des corrections à l'ordre 1.

La brique de base de ces diagrammes seront les fonctions de Green libres, que l'on va représenter par des lignes pleines, et la diffusion des particules du fait de l'interaction sera représentée par une ligne ondulée. Pour un ordre de perturbation donné, p, la somme sur toutes les contractions sera donné par tous les diagrammes topologiquement non équivalents que l'on peut construire avec ces briques, contenant 2p vertex, ou à chaque vertex se rencontrent deux lignes pleines, la propagation des particules, et une ligne ondulée, leur interaction. Voici le squelette dont nous donnons la correspondance entre les diagrammes et le développement en termes de fonctions de Green sur la figure 2.3. Ensuite, in faut intégrer sur l'espace et le temps à chaque vertex d'interaction, sommer sur les spins. Enfin, le signe d'un diagramme sera donné par la parité des permutations que nous avons du effectuer.

Nous venons de faire cette construction dans l'espace réel, l'espace des coordonnées, mais il est tout à fait possible, après une transformée de Fourier, de faire une construction similaire dans l'espace des moments et des fréquences. Pour cela, il faut reexprimer le terme d'interaction que nous avons

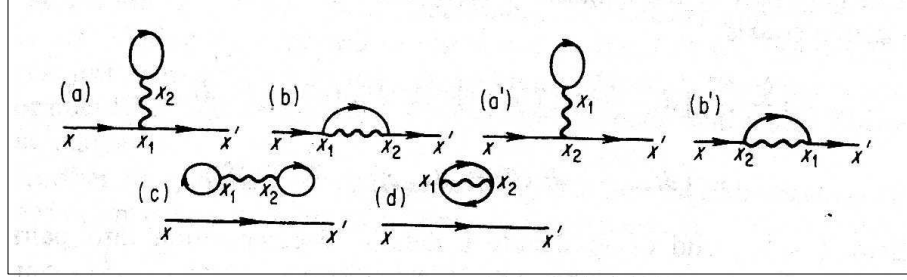


FIGURE 2.3 – Diagrammes de Feynman d'ordre 1 pour une interaction à deux corps instantané. Correction donnée par chacun des diagrammes :

$$\begin{aligned}
(a) & iG^0(x_1 - x, t_1 - t)V(x_2 - x_1, t_2 - t_1)G^0(x_2 - x_2, t_2 - t_2)G^0(x' - x_2, t' - t_2) \\
(b) & -iG^0(x_1 - x, t_1 - t)V(x_1 - x_2, t_1 - t_2)G^0(x_2 - x_1, t_2 - t_1)G^0(x' - x_2, t' - t_2) \\
(a') & +iG^0(x_2 - x, t_1 - t)V(x_1 - x_2, t_1 - t_2)G^0(x_1 - x_1, t_1 - t_1)G^0(x' - x_1, t' - t_1) \\
(b') & -iG^0(x_2 - x, t_2 - t)V(x_2 - x_1, t_2 - t_1)G^0(x_1 - x_2, t_1 - t_2)G^0(x' - x_1, t' - t_2) \\
(c) & -iG^0(x' - x, t' - t)G^0(x_1 - x_1, t_1 - t_1)V(x_2 - x_1, t_2 - t_1)G^0(x_2 - x_2, t_2 - t_2) \\
(d) & +iG^0(x' - x, t' - t)G^0(x_2 - x_1, t_2 - t_1)V(x_2 - x_1, t_2 - t_1)G^0(x_1 - x_2, t_1 - t_2)
\end{aligned}$$

Abrikosov *et al.*, 1975

considéré dans l'espace réel dans l'espace des k , et ainsi, les particules ne sont plus diffusés d'une position à une autre par l'interaction, mais entre deux vecteurs d'ondes différents.

Dans cette discussion, nous avons considéré un ordre fini pour calculer une série de diagrammes, mais à priori, la série de perturbation est infinie : ainsi, le propagateur *complet* peut donc d'écrire comme une série géométrique, impliquant les fonctions de Green libres et les vertex d'interactions V , du type :

$$G = G_0 + G_0VG_0 + G_0VG_0VG_0 + G_0VG_0VG_0VG_0 + \dots \quad (2.23)$$

Cette série infinie de diagrammes peut donc être représentée de façon compacte par la self-énergie, définie par *l'équation de Dyson*, impliquant la fonction de Green complète $G_\sigma(k, \omega)$ et la fonction de Green libre $G_{0\sigma}(k, \omega)$ (Eq : 2.24)

$$G_\sigma^{-1}(k, \omega) = G_0^{-1}(k, \omega) - \Sigma(k, \omega) \quad (2.24)$$

Ainsi, toutes les interactions sont contenues dans la self-énergie. Remarquons d'ailleurs que, dans le cas du système d'électrons indépendants, c'est à dire sans interactions, cette self-énergie était donc nulle, ou plus précisément correspond à un infinitésimal.

Cette self-énergie va contenir une partie réelle et une partie imaginaire : $\Sigma(k, \omega) = \Sigma'(k, \omega) + i\Sigma''(k, \omega)$. Nous pouvons donc réécrire la fonction spec-

trale en terme de la partie réelle et imaginaire de la self-énergie :

$$A(k, \omega) = \frac{-1}{\pi} \frac{\Sigma''(k, \omega)}{[\omega - \epsilon_k + \mu - \Sigma'(k, \omega)]^2 + \Sigma''(k, \omega)^2} \quad (2.25)$$

Ainsi, la fonction spectrale, au lieu d'être comme dans le cas non interagissant, un delta de Dirac, devient en fait une lorentzienne de largeur Σ'' . Ainsi, par rapport à un système sans interactions, la fonction spectrale est élargie du fait des interactions. Le *temps de vie* de la quasi-particule correspond à l'inverse de la largeur de cette lorentzienne, la durée de vie des quasi-particules est ainsi diminuée. Ainsi, il est diminué du fait des interactions. Et nous avons déjà l'idée intuitive que, plus les interactions seront fortes, plus les quasi-particules seront mal définies, avec un étalement de la fonction spectrale.

2.3.3 Observer les quasi-particules : la photoémission

Jusqu'ici, que cela soit dans la discussion intuitive dans le cas des particules indépendantes, ou bien dans le 'billard quantique' et sa formalisation qui a donné quelques éléments du développement diagrammatique, le *propagateur* était une expérience de pensée. Or, il est maintenant possible d'avoir accès expérimentalement directement à la fonction spectrale, par des expériences de photoémission, pouvant être résolues en angle [Damascelli, 2004].

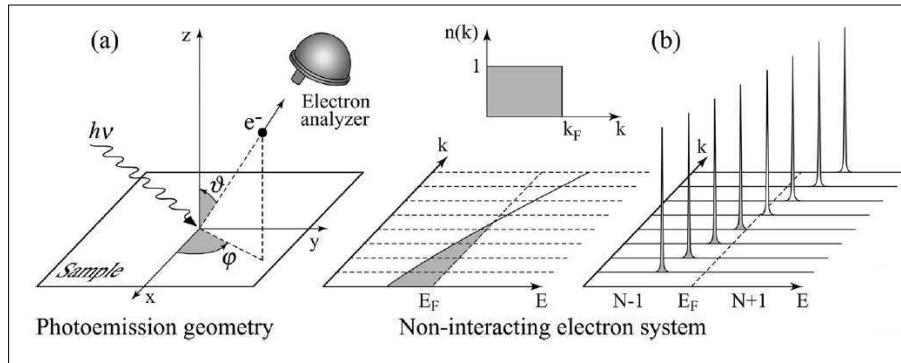


FIGURE 2.4 – Illustration d'une expérience de Photoémission Résolue en Angle (ARPES) : (a) Schéma de principe : la surface de l'échantillon est bombardée avec un photon énergétique. Il en résulte l'expulsion d'un électron, se propageant dans le milieu et y subissant les interactions et est ensuite détecté par l'analyseur mobile en angle, réalisant le processus schématisé sur la figure Figure 2.2. (b) : fonction spectrale mesurée dans le cas non interagissant : celle-ci se réduit à des delta de Dirac.

Le principe est schématisé figure 2.4. La surface de l'échantillon est bombardée par des photons de haute énergie, ce qui va arracher des électrons de

cur dans le solide. On peut alors décomposer virtuellement le processus en trois étapes :

Production du photoélectron sous l'effet de l'irradiation : ceci correspond à la création de la particule.

Propagation dudit électron dans le solide, subissant toutes les interactions.

Propagation du photo-électron hors de l'échantillon, puis la détection, c'est à dire sa destruction.

On peut considérer ces différents processus avec un raisonnement de type 'règle d'or de Fermi', mais l'on voit bien, que l'on réalise en fait l'expérience de pensée à la base de la notion de propagateur ! On a donc bien une mesure de la fonction spectrale, et, en variant l'angle dans l'espace réciproque, une cartographie de la surface de Fermi.

Si le principe est simple, il s'agit d'une technique lourde à mettre en uvre expérimentalement. Elle a connu de grands progrès récents, entraînés par l'étude des cuprates. Etant donné qu'il s'agit d'une technique de surface, elle requiert par exemple un environnement ultra-vide. De plus, l'interprétation des données peut être délicate, car la pénétration dans le volume du système peut être limitée, engendrant à sonder les propriétés de la surface qui peuvent être, en particulier dans les matériaux fortement corrélés, différentes de celles du volume. Afin de mieux sonder les phénomènes volumiques, il peut être nécessaire d'augmenter l'énergie du photon incident, afin d'augmenter sa pénétration.

2.4 Retour sur le liquide de Fermi

Muni de notions sur le problème à N corps, nous pouvons reconsidérer l'approche phénoménologique du liquide de Fermi, et approfondir la discussion physique. Nous pouvons donc examiner comment cette théorie est en fait *une théorie effective de basse énergie*, au voisinage de la surface de Fermi. Revenons pour cela au cas des particules indépendantes. Dans ce cas, la particule injectée était un état propre. La fonction spectrale se réduisait donc à un delta de Dirac. Le branchement des interactions fait que cela n'est plus le cas. Ainsi, la particule injectée se distribue sur une base d'états propres, évoluant chacun avec leur propre opérateur évolution. La particule injectée se 'dissout' donc dans le système. Cette 'dissolution', inverse du temps de vie, reliée à la partie imaginaire de la self-énergie, est d'autant plus rapide que les interactions seront fortes.

Ainsi, nous allons formaliser un peu plus cette image, et relier l'allure de la fonction spectrale au résidu de quasi-particules, précisant encore cette notion de temps de vie. Cette idée de temps de vie peut être transcrite en une *échelle d'énergie* : inverse du temps de vie. Que l'on peut elle même convertir en

une *température*, la température de cohérence en dessous de laquelle cette description sera valide.

Branchons maintenant les interactions, en partant du gaz non-interagissant. Ceci va avoir deux conséquences : la structure de bandes va se déformer, et si la relation de dispersion des particules libres était donné par ϵ_k , notons E_k la relation de dispersion des particules interagissantes. De plus, l'hypothèse de la continuité adiabatique, sera traduite par le fait que, au voisinage de la surface de Fermi, la durée de vie, sera suffisamment 'longue'. Ces deux hypothèses vont donc se traduire par un développement, autour de la surface de Fermi du système en interaction, de la partie réelle de la self-énergie, et sa partie imaginaire tendant vers zéro lorsqu'on approche la surface de Fermi ($\Sigma''(k, \omega) \rightarrow i\eta \text{signe}(\omega - \mu)$) [Negele, Orland, 1989].

Le développement de la partie réelle de la self-énergie correspond donc à (Eq 2.26)

$$\omega - \epsilon_k - \Sigma'(k, \omega) \approx (1 - [\frac{\partial \Sigma'(k, \omega)}{\partial \omega}]_{E_k - \mu})(\omega - E_k - \mu) + \dots \quad (2.26)$$

Ainsi, la fonction de Green peut s'écrire, au voisinage de la surface de Fermi (Eq : 2.27) :

$$G_\sigma(k, \omega) = \frac{(1 - \frac{\partial \Sigma'(k, \omega)}{\partial \omega})^{-1}}{\omega + \mu - E_k + i\eta \text{signe}(\omega - \mu)} + \dots \quad (2.27)$$

Nous avons défini le résidu Z comme la discontinuité du nombre d'occupation lors du passage de la surface de Fermi, lieu des pôles de la fonction de Green, $G_\sigma(k, \omega)$. Ainsi, il est relié à la self-énergie comme :

$$Z = \frac{1}{[1 - \frac{\partial \Sigma'(k, \omega)}{\partial \omega}]_{\omega=0}} \quad (2.28)$$

On peut montrer que dans le cas isotrope, indépendant de k , la masse effective est relié au résidu comme :

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{Z} \quad (2.29)$$

Enfin, la fonction spectrale dans le cas du liquide de Fermi est donc :

$$A(k, \omega) = -Z \left[\frac{1}{\pi} \frac{Z \Sigma''(k, \omega)}{(\omega - E_k + \mu)^2 + (Z \Sigma''(k, \omega))^2} \right] + inc... \quad (2.30)$$

L'allure de la fonction spectrale est représentée sur la figure 2.5. Nous assistons donc bien à une séparation des échelles d'énergies : le pic de quasi-particules voit, du fait de la partie imaginaire de la self-énergie, sa largeur tendre vers zéro lorsque'on approche la surface de Fermi, transportant ainsi le poids spectral Z . D'un autre coté, les termes omis du développement limité correspondent à un fond d'excitations incohérentes à plus haute énergie.

Ainsi, il est clair que théorie des liquides de Fermi est bien une théorie effective de basse énergie, puisque le développement limité au voisinage de la surface de Fermi correspond à justement à *sélectionner* le pic de quasi-particules.

Nous pouvons alors nous préoccuper du sort de la surface de Fermi lors du branchement des interactions. Il existe un règle de somme, connue sous le nom de *théorème de Luttinger* [Luttinger, 1960] qui stipule que, en l'absence de brisure de symétrie ou d'ordre à longue portée, le *volume* de la surface de Fermi est conservé lors du branchement des interactions. L'hypothèse de

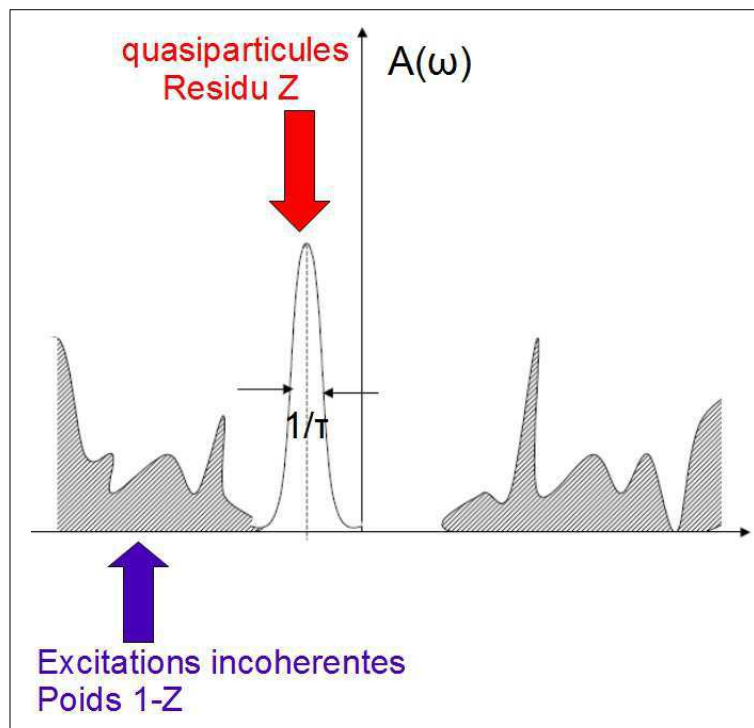


FIGURE 2.5 – Allure de la fonction spectrale d'un liquide de Fermi, montrant la séparation des deux échelles d'énergie. Le pic de quasi-particules de résidu Z traduit l'existence de quasi-particules de longue durée de vie, τ à basse énergie, dans un fond d'excitations incohérentes de haute énergie. L'étalement du pic de quasi-particules, c'est à dire l'inverse du temps de vie, définit une échelle d'énergie caractéristique, et donc une température de cohérence, limite supérieure au delà de laquelle cette description cesse d'être valide.

la continuité adiabatique entre une particules et quasi-particules, considération microscopique à l'origine intuitive, et n'as pu être fondé par la suite sur des arguments 'premiers principes' par le Groupe de Renormalisation. Néanmoins, muni de l'hypothèse sur la structure de la fonction de Green

(Eq : 2.27), et en considérant dans le développement diagrammatique le vertex d'interaction à quatre particules, il est possible de relier les paramètres phénoménologiques contrôlant les quantités accessibles expérimentalement, les coefficients de Landau F_L , aux paramètres d'interactions microscopiques [Abrikosov *et al.*, 1975], [Negele Orland, 1989]. En particulier, le développement diagrammatique au second ordre à température finie permet de montrer que du fait des interactions, la durée de vie des quasi-particules est en $1/T^2$, et il en va donc de même résistivité en fonction de la température.

Nous pouvons alors discuter des effets des fortes corrélations sur la construction du liquide de Fermi. 'Fortement corrélé' implique que les collisions entre particules seront fréquentes, et donc une courte durée de vie. Ainsi, la fonction spectrale sera fortement étalée, et le résidu sera donc faible. Faible résidu donc masses effectives importantes. Nous verrons par la suite, dans les chapitres que une des voies d'approche de la Transition Métal-Isolant sera justement l'annulation de ce résidu ou la divergence de la masse effective, accessible expérimentalement. Faible durée de vie correspond aussi à une faible énergie et donc température de cohérence. Enfin, Si les collisions sont fréquentes, on s'attend donc à ce que le préfacteur du terme en T^2 de la résistivité en fonction de la température soit important. Nous en verrons un exemple dans le chapitre 4, avec les isolants de Mott dopés. Une étude de la résistivité en température, présenté expérimentalement dans le chapitre 4 et formalisé dans le chapitre 8, montrera ce crossover du régime cohérent, métallique, au régime incohérent, isolant, avec le passage de cette température de cohérence. Enfin, dans le chapitre 9, l'étude de la fonction spectrale mesuré par photoémission sur un cuprate montrera une différenciation du temps de vie des quasi-particules selon les directions dans l'espace réciproque, ce qui nous permettra de comprendre l'extension de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Enfin, en ayant en tête que le développement diagrammatique repose sur le théorème de Wick, lui même reposant sur la commutation/anticommutation des opérateurs, nous rencontrerons au chapitre 7 une méthode qui permet de traiter avec ces outils des opérateurs ne répondant pas *a priori* à ces relations de commutation.

2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT pour Density Functional Theory) [Kohn, 1999] est devenue la méthode standard de calcul des structures électroniques. Elle se base elle aussi sur une image 'à un électron' et historiquement, ses fondements se sont développés dans les années soixante, presque parallèlement à l'élaboration de la théorie du liquide de Fermi. Il a ensuite fallu une maturation et d'importants efforts numériques pour qu'elle devienne utilisable, et qu'elle constitue la méthode standard,

ou du moins le point de départ, des calculs de structure électroniques. In existe maintenant un certain nombres de codes commerciaux, avec souvent une interface simple et accessible. Néanmoins, elle souffre de limitations, en particulier dans les cas qui nous intéressent, et nous allons mettre ces limitations en lumière.

2.5.1 Ses fondements

Elle se base sur un théorème rigoureux prouvé par Hohenberg et Kohn [Hohenberg, Kohn, 1964] spécifiant que : *La densité $n(r)$ dans l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel $v(r)$ détermine ce potentiel uniquement.* Ainsi, nous pouvons déjà constater qu'il s'agit d'une approche 'champ moyen', avec une autocoherence entre la densité électronique et le potentiel vu par les électrons en interactions.

Mais ce théorème, si il indique l'existence d'une solution, ne la construit pas. Pour cela, examinons comment nous pouvons exprimer l'énergie du système d'électrons en interactions, soumis au potentiel du réseau cristallin, en fonction de la densité électronique [Kohn, Sham, 1965].

$$E[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + T_0[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.31)$$

Le premier terme, $\int v(r)n(r)dr$, correspond à l'action du potentiel cristallin sur la densité électronique, le second terme $T_0[n(r)]$ correspond à l'énergie cinétique du gaz d'électrons, le troisième terme, $\frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr'$, correspond à la répulsion coulombienne et enfin le quatrième terme, $E_{xc}[n(r)]$, correspond au potentiel d'échange-corrélation.

Nous pouvons donc écrire une équation de type Schrödinger à une particule se déplaçant dans un potentiel *effectif*, $v_{eff}(r)$ (Eq 2.32), puis nous pouvons exprimer la densité électronique (Eq 2.33).

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_j\right)\phi_j = 0 \quad (2.32)$$

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2 \quad (2.33)$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.34)$$

Ainsi, avec l'équation (Eq 2.34) décrivant le potentiel effectif, il apparaît que le problème se retrouve bien ramené à une *autocoherence* entre la

densité électronique et le potentiel effectif. Le point délicat qui nécessite une approximation est le potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}[n(r)]$ et l'on en connaît que des expressions approchées. Une des approximations les plus utilisées est celle de la *densité locale* (*LDA, Local Density Approximation*) où le gaz électronique est discrétisé et donc considéré *localement* comme homogène, et le potentiel d'échange-corrélation étant alors pris comme celui du gaz d'électrons.

Étant donné que le potentiel cristallin est aussi impliqué dans le contrôle de la densité électronique, il est lui aussi sensible à l'autocohérence. Ainsi, il est donc possible de calculer des quantités ayant trait couplage entre le réseau et les électrons, comme effectuer des relaxations et des optimisations de structures cristallines, calculer des énergies de cohésion, calculer des spectres de phonons...

2.5.2 Ses limites

Les succès de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité sont indéniables, en ce qui concerne les calculs de structure électronique dans les matériaux peu corrélés. Dans les semi-conducteurs, elle reproduit par exemple les tendances d'évolution des gaps de bande avec les substitutions chimiques constatées expérimentalement. Elle reproduit aussi convenablement les surfaces de Fermi et les spectres de phonons des supraconducteurs conventionnels. L'existence de codes commerciaux la rend enfin accessible, sans grand investissement en codage informatique complexe. Néanmoins, elle souffre de deux importantes limitations :

La première, la plus usuellement constatée, tient au fait qu'il s'agit d'une théorie variationnelle, donc de l'état fondamental. Elle ne traduit donc mal les états excités, c'est à dire, dans les isolants de bande, le gap optique. Elle les sous-estime.

La seconde, qui nous concerne directement, tient au fait qu'elle sous-estime aussi les corrélations électroniques. Ceci tient au fait que, si l'hamiltonien cinétique est séparable, celui traduisant par exemple la répulsion coulombienne ne l'est pas. Ainsi, de nombreux isolants de Mott sont prédits métalliques. Ceci est illustré sur la figure 2.6 présentant des mesures conduites sur les perovskites d^1 ainsi que sur VO_2 , comparés à des calculs de structure de bande LDA [Fujimori *et al.* 1992]. Le désaccord et la sous-estimation du gap de Mott croît lorsque le rapport de la répulsion coulombienne et la largeur de bande croît.

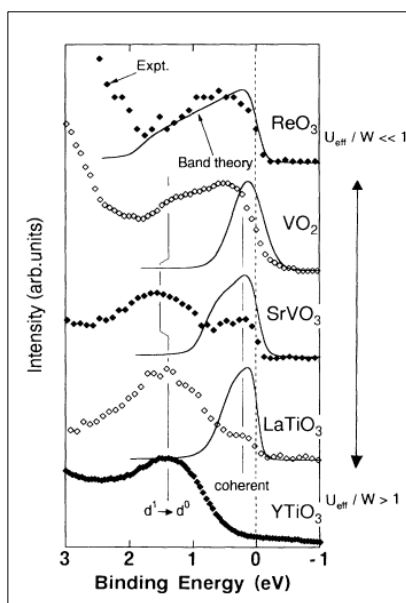


FIGURE 2.6 – Spectres de photoémission obtenus sur les perovskites d^1 ainsi que sur VO_2 , comparés aux spectres calculés par DFT. Le rapport de la répulsion coulombienne sur la largeur de bande décroît de ReO_3 à YTiO_3 : la déviation entre les structures de bandes calculés et les mesures (sous estimation du gap de Mott) devient de plus en plus importante lorsque U/W croît [Fujimori *et al.* 1992]

2.6 Liquide de Fermi et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité : Conclusions

Ayant donné des images sur ce que sont les fondements de la compréhension des propriétés électroniques, le liquide de Fermi et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, toutes deux basées sur une image mentale ‘à un électron’.

Le liquide de Fermi est assez ‘robuste’, même si nous avons vu que l’effets des interactions sera d’un *renormaliser* les paramètres phénoménologiques. Nous verrons aussi dans le chapitre suivant qu’il survit à basse température à une impureté magnétique. Ceci est l’effet Kondo, avec un *ecrantage* du spin de l’impureté par les électrons de conduction.

Alors pour le briser, il est nécessaire d’être plus radical! Une des voies consiste à coupler ce liquide de Fermi à un mode magnétique bosonique, donnant lieu à des Transitions de Phase Quantiques [Sachdev, 1999]. Ceci

est pertinent pour décrire des matériaux comme les fermions lourds. Un autre moyen pour briser le liquide de Fermi consiste à le faire par la dimensionnalité ou la *topologie*, nous conduisant par au cas des systèmes unidimensionnels. Si ils ont longtemps existé sur le papier, ils trouvent maintenant des réalisations dans les matériaux, comme les conducteurs organiques, certains solides minéraux, les nanotubes et enfin les fils quantiques. Considérons ces systèmes comme un ‘collier’ d’électrons, tandis qu’un liquide de Fermi tridimensionnel est un ‘sac’ de ces perles-électrons. Revenons à l’image du ‘quasi-cheval’, valide dans notre liquide de Fermi tridimensionnel, c’est à dire aux fluctuations de densité qu’entraîne le déplacement d’une particule. Dans le cas unidimensionnel du collier, si nous voulons déplacer une perle-électron, ceci entraînera le mouvement de toutes les autres ! Les excitations sont donc *collectives* et les bonnes variables seront donc les fluctuations de charges, bosoniques. Ainsi, il n’est donc plus possible de dire que la quasi-particule ‘ressemble’ à une particule libre, néanmoins, il reste possible de construire, par analogie avec la théorie du liquide de Fermi, une *théorie effective de basse énergie* pour ces systèmes : la théorie des liquides de Luttinger [Haldane, 1981] : ce qui tenait lieu de développement de la self-énergie au voisinage de la surface de Fermi est maintenant remplacé par une linéarisation de la relation de dispersion au voisinage des points de Fermi¹, et la topologie particulière permet de dénombrer tous les processus de collisions entre particules (la *g-ologie*), donnant ainsi lieu à un hamiltonien effectif de type élastique, dans lequel on rencontre des coefficients, notés traditionnellement K et U, transposition des coefficients de Landau F_L du liquide de Fermi, traduisant phénoménologiquement les interactions microscopiques. Sans plus entrer dans les détails, et renvoyant le lecteur curieux à la référence : [Giamarchi, 2003], on peut par exemple mentionner comme conséquence, au lieu d’avoir à température nulle une marche de Fermi ($n(k)$ en fonction de k) dans le cas tridimensionnel du gaz d’électrons non-interagissant, la discontinuité survivant encore dans le cadre du liquide de Fermi, la fonction d’occupation dans le cadre du liquide de Luttinger décroît maintenant avec une loi de puissance, signature de la disparition des quasi-particules du fait de la ‘collectivisation’.

Tournons nous maintenant vers la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et, ayant conscience de ses limites, nous pouvons faire le point sur une utilisation judicieuse, et non de simplement ‘faire tourner la moulinette’ ! Elle permet, pour un investissement relativement limité, d’avoir une première approche de la structure électronique d’un matériau complexe. Elle peut guider la synthèse de nouveaux matériaux de deux manières. Soit en précisant comment la structure électronique d’une série de matériaux sera modifiée par des substitutions, par exemple lorsque l’on va se déplacer sur

1. Ou en d’autres termes, à prendre au voisinage des points de Fermi une densité d’états constante

des colonnes de la Classification Périodique. De plus, étant donné que dans son fondement même, elle tient compte du couplage entre les électrons et le réseau, et autorise donc des études structurales, elle peut permettre, pour guider la synthèse de nouveaux matériaux, de *simuler* une réaction chimique. Pour cela, il suffit de calculer l'énergie libre des réactifs et des produits et de les comparer [Kabbour *et al.*, 2005], [Kabbour *et al.*, 2005]. Son principal défaut est donc de mal traiter les corrélations électroniques. Deux pistes s'offrent alors : La première consiste, pour tenter d'appréhender l'importance des corrélations électroniques dans un matériau, de le modéliser par DFT et de comparer les résultats de cette modélisation aux résultats expérimentaux. Si les différences s'avèrent importantes, cela pointe le doigt sur l'importance des corrélations ! La seconde piste, sur laquelle nous allons revenir au chapitre 9, consiste à l'utiliser comme point de départ d'une modélisation tenant elle compte des corrélations électroniques.

Chapitre 3

Autour de l'hamiltonien de Hubbard

3.1 L'hamiltonien de Hubbard

L'image du gaz d'électrons est familière au Physicien, mais le Chimiste rappellera que 'un solide est fait d'atomes!'. Cela paraît évident, mais ne l'avons nous pas oublié? Alors maintenant, considérons un problème sur réseau, et quittons les ondes planes pour parler en termes *d'orbitales atomiques* ou plus précisément, de fonctions de Wannier, résultant de la Transformée de Fourier spatiale des ondes de Bloch. Considérons alors l'énergie cinétique et la répulsion coulombienne, posées sur réseau :

L'énergie cinétique correspond au saut d'une particule d'un site à l'autre. Elle correspond donc à une version discrétisée du Laplacien, et s'exprime comme :

$$t \sim \int \Phi_{\sigma}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \nabla^2 \Phi_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

Considérons maintenant la répulsion coulombienne et supposons que elle n'est, du fait de l'écrantage, à courte portée, et effective que si les deux électrons sont sur le même site atomique.

$$U \sim V_{Coulomb} = e^2 \int \frac{|\Phi_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 |\Phi_{-\sigma}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.2)$$

Regroupons maintenant ces deux termes, et ajoutons un terme de potentiel chimique, qui contrôle le remplissage électronique du système, et nous obtenons l'hamiltonien de Hubbard :

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma=\uparrow\downarrow} (c_{i\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} + c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \mu \sum_i n_i \quad (3.3)$$

Le premier terme correspond donc à l'énergie cinétique. Il est directement reliée à la largeur de bande. Cet hamiltonien est diagonalisable dans l'espace de Fourier pour donner (equ. 3.4) :

$$H_{cin} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} \quad (3.4)$$

avec $\epsilon_k = -2.t \sum_{i=1}^z \cos(k_i a)$, ou z est la coordinnence de chaque site. La largeur de la bande pour les électrons non interagissant est donc $W = 2 dt$.

Nous tenons la notre première conceptualisation de la Transition Métal-Isolant :

En effet, considérons d'abord le cas au demi-remplissage, c'est à dire avec en moyenne un électron par site atomique. Si le terme cinétique, mesuré par l'amplitude de saut t est grand devant la répulsion coulombienne U , les électrons seront délocalisés et l'on obtiendra un métal. Au contraire si la répulsion coulombienne U est grande devant l'énergie cinétique, les électrons seront localisés sur les sites et l'on obtiendra un isolant.

Enfin, écartons nous du demi-remplissage, même si la répulsion sur site est grande, nous avons injecté des porteurs libres dans le système, et donc le *dopage* du système va lui aussi introduire une métallicité.

L'hamiltonien de Hubbard (Eq 3.3) peut paraitre particulièrement simple, et pourtant ! On ne connaît des solutions exactes que dans deux limites opposées et qui peuvent sembler 'pathologiques'. Le cas unidimensionnel, ou il est exactement soluble par l'*ansatz* de Bethe [Lieb, Wu, 1968], [Andrei, 1984], et le cas de la dimensionnalité infinie, c'est à dire ou un site serait entouré d'une infinité de voisins, par la Théorie du Champ Moyen Dynamique, sur laquelle nous allons revenir au chapitre 8. Dans le cas unidimensionnel, il n'y a pas de transition Métal-Isolant, dans le sens ou il existe un gap de charge pour une valeur infinitésimale de la répulsion coulombienne U . Par contre, dans le cas de la dimensionnalité infinie, il y a bien ouverture d'un gap de charge pour une valeur critique de la répulsion U , et donc une transition Métal-Isolant. Ceci illustre le fait que la basse dimensionnalité aura tendance à renforcer les effets de la répulsion coulombienne.

3.1.1 Une limite : l'hamiltonien de Heisenberg et le modèle t-J

Reconsidérons l'hamiltonien de Hubbard d'abord au *demi-remplissage* et plaçons nous dans le cas ou $t \ll U$. Nous pouvons alors traiter l'amplitude de saut comme une perturbation du terme d'interaction coulombienne. Par

un calcul de perturbations au deuxième ordre, nous obtenons alors *l'hamiltonien de Heisenberg antiferromagnétique* (Eq 3.5), décrivant l'interaction entre les spins des électrons sur les sites atomiques.

$$H_{Heisenberg} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = J \sum_{\langle ij \rangle} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ + S_i^z S_j^z) \quad (3.5)$$

Avec une constante d'échange (Eq 3.6) :

$$J = \frac{4t^2}{U} \quad (3.6)$$

Donnons maintenant une interprétation physique à cette interaction entre spins, en se basant sur la figure 3.1. En effet, des sauts virtuels sont autorisés dans le cas où les spins sont antiparallèles, c'est à dire le cas antiferromagnétique, tandis qu'ils sont interdits, du fait du principe d'exclusion de Pauli, dans le cas où les spins sont parallèles.

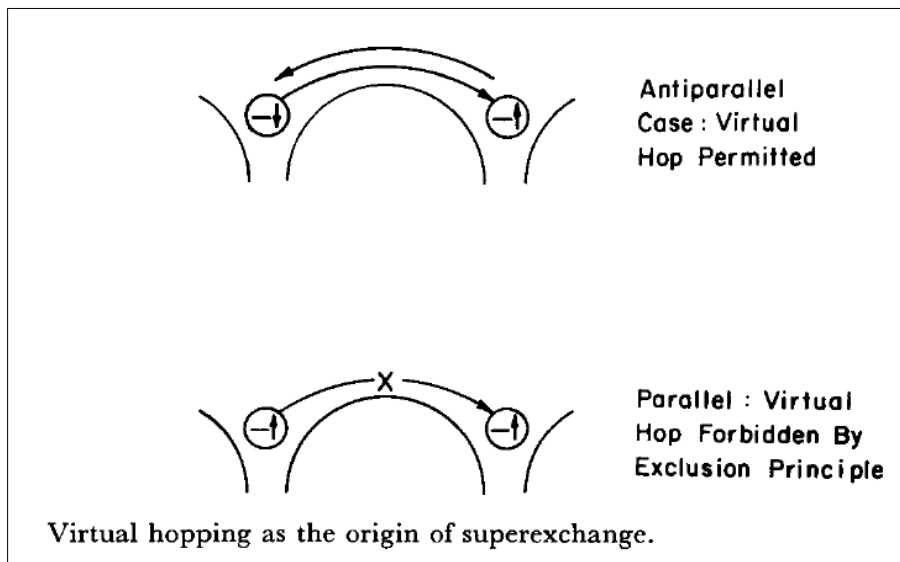


FIGURE 3.1 – Représentation du mécanisme de superéchange expliquant la nature antiferromagnétique de l'interaction entre spins. Dans le cas où les spins entre deux sites voisins sont parallèles, le saut virtuel est interdit du fait du principe d'exclusion de Pauli, tandis qu'il est autorisé dans le cas où les spins sont antiparallèles. [Anderson, 1978]

Nous pouvons maintenant nous écarter du cas au demi-remplissage, toujours dans la limite $t \ll U$, pour étudier ce qui survient à l'hamiltonien de Heisenberg. Nous conservons le terme d'échange, mais, étant donné que nous avons injecté des porteurs libres, par exemple des trous, nous retrouvons un terme de saut, t . Néanmoins, la double occupation est toujours interdite, ce

qui nous fait introduire un *projecteur* P , qui limite donc l'occupation du site à zéro ou un électron au plus. Nous obtenons alors l'hamiltonien t-J.

$$H_{t-J} = P[-\sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger c_j + J \sum_{\langle ij \rangle} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{n_i n_j}{4})]P \quad (3.7)$$

Si il est aussi intuitivement simple, il est aussi pathologique ! On pourrait presque dire que si il était 'simple', le problème des cuprates serait résolu ! Le point-clé de la difficulté réside justement dans ce projecteur, *le projecteur de Gutzwiller* que nous détaillerons plus avant au chapitre 6 et qui n'obéit pas à des relations de commutation canoniques.

Quelques mots sur le Magnétisme Quantique.

L'hamiltonien de Heisenberg et l'hamiltonien t-J constitue le fondement du *magnétisme quantique* : vaste domaine ! Pour une très solide introduction, on pourra consulter comme ouvrage de référence : [Auerbach, 1994]. L'interaction magnétique *effective* entre les ions magnétiques va dépendre de la nature des couplages entre les ions magnétiques et les ligands, contrôlée par la géométrie du site, ainsi que de la *topologie* du réseau. Ceci a été formalisé par les règles de Kanamori-Goodenough [Goodenough, 1958], [Kanamori, 1959]. Parmi les avancées conceptuelles importantes du magnétisme quantique, citons, dans une liste non-exhaustive, les systèmes de basse dimension, comme les chaînes de spins, unidimensionnelles, qui ont entraînés l'*ansatz* de Bethe, la transformation de Jordan-Wigner, transformant une chaîne de spin en un système de fermions [Giamarchi, 2003], la bosonisation, réalisant le passage des concepts de théorie des champs de la physique des hautes énergies à la physique de basse énergie [Giamarchi, 2003], le gap de Haldane, montrant par des considérations particulièrement subtiles que les chaînes de spins entier montraient un gap dans le spectre d'excitation, au contraire des chaînes de spin demi-entiers [Haldane, 1983],[Haldane, 1983b]. Dans une dimensionnalité plus élevée mais encore 'pathologique', la dimension 2, on pensera bien évidemment aux cuprates, dont un des premiers modèles tenant compte des corrélations fut le 'Resonating Valence Bonds', représentant l'état supraconducteur comme une superposition de liaisons singulets entre spins portés par les atomes de cuivre [Anderson, 1987]. Ainsi, le modèle t-J est considéré comme capturant, toute ou partie ?, la physique des cuprates [Lee *et al.*, 2006]. Nous pouvons aussi évoquer les développements autour des particules esclaves, avec par exemple les bosons de Schwinger, [Auerbach, 1994]. Citons enfin les problèmes actuels autour de la frustration, c'est à dire lorsque toutes les interactions antiferromagnétiques ne peuvent être satisfaites, comme sur des réseaux triangulaires ou Kagomé. Ceci est en lien direct avec les liquides de spin, c'est à dire un état que ne s'ordonne pas à basse température.

Ceci s'est bien évidemment nourri de la recherche de matériaux, avec soit

la recherche d'un matériau s'approchant au plus près du modèle, soit des topologies et des interactions magnétiques particulières. Parmi les matériaux, nous pouvons citer, toujours de manière non-exhaustive, dans les cas unidimensionnels, la chaîne de Heisenberg antiferromagnétique de spin 1/2 dans KCuF_3 , la chaîne de Haldane (chaîne de Heisenberg de spin 1) dans Y_2BaNiO_5 , la transition de type spin-Peierls, c'est à dire une dimérisation, dans CuGeO_3 [Hase *et al.*, 1993]. Dans ces derniers matériaux, le comportement unidimensionnel est franc, mais il existe aussi des matériaux, comme les échelles de spin, la série d'homologues $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ [Hiroi *et al.*, 1991] interpolant entre la dimension 1 et la dimension 2 [Azuma *et al.*, 1994]. Parmi les composés bidimensionnels, on peut signaler les réseaux type Shastry-Sutherland, réalisés dans $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ avec des plateaux d'aimantation fractionnaires [Kageyama *et al.*, 1999], les réseaux kagomé, frustrés, que l'on rencontre par exemple dans des minéraux naturels comme la volborthite ($\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [Lafontaine *et al.*, 1990], [Bert *et al.*, 2005] et l'herbertsmitite ($\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) [Braithwaite *et al.* 2004],[Shores *et al.*, 2005],[de Vries *et al.*, 2009],[Mendels, Bert, 2010]. Enfin, dans les réseaux tridimensionnels très frustrés, on peut citer les réseaux pyrochlores, composés de formule du type $\text{A}_2^3+\text{B}_2^4+\text{O}_7$ ou A est un ion terre rare, et B un ion de transition magnétique [Gardner *et al.*, 2010].

Mais nous nous emportons trop loin ! Examinons maintenant un autre hamiltonien fondamental dans l'étude des systèmes fortement corrélés, l'hamiltonien d'Anderson.

3.2 Un proche cousin de l'hamiltonien de Hubbard, l'hamiltonien d'Anderson

Cet hamiltonien [Anderson, 1961] décrit par exemple une impureté de métal de transition, que l'on considèrera pour simplifier à un seul niveau, d'énergie ϵ_d , site sur lequel deux électrons vont éprouver une forte répulsion coulombienne U , plongé dans un bain métallique, par exemple un métal noble, bon liquide de Fermi, que l'on va modéliser comme un gaz d'électrons non interagissant, avec une relation de dispersion $\epsilon(k)$. Il s'écrit donc :

$$H = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \epsilon_d (n_{d\sigma} + n_{d-\sigma}) + U n_{d\sigma} n_{d-\sigma} + \sum_k V_{kd} (c_k^\dagger c_d + c_d^\dagger c_k) \quad (3.8)$$

Le premier terme correspond au bain de fermions libres (le métal hôte, liquide de Fermi) le second terme la position du niveau de l'impureté, le troisième terme la répulsion coulombienne s'exerçant entre deux électrons sur l'impureté, et enfin, le quatrième terme, le couplage, ou hybridation, entre l'impureté et le bain.



FIGURE 3.2 – P. W. Anderson, APS March Meeting, 2009. Photo V. Dubost.

Si on peut montrer que dans la limite $t \ll U$, l'hamiltonien de Hubbard se réduit à l'hamiltonien de Heisenberg antiferromagnétique, avec une constante d'échange $J = \frac{4t^2}{U}$, on peut transposer cette idée sur l'hamiltonien d'Anderson et, dans la limite $V_{kd} \ll U$, par une transformation unitaire, dite transformation de Schrieffer-Wolff, dériver l'hamiltonien du modèle Kondo.

$$H = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_{kk'} J_{kk'} (S^+ c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow} + S^- c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow} + S^z (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\uparrow} + c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\downarrow})) \quad (3.9)$$

Avec comme constante d'échange, antiferromagnétique :

$$J_{kk'} = V_k^* V_{k'} \left[\frac{1}{U + \epsilon_d - \epsilon_{k'}} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d} \right] \quad (3.10)$$

3.2.1 Quelques mots sur l'effet Kondo

Le problème Kondo, contenu dans l'hamiltonien (Eq : 3.9) fut un problème majeur de la physique de la matière condensée, et même si il existe d'excellentes revues sur le sujet, par exemple : [Hewson, 1995], il n'est pas inutile d'insister sur les grandes phases de développement des idées. Il fut détecté expérimentalement comme une anomalie de résistivité dans des métaux nobles insuffisamment purifiés dès les années 30. En effet, au lieu de décroître continuellement avec la température, la résistivité présentait un minimum. Il a fallu les années 60 pour établir expérimentalement que cette anomalie de résistivité était lié à la présence de *moments locaux* sur les impuretés dissoutes

dans le métal hôte. Ce fut J. Kondo qui donna une première interprétation par un calcul en perturbation au 3^{ème} ordre, que cette anomalie de résistivité était due au degré de liberté magnétique de cette impureté [Kondo, 1964]. Néanmoins, sa solution faisait apparaître une divergence logarithmique de la résistivité à basse température. Soigner cette divergence fut donc un problème majeur des années 70. Elle fut en partie à l'origine de la renormalisation, qui a consisté à absorber les processus de diffusion à haute énergie, en bord de bande, dans la renormalisation de la constante d'échange. Ce fut le *poor man's scaling* de P. W. Anderson [Anderson, 1970]. Sur ces considérations, Ph. Nozières a pu en donner une image basée sur le liquide de Fermi [Nozières, 1974]. On peut en donner l'image intuitive d'un nuage d'électrons de conduction, liés par cette interaction antiferromagnétique, au spin de l'impureté. On a donc un *écranage* du spin de l'impureté par ce nuage d'électrons de conduction, avec la restauration d'un état type liquide de Fermi¹. Ceci permet donc de comprendre pourquoi à basse température la susceptibilité magnétique sature, tandis qu'à haute température, quand l'échelle d'énergie thermique est supérieure à l'échelle d'énergie de 'liaison' du 'complexe' spin de l'impureté-électrons de conduction, la température Kondo, on observe une loi de Curie, provenant des spins des impuretés libres. Le problème Kondo sera ainsi un terrain d'élaboration des idées du Groupe de Renormalisation [Wilson, 1975]. Enfin, dans les années 80 est arrivé une solution 'exacte', basé sur l'*ansatz* de Bethe [Andrei, 1980], [Andrei *et al.*, 1983], [Andrei, 1984]. Si elle se base sur une hypothèse assez drastique² et est très technique, il est néanmoins possible et intéressant d'un fournir une interprétation physique. En effet, cela peut paraître surprenant de voir une théorie construite sur des systèmes purement unidimensionnel s'appliquer à un système *en apparence* fort différent, tridimensionnel. Pourtant l'effet Kondo est un système unidimensionnel. Pour cela, il suffit de développer l'interaction, et nous voilà face à un problème à symétrie sphérique. Ainsi, il n'y a qu'à considérer un rayon de la sphère. De plus, ce qui ne peut pas paraître évident au premier abord, est le fait que le problème Kondo est bien un problème en interaction. Pour s'en convaincre, reconsidérons le second terme de l'hamiltonien (Eq : 3.9). Du fait de cette interaction antiferromagnétique, il correspond à un renversement du spin de l'électron porté par l'impureté et celui du bain métallique. Ainsi, ce diffuseur n'est pas un simple diffuseur *scalaire*, mais bien, du fait de ce degré de liberté quantique, médie une *interaction* entre deux électrons provenant du bain métallique passant successivement sur l'impureté. Il n'y a plus qu'à se placer sur un rayon de la sphère et à faire *interférer* ces deux ondes pour constater qu'une solution par l'*ansatz* de Bethe est possible! Si

1. Nous ne parlerons pas ici des cas sur- et sous- écranage, avec la possibilité d'un état non liquide de Fermi. Voir par exemple [Parcollet, 1998]

2. La linéarisation de la relation de dispersion du bain métallique, ou en d'autres termes, l'emploi d'une bande plate. Il s'agit donc d'une approximation valable à basse énergie

cette solution permet de calculer les quantités thermodynamiques, et effectivement de montrer la saturation de la susceptibilité à basse température, elle ne permet néanmoins pas, du fait de la complexité des états propres, de calculer des fonctions de corrélation.

Quelles sont les voies actuelles autour de cet effet Kondo ? Nous pouvons en identifier deux. La première est celle des réalisations en physique mésoscopique. En effet, les progrès actuels dans la micro- et nano-fabrication ont permis des réalisations *contrôlées* du modèle d'Anderson ou du modèle Kondo. Voir par exemple [Florens, 2003]. Parmi elles, les points quantiques, ou un petit îlot est placé entre deux électrodes conductrices. L'îlot est le lieu où s'exerce la répulsion coulombienne, c'est à dire mime l'impureté, tandis que les électrodes miment le bain métallique. Il est aussi possible de placer une molécule, jouant le rôle de l'impureté, entre deux fils métalliques, jouant le rôle du bain.

L'autre réalisation concerne plus directement les matériaux. Il s'agit des composés dit 'Fermions Lourds', car, si ils montrent un comportement métallique, la masse effective des quasi-particules atteint des centaines ou des milliers de fois la masse de l'électron nu. Ce sont généralement des alliages de terres rares ou d'actinides avec des métaux nobles [Stewart, 1984]. On peut citer par exemple CeCu_2Si_2 , YbRh_2Si_2 , UBe_{13} , UPt_3 , CeCoIn_5 . Les orbitales f des actinides et des lanthanides étant très contractées, une forte répulsion coulombienne va s'exercer sur les électrons occupant l'impureté, tandis que le reste de l'alliage, issu du métal noble, correspond à un bain métallique. Ainsi, ces matériaux sont une réalisation *périodique* de l'hamiltonien d'Anderson. À très basse température, certains d'entre eux présente une supraconductivité, souvent à des températures critiques très faibles, de l'ordre du kelvin, comme UPt_3 , UBe_{13} , CeCoIn_5 . Ces matériaux présentent souvent des transitions de phase quantiques, que l'on peut franchir par la pression ou les substitutions chimiques. Une telle transition résulte par exemple de la compétition entre l'effet Kondo, et donc la formation des singulets non-magnétiques entre le moment magnétique porté par l'impureté et un électron de conduction, et l'interaction RKKY, interaction entre ions magnétiques, oscillante avec la distance, médiée par les électrons de conduction. Ces matériaux ne sont d'ailleurs pas si éloignés de transitions de Mott complexes, impliquant plusieurs bandes et pouvant ainsi être sélectives en orbitales. Étant donné que dans ce cas, l'une des bandes peut être isolante, avec éventuellement des moments locaux, mimant ainsi les atomes magnétiques, et l'autre métallique, correspondant au liquide de Fermi environnant [Pepin, 2008].

Mais la encore, à l'instar du magnétisme quantique, nous nous emportons, au risque de nous perdre et d'oublier l'hamiltonien de Hubbard, dont nous allons maintenant examiner des réalisations concrètes. Ce fut une première prise de connaissance avec l'hamiltonien d'Anderson et ses dérivations, et

nous aurons l'occasion de revenir sur cet hamiltonien lors de la présentation de la Théorie du Champ Moyen Dynamique.

3.3 Autour de l'hamiltonien de Hubbard : en conclusion.

Nous venons d'effectuer le premier pas dans la conceptualisation de la Transition Métal-Isolant, en examinant l'hamiltonien de Hubbard ainsi que ses proches voisins, hamiltonien de Heisenberg, hamiltonien t-J et hamiltonien d'impureté d'Anderson. Ces modèles paraissent simples intuitivement, mais déjà, si l'on a à l'esprit que l'hamiltonien de Hubbard n'est soluble, et par des méthodes particulièrement complexes, que dans deux limites simplificatrices diamétralement opposés, et que la divergence logarithmique à basse température fut un problème majeur pendant une trentaine d'année, on vient de mettre le doigt sur la complexité des interactions entre électrons. Ajoutons à cela la variété des matériaux que nous venons de survoler, et nous venons d'ouvrir la boîte de Pandore de la complexité qui surgit de l'intrication de ces deux complexités ! Nous allons donc maintenant nous focaliser sur l'hamiltonien de Hubbard, examiner quelques exemples de matériaux dans lesquels on peut contrôler la Transition Métal-Isolant, puis examiner les deux rives de cette transition, jusqu'au dénouement : notre voyage commence véritablement ici !

Chapitre 4

Hamiltonien de Hubbard et matériaux

Nous venons de faire connaissance avec l'hamiltonien de Hubbard, un *modèle*, une *idéalisée* de la, complexe, réalité physique. Notre conceptualisation de la Transition Métal-Isolant est encore bien élémentaire, mais déjà cette connaissance va nous permettre d'*agir*, *contrôler* les matériaux ou siéger les fortes corrélations, car nous avons déjà une idée des 'boutons de réglage' à tourner. Le monde des isolants de Mott est vaste, et il existe une excellente revue sur le sujet : [Imada *et al.*, 1996]. Il n'est pas question de la plagier ici, mais bien de faire ressortir cette idée de contrôle du matériau. Pour cela, nous présenterons les matériaux dans laquelle la Transition peut être induite par la largeur de bande ou par le dopage. Il existe des exemples 'classiques' : V_2O_3 , $NiS_{2-x}Se_x$, les perovskites, mais nous les ferons discuter avec des exemples plus 'modernes' comme les matériaux organiques, les isolants de Mott à clusters de métaux de transition comme $GaTa_4Se_8$ dans lesquels la transition est induite par le champ électrique, et enfin, les hétérostructures d'oxydes. Et si ces développements ont été possibles, c'est bien par la connaissance des 'classiques' ! Enfin, ces matériaux sont des objets *réels*, tangibles, et nous mettrons les mains dans les fours et les cornues, comme illustré sur la figure 4.1, pour appréhender comment le chimiste *synthétise* ces matériaux : à chaque grande classe, sa méthode de synthèse ! Enfin, bien souvent, la réalité dépasse le cadre du 'simple' modèle de Hubbard à une bande, ce pourquoi nous concluons ce chapitre par des exemples où il est nécessaire de tenir compte des effets à plusieurs bandes pour capturer la physique...

4.0.1 Ou chercher les isolants de Mott ?

La répulsion coulombienne sur site U et un ingrédient fondamental de la Transition Métal-Isolant. Ainsi, les ingrédients chimiques seront des éléments dont les orbitales atomiques électroniquement actives, partiellement remplies



FIGURE 4.1 – La vision populaire de la Chimie en 1900, à la recherche de la 'Pierre Philosophale', à travers une chromo publicitaire (Collection V. Dubost)

dans le matériau, soient contractées. Or, les orbitales s et p sont souvent étendues dans l'espace : l'effet de la répulsion est faible. Par contre, les orbitales d et f sont orthogonales aux orbitales p et s . Ainsi, les électrons sont plus proches du noyau, l'orbitale est plus contractée d'où la plus forte répulsion. Ainsi, les matériaux à forte corrélations électroniques se rencontreront donc dans des composés de métaux de transition ou de terres rares. Déjà, ces éléments chimiques purs présentent des effets liés aux fortes corrélations : le ferromagnétisme itinérant du fer et du nickel est couramment interprété par le modèle de Stoner¹. Lanthanides, comme le cérium, et actinides, comme le plutonium, présentent des transitions structurales en fonction de la température assez complexes qui ne peuvent être appréhendés qu'en tenant compte des corrélations électroniques : En effet, selon que les électrons seront localisé sur les sites ou délocalisés dans un gaz d'électrons, leur contribution à l'écrantage de la répulsion entre les ions et donc à l'énergie de cohésion sera bien différente.

1. Qui fait bien intervenir la répulsion coulombienne : Sa philosophie est de réécrire la répulsion dans l'espace des k , ce qui conduit par la suite au critère d'instabilité ferromagnétique : $UN(\epsilon_F) > 1$, la polarisation en spin étant un moyen de limiter la répulsion

Nous tenons U , branchons maintenant le terme de saut t : Dans un solide, si l'on combine nos éléments de transition avec l'oxygène ou un chalcogène (colonne de l'oxygène : soufre, sélénium, tellure) ou encore un pnictogène (colonne de l'azote : phosphore, arsenic, antimoine, bismuth), le saut sera médié par les orbitales p de ces derniers. Ainsi le processus de saut entre deux atomes du métal de transition sera t'il en deux étapes : un saut avec une amplitude t_{dp} du métal vers, disons l'oxygène, puis un saut de l'oxygène vers le métal de transition voisin. Ainsi, l'amplitude de saut sera directement contrôlé par le *recouvrement* des orbitales. Nous obtenons bien un hamiltonien de Hubbard *effectif*, un modèle de basse énergie, avec une amplitude de saut (Eq 4.1), où Δ est la largeur de la bande issue des orbitales du chalcogène ou du pnictogène.

$$t_{eff} = \frac{t_{dp}}{\Delta} \quad (4.1)$$

Répulsion coulombienne U et amplitude de saut t_{eff} : Nous tenons la nos deux ingrédients sur lesquels nous allons pouvoir jouer dans la transition contrôlée par la largeur de bande. Il est néanmoins de remarquer une petite subtilité : la distinction entre isolants de Mott au sens strict et isolants dit à transfert de charge.

4.0.2 Isolants de Mott et isolants à transfert de charge

Considérons maintenant des matériaux formés d'un métal de transition que l'on va associer à un élément de la colonne de l'oxygène. Nous allons le discuter plus avant dans le chapitre suivant, mais l'état isolant de Mott se caractérise par l'apparition dans la bande dérivant des orbitales d du métal de transition d'un gap de charge et donc l'apparition de deux bandes, dites bandes de Hubbard. Considérons maintenant notre l'élément de la colonne de l'oxygène. Au fur et à mesure que nous allons nous enfoncer dans cette colonne : passer de l'oxygène au soufre, puis au sélénium et enfin au tellure, l'énergie des niveaux p va croître. Au fil de cette évolution va survenir un croisement entre la bande de Hubbard inférieure et la bande p du chalcogène. Nous sommes alors dans le cas d'un isolant à *transfert de charge* [Zaanen *et al.*, 1985] .

4.1 Transition Métal-Isolant contrôlée par la largeur de bande

Nous avons maintenant une idée plus claire. Dans une vision 'atomique', la répulsion sur site est fixé, et donc le jeu sur le rapport U/t se fera par

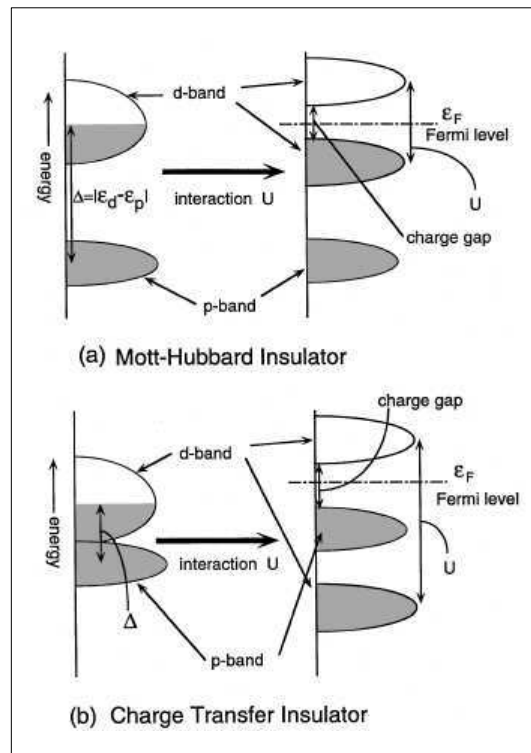


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la distinction entre un isolant de Mott au sens strict et un isolant à transfert de charge. Dans le cas d'un isolant de Mott, la bande p reste situé sous la bande de Hubbard inférieure, tandis que dans un isolant à transfert de charge, la bande p est situé *au dessus* de la bande de Hubbard supérieure [Imada *et al.*, 1996].

le jeu sur t , et donc par le jeu sur le recouvrement entre orbitales. Ainsi, une des voies assez intuitive est d'appliquer une pression extérieure, *hydrostatique*, sur le matériau. En le comprimant, on va rapprocher les atomes, donc augmenter le recouvrement, donc stabiliser la phase métallique. Cette pression hydrostatique trouve un équivalent *chimique*, ou par des substitutions, avec comme jeu le rayon ionique, des distorsions du réseau ou encore le recouvrement entre orbitales, contrôler ce facteur de saut. Il faut surtout remarquer que si l'on ne peut applique qu'une pression hydrostatique positive, la pression chimique peut elle mimer l'équivalent d'une pression hydrostatique 'négative' : intéressant lorsque l'on veut parcourir un diagramme de phase !

Nous allons maintenant explorer ces concepts sur deux exemples classiques, canoniques : V_2O_3 et $NiS_{2-x}Se_x$, puis nous ferons ce changement de point de vue, d'un site atomique à des sites *moléculaires*.

4.1.1 l'oxyde de vanadium V_2O_3

Parmi les isolants de Mott, V_2O_3 occupe une place à part. En effet, il est considéré comme un prototype, la réalisation expérimentale de l'hamiltonien de Hubbard, même si sa réalité est plus complexe ! Le temps y est pour quelques chose : en effet, la Transition Métal-Isolant entre un isolant antiferromagnétique et le métal corrélé y fut détecté dès 1949 (Figure 4.3) ! Par la suite, durant les années 70, il fut réétudié en détail, aboutissant à

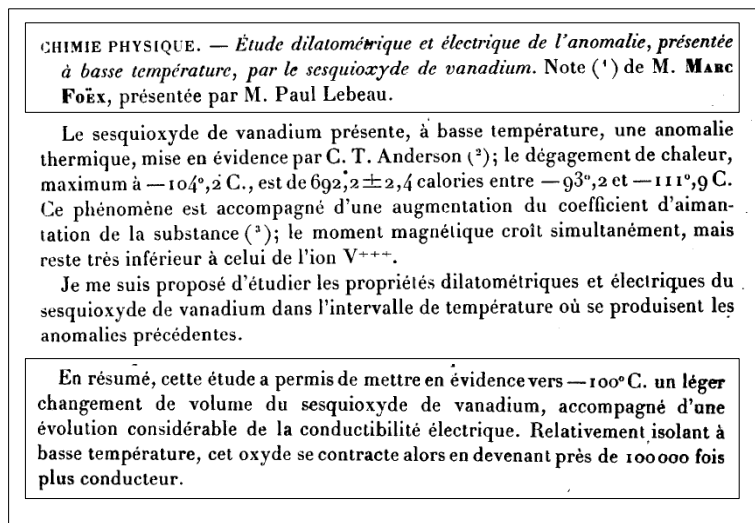


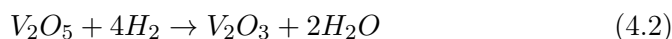
FIGURE 4.3 – Mise en évidence de la Transition Métal-Isolant dans le ‘sesquioxyde de vanadium’ V_2O_3 par Marc Foëx en 1949. La transition mesurée correspond à celle entre le métal corrélé et l’isolant antiferromagnétique. [Foëx, 1949]

son diagramme de phase, dont la compréhension des différents régimes a été un des moteurs de la construction d’une théorie de la Transition Métal-Isolant. [McWhan, Rice, 1969], [McWhan *et al.*, 1969], [Jayaraman *et al.*, 1970], [McWhan, Remeika, 1970], [McWhan *et al.*, 1971], [McWhan *et al.*, 1973], [McWhan *et al.*, 1975], et ceci aux différents stades du développement conceptuel de la théorie de la Transition Métal-Isolant : citons, comme nous allons le discuter au chapitre 6, le métal corrélé de Brinkman-Rice [McWhan *et al.*, 1971], et plus récemment, le test du comportement au voisinage du point critique terminal entre l’isolant de Mott paramagnétique et le métal corrélé prédit par la Théorie du Champ Moyen Dynamique [Limelette *et al.*, 2003] : En effet, il est bien tridimensionnel, donc ‘presque’ en dimension infinie, et il y a une compétition entre des interactions magnétiques ferro- et antiferromagnétique, entraînant une frustration, ce qui abaisse donc l’échelle d’énergie de l’ordre magnétique, renforçant l’importance de la compétition entre les deux phases paramagnétiques .

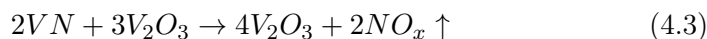
Présentation du matériau : structure et synthèses

Sa structure cristalline représentée sur la figure 4.4. il s'agit d'une structure de type corindon, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , partagé aussi par un des oxydes de fer, l'hématite, Fe_2O_3 . Elle dérive de la structure de type NiAs par la soustraction d'un atome métallique sur 3. Le vanadium, en coordinence octaédrique, y est au degré d'oxydation +III, et l'on a donc deux électrons dans les orbitales e_g . Néanmoins, dans la structure, il apparaît des *paires* d'octaèdres VO_6 , partageant les faces, dirigées parallèlement à l'axe c . En considérant ces paires, deux électrons des deux atomes de vanadium voisins sont engagés dans la formation d'une liaison V-V, si bien qu'il ne reste plus qu'un électron célibataire par atome de vanadium [Castellani *et al.*, 1978].

Les différentes voies de *synthèses* d'échantillons de V_2O_3 , partiellement substitués, sont assez intéressantes car elles illustrent quelques méthodologies de synthèse des oxydes. Des poudres polycristallines, que l'on peut ensuite comprimer pour former des pastilles, peuvent être préparés par la réduction de l'oxyde V_2O_5 sous un courant d'hydrogène selon la simple réaction chimique (Eq 4.2) :



La préparation de mono-cristaux se fait elle par une autre méthode, la *synthèse en flux* dans laquelle les réactifs sont dissout et réagissent dans un flux porté à haute température. Concentration des réactifs, choix du flux, température sont la aussi une question de savoir empirique ou de savoir-faire chimique. Dans le cas de V_2O_3 , les précurseurs choisis étaient l'oxyde de vanadium V_2O_5 , ainsi que le nitrure VN, dissous dans un flux de fluorure de potassium KF. Ces précurseurs et le flux, dans une proportion approximative de 1/10 sont ensuite portée sous atmosphère d'argon à haute température (950 °C), ou la réaction suivante a lieu :



On récupère ensuite facilement les cristaux, le flux KF étant soluble dans l'eau. Cette technique permet d'obtenir des cristaux aplatis plurimillimétriques [McWhan, Remeika, 1970], [McWhan *et al.*, 1973]. Enfin, il est amusant de signaler qu'il est possible aussi de préparer des mono-cristaux par transport en phase gazeuse, en utilisant TeCl_4 comme transporteur, ce qui est une méthode plutôt adapté à la synthèse des chalcogénures [McWhan *et al.*, 1975]!

Mesures physiques

Le diagramme de phase pression, ou substitutions/température de V_2O_3 est présenté figure 4.5 (a), et résulte du recoupement de mesures de résistivité et de susceptibilité sur le composé pur, ou le paramètre de contrôle

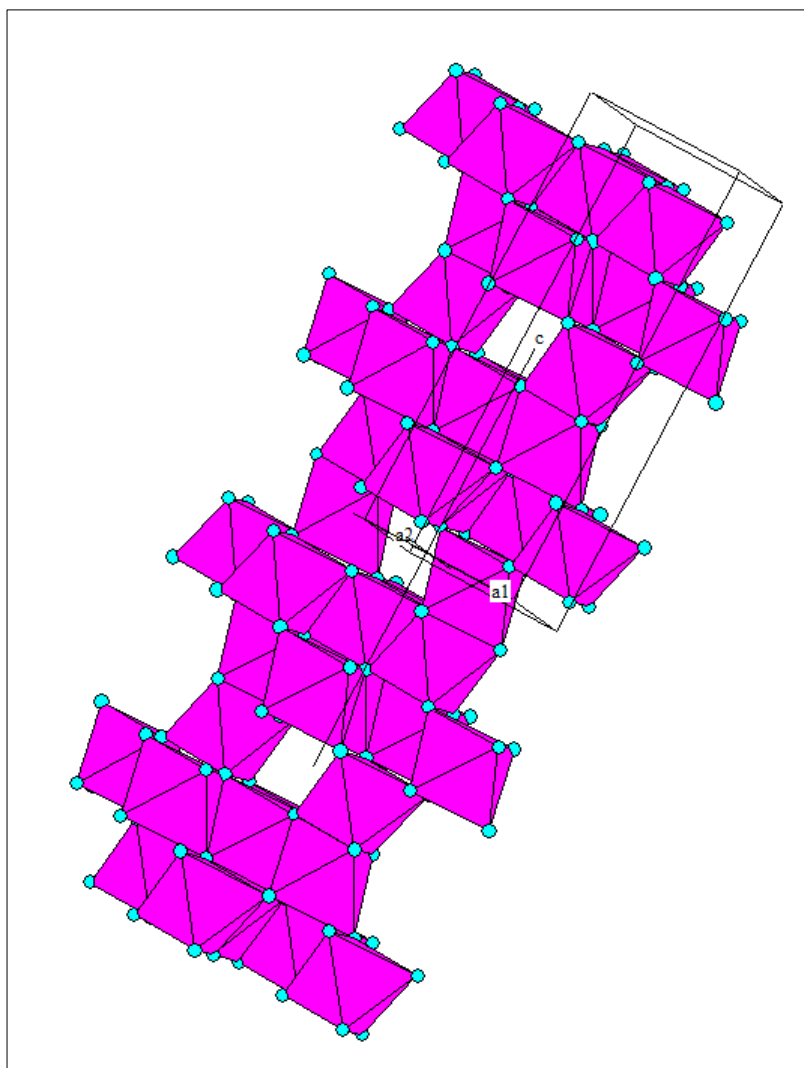


FIGURE 4.4 – Structure cristalline de V_2O_3 , de type corindon (rhomboédrique). Le vanadium est en coordination octaédrique et les octaèdres VO_6 (violet, sommets d'oxygène bleu clair) sont associés par paires, parallèlement à l'axe c , par le partage des faces. Ces paires sont disposés selon un motif hexagonal dans le plan ab

était la pression hydrostatique extérieure, ou bien le composé substitué, avec donc une 'pression chimique'. Deux éléments ont principalement été employés pour réaliser ladite pression chimique, positive ou négative : le chrome, de rayon ionique plus grand, donc une pression chimique *négative* et le titane, de rayon ionique plus faible, donc une pression chimique *positive*. Trois grandes régions apparaissent alors : l'isolant paramagnétique, à pression (chimique) 'négative' et haute température, le métal paramagnétique, à forte pression et haute température, et enfin l'isolant antiferromagnétique à basse température. Si les deux phases paramagnétiques sont toutes deux du type structural corindon, le passage vers la phase isolante antiferromagnétique s'accompagne d'une distorsion, d'un changement de symétrie vers une phase non plus hexagonale mais monoclinique. Il faut également insister sur la présence d'un *point critique* terminal entre les délimitations du métal et de l'isolant paramagnétique, au delà duquel on passe continument du métal vers l'isolant. Ce diagramme a d'ailleurs permis de préciser une équivalence entre pression hydrostatique et chimique, c'est à dire aussi bien dans le cas de la substitution par le chrome ou le titane, une relation linéaire entre la teneur en dopant et pression équivalente.

Étudions certains aspects et manifestations de la transition, présentés sur la figure 4.5. les courbes de résistivité, pour des pressions ou substitutions fixées, en fonction de la température de la figure 4.5(b) se comprennent aisément en les remplaçant dans le diagramme de phase. La courbe bleue, dans le composé au titane, parcourt le métal corrélé et montre une résistivité de type métallique, croissante avec la température. La courbe rouge, obtenu sur le composé pur, montre la transition entre le métal corrélé et l'isolant antiferromagnétique, avec une transition structurale. Elle correspond exactement aux mesures de 1949! Enfin la courbe verte parcourt le composé substitué au chrome, donc à pression chimique négative, montre donc, lorsque la température décroît, la transition de l'isolant paramagnétique au métal corrélé, puis la transition du métal corrélé à l'isolant antiferromagnétique.

Les mesures de susceptibilité en fonction de la température pour différentes teneurs en titane sont présentés figure 4.5(c). On note à basse température un comportement antiferromagnétique, et à haute température un comportement métallique, mais il faut surtout observer la région antiferromagnétique est déstabilisé au profit de la région métallique au fur et à mesure que la concentration en titane augmente. Un autre témoignage de la pression chimique positive, et qui permet de tracer expérimentalement la limite entre les deux régions.

Enfin, les figures 4.5(d) et (e) insistent sur des aspects structuraux de la Transition. La figure (d) évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en chrome ou titane, illustre directement le rôle de la pression chimique, avec une discontinuité dans les paramètres de maille traduisant qui survient à la transition. La figure (e) présente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la température pour deux teneurs en chrome. Pour

Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3

D. B. McWhan, A. Menth*, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice
 Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974
 (Received 31 January 1972)

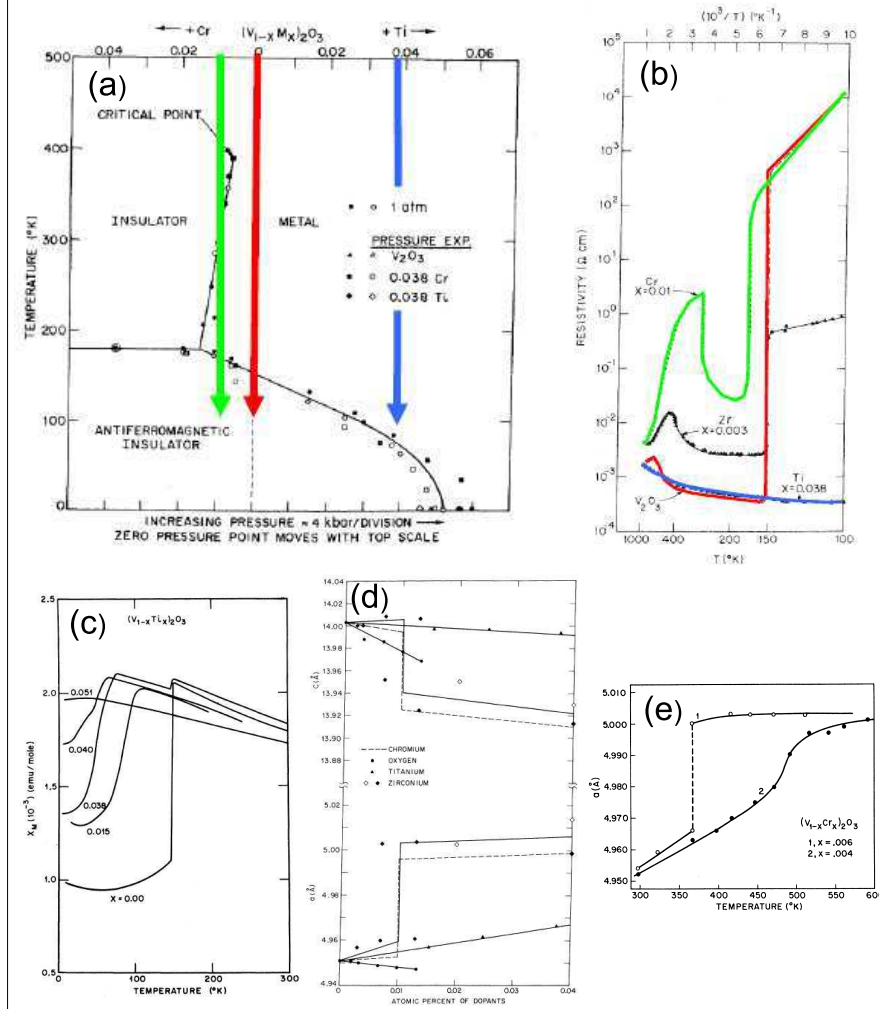


FIGURE 4.5 – Illustration de différents aspects de la Transition Métal-Isolant dans V_2O_3 (a) Diagramme de phase. (b) Mesures de résistivité en fonction de la température illustrant le franchissement de différentes transitions dans le diagramme de phase. Vert, dopage au chrome (pression chimique négative), passage de l'isolant paramagnétique, au métal, puis à l'isolant antiferromagnétique. Rouge, composé pur, passage du métal à l'isolant antiferromagnétique. Bleu, dopage au titane (pression chimique positive) : comportement métallique. (c) Mesures de susceptibilité en fonction de la température pour différentes substitutions en titane montrant la déstabilisation de la phase isolante antiferromagnétique au profit de la phase métallique. (d) Évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en dopant : chrome ou titane, témoignage du rôle de la pression chimique. (e) Paramètre de maille en fonction de la température pour deux teneurs en chrome. La courbe (1) ($x=0.06$) montre une discontinuité au passage de la Transition Métal-Isolant. [McWhan *et al.*, 1973]

l'échantillon le plus riche en chrome ($x=0.06$), la Transition Métal-Isolant est franche, si bien que la transition se produit avec une discontinuité du paramètre de maille. Par contre, pour l'échantillon de teneur $x=0.04$, nous sommes au dessus du point critique, avec donc un passage continu du métal à l'isolant, et donc sans discontinuité du paramètre de maille...

4.1.2 Le sulfure/séléniure de nickel $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$

Présentation du matériau : type structural et synthèses

Si V_2O_3 est considéré comme l'exemple canonique des isolants de Mott, le sulfure/séléniure de nickel est lui considéré comme l'exemple canonique des isolants à transfert de charge. Sa structure cristalline, représentée sur la figure (4.6, b) est représentative du groupe des pyrites, du nom du minéral naturel de formule FeS_2 . Le sulfure de nickel est d'ailleurs connu dans la nature sous le nom de vaesite (Figure 4.6(a)). Le nickel est en coordinence octaédrique, et on note la présence de *paires* de chalcogène, et la structure peut être vue comme un arrangement de type NaCl d'atomes de nickel au degré d'oxydation +II (Ni^{2+}) et de paires S_2^{2-} . Le nickel est donc en configuration d^8 . Le groupe des composés de type pyrite, et l'existence des paires chalcogènes (ou picnogènes)² que l'on retrouve dans les composés voisins, y compris toujours dans des minéraux naturels, est suffisamment significatif pour que l'on s'y arrête un moment [Makovicky, 2006]. En restant parmi les sulfures, et guidé par le Tableau Périodique et les minéraux naturels, nous celui de manganèse, la hauerite MnS_2 , la pyrite FeS_2 , la cattierite CoS_2 , la vaesite NiS_2 et enfin la villamaninite CuS_2 . Il nous apparait alors que ce type structural est adopté essentiellement lorsque le métal appartient à la fin de la ligne des métaux de transition. Nous pouvons rationaliser ce fait empirique ! En effet, en progressant dans la ligne des métaux de transition, le numéro atomique augmente : l'attraction du noyau sur les électrons des orbitales d se fait de plus en plus forte, d'où un abaissement du niveau des orbitales d . Celles ci vont alors passer *sous* la bande dérivant des orbitales p du chalcogène. Ainsi, la formation de *paires* S_2^{2-} , ou le soufre est au degré d'oxydation -I au lieu d'être au degré d'oxydation plus courant -II, comme dans la blende ZnS , peut au lieu être vue comme le résultat d'une *oxydation* du chalcogène par le métal de transition [Rouxel, 1997], [Collectif, 2000] ! Il est également intéressant de signaler que cet appariement des anions chalcogènes ou picnogènes, éventuellement mixte, ne se rencontre pas exclusivement dans la structure pyrite, mais aussi dans celle dans le type structural de la marcassite, avec des composés comme FeAs_2 et FeSb_2 , récemment reconsidérés pour des propriétés thermoélectriques [Bentien *et al.*, 2007], [Tomczak *et al.*,

2. Il existe également des composés, (groupe de la cobaltite CoAsS) présentant des paires mixtes chalcogène-picnogène

2010]. Nous venons donc autour de ce groupe structural comprendre une inté-

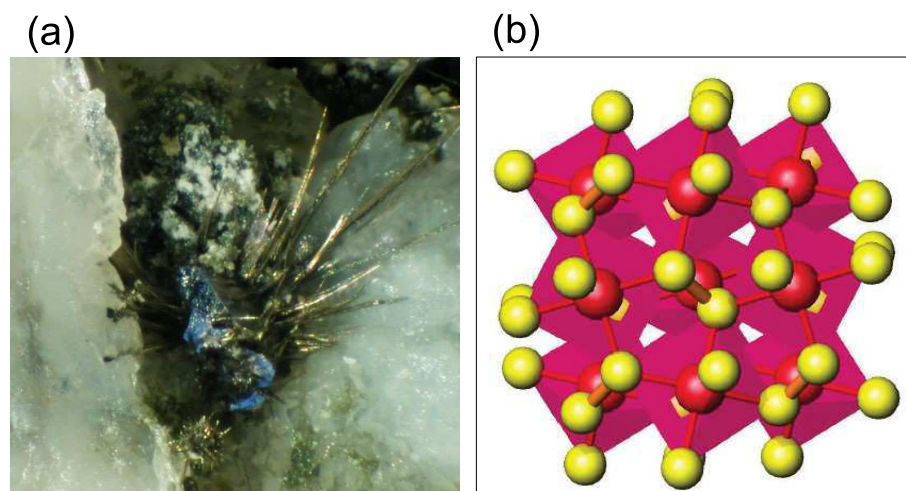


FIGURE 4.6 – (a) : Échantillon naturel de sulfure de nickel (Vaesite) : cristaux gris foncés sur des aiguilles bronzées de millerite (NiS, présentant aussi une Transition Métal-Isolant!). (b) : structure de type pyrite de $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$: jaune, atomes de chalcogène. Rouge en environnement octaédrique : atomes de nickel

ressante transposition des concepts élémentaires d'oxydoréduction au solide, et nous pouvons donc aborder les méthodes de synthèse de mono-cristaux de $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$. Ceci fait apparaître les deux grandes méthodes appliquées au chalcogénures, la croissance en flux et le transport en phase vapeur :

La croissance en flux est assez similaire à celle utilisée sur les oxydes. Précurseurs et flux, en l'occurrence le tellure, sont introduits dans un tube de silice scellé sous vide, puis chauffé, avec un gradient de température, à des températures entre quelques centaines de degrés Celsius et 1000 °C. Les cristaux vont ensuite se former dans la partie froide. Il ne reste plus qu'à dissoudre le barreau de tellure (dans l'eau régale) pour en extraire les cristaux. Le temps d'une croissance est de l'ordre de la semaine. La figure 4.7 présente le résultat d'une telle synthèse.

Le transport en phase vapeur consiste lui, à partir des constituants élémentaires, ou bien du composé sous forme de poudre, que l'on aura préparé en faisant réagir les constituants élémentaires à haute température, dans généralement un tube de silice scellée sous vide secondaire, à introduire ces précurseurs dans un tube de silice, en présence d'un halogène, le plus souvent de l'iode, puis à sceller ce tube sous vide secondaire. Ce tube est ensuite porté à haute température, généralement de l'ordre de 1000 °C, avec souvent un gradient de température le long du tube. Là encore l'optimisation du programme de chauffe et le gradient de température, plus ou moins complexe, est affaire de 'flair' et de savoir-faire chimique! Les temps caractéristiques

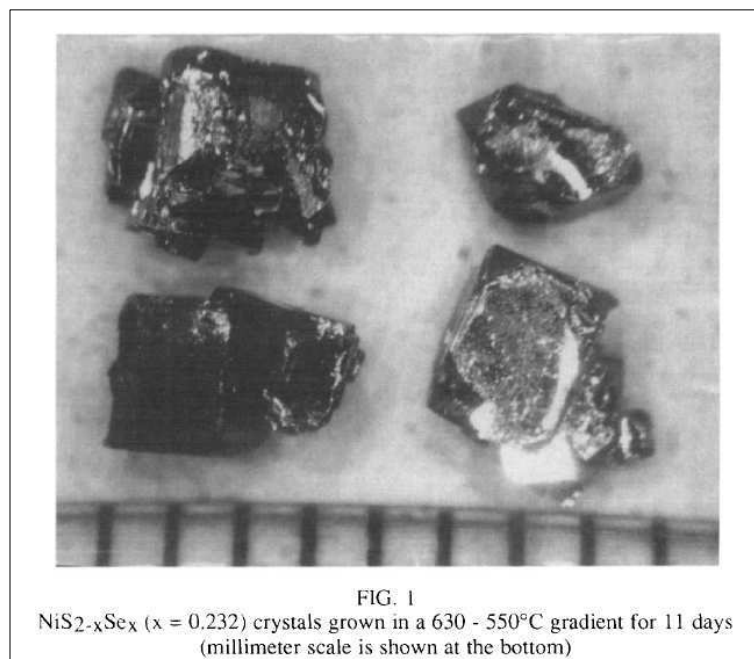


FIGURE 4.7 – Cristaux de $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ obtenus par croissance en flux de tellure. Noter le faciès cubique et la taille millimétrique des cristaux, et le temps nécessaire à leur croissance : 11 jours [Yao, Honig, 1994]

sont néanmoins de l'ordre de la semaine pour une croissance. Durant ce passage à haute température, l'halogène va réagir avec le métal et le chalcogène pour former des complexes instables, qui vont ensuite se dissocier dans la partie la plus froide du tube, donnant ainsi lieu à la formation des cristaux.

Mesures physiques

Nous avons alors le matériau pour procéder aux mesures physiques et établir le diagramme de phase, présenté sur la figure 4.8, établi par le recoupage des mesures de résistivité, de susceptibilité, tout en variant la pression et la teneur en sélénium [Jarrett *et al.*, 1973],[Kwizera *et al.*, 1980],[Honig, 1999][Matsuura *et al.*, 2000],[Miyasaka *et al.*, 2000] . Il présente une structure similaire à celui de V_2O_3 . Étudions d'abord les deux pôles purs : NiS_2 est un isolant, tandis que NiSe_2 est un métal. En effet, la substitution de S par Se augmente simultanément le recouvrement et relève le niveau des orbitales p dans l'image à transfert de charge et donc stabilise bien la phase métallique. Ceci est clairement visible aussi bien dans la résistivité que dans la susceptibilité pour $x=0$ et $x=2$ sur la figure 4.8 (a) et (b).

Les cas les plus intéressants se situent pour les compositions intermédiaires, tels que $x=0.5$, car on observe bien, en particulier dans la résistivité

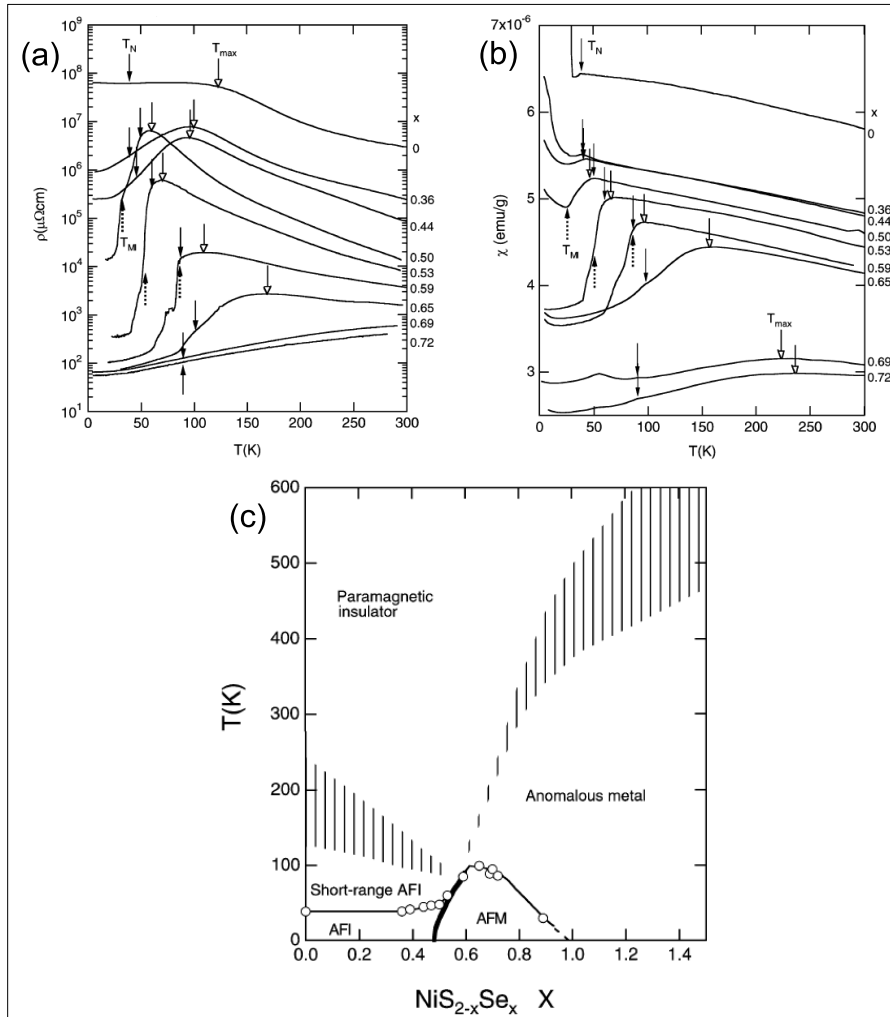


FIGURE 4.8 – (a) Mesure de résistivité en fonction de la température pour différents teneurs x en sélénium : le composé $x=0$ est isolant, tandis que pour $x=0.72$, le composé est métallique. Pour les comportements intermédiaires, on observe une transition Métal-Isolant, avec une tendance à la métallicité aux basses températures (résistance croissante avec la température) et un comportement plutôt isolant à haute température. (b) Mesures de susceptibilité pour différents teneurs en sélénium. (c) diagramme de phase. [Miyasaka et al., 2000]

en fonction de la température, une Transition Métal-Isolant : à basse température, le composé présente une résistivité de type métallique, croissante avec la température, bien qu'il s'agisse d'un mauvais métal, puis, à haute température, on observe un comportement isolant, avec une résistivité décroissante avec la température. Nous allons discuter plus en détail ce crossover dans la résistivité dans le cadre de la Théorie du Champ Moyen Dynamique dans le chapitre 8, ainsi que son rapport avec la fonction spectrale, mais nous pouvons déjà en avoir une première image physique. En effet, nous avons associé au comportement métallique une échelle d'énergie de cohérence, et donc une température. Sous cette température de cohérence, les quasi-particules sont bien définies, et l'on obtient un métal. Lorsque la température augmente, et qu'elle passe au dessus de cette température de cohérence, les quasi-particules sont détruites, d'où le comportement isolant.

4.1.3 Transition Métal-Isolant dans les perovskites

Introduction aux perovskites

La structure perovskite et les structures dérivées sont fondamentales dans la physique de la matière condensée, et aurait été difficile d'imaginer que ce minéral naturel de formule CaTiO_3 découvert en 1838 [Rose, 1838] dans l'Oural aurait une telle importance (Figure 4.9)! Donnons quelques exemples, que l'on éclairera par la suite en appréhendant sa structure cristalline. Les premiers exemples historiques d'application sont probablement à trouver dans les ferroélectriques comme BaTiO_3 (Voir par exemple [Anderson, 2004] p21) étudiés dès les années 50. Peu de temps après, l'on s'intéressera aux manganites, formulant ainsi les concepts autour du double échange [Zener, 1951][de Gennes, 1960] [Anderson, Hasegawa, 1955], qui seront à la base de la compréhension de la magnétorésistance colossale. Évidemment, il n'est pas possible de passer sous silence les cuprates [Bednorz, Müller, 1986] [Bednorz, Müller 1988], dont le fameux plan CuO_2 dérive du tranchage de la structure perovskite par rapport à (100). La découverte des cuprates a entraîné la recherche d'autres supraconducteurs dérivant de la pérovskite, aboutissant à l'étude de Sr_2RuO_4 [Maeno et al., 1994][Mackenzie, Maeno, 2003] [Lichtenberg, 2002]. Bien des multiferroïques dérivent aussi de la structure perovskite. Enfin, signalons que l'élaboration récente d'hétérostructures d'oxydes de grande qualité a permis la réalisation de gaz d'électrons corrélés bidimensionnels aux interfaces, comme $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ que nous allons détailler.

Mais il y a plus encore, et l'on aurait grand tort de réduire les pérovskites aux oxydes : l'ensemble est bien plus vaste! Citons une perovskite halogénure, KCuF_3 , une réalisation de la chaîne de Heisenberg antiferromagnétique [Tennant et al., 1995], ainsi que les *skutterudites*, du nom du miné-

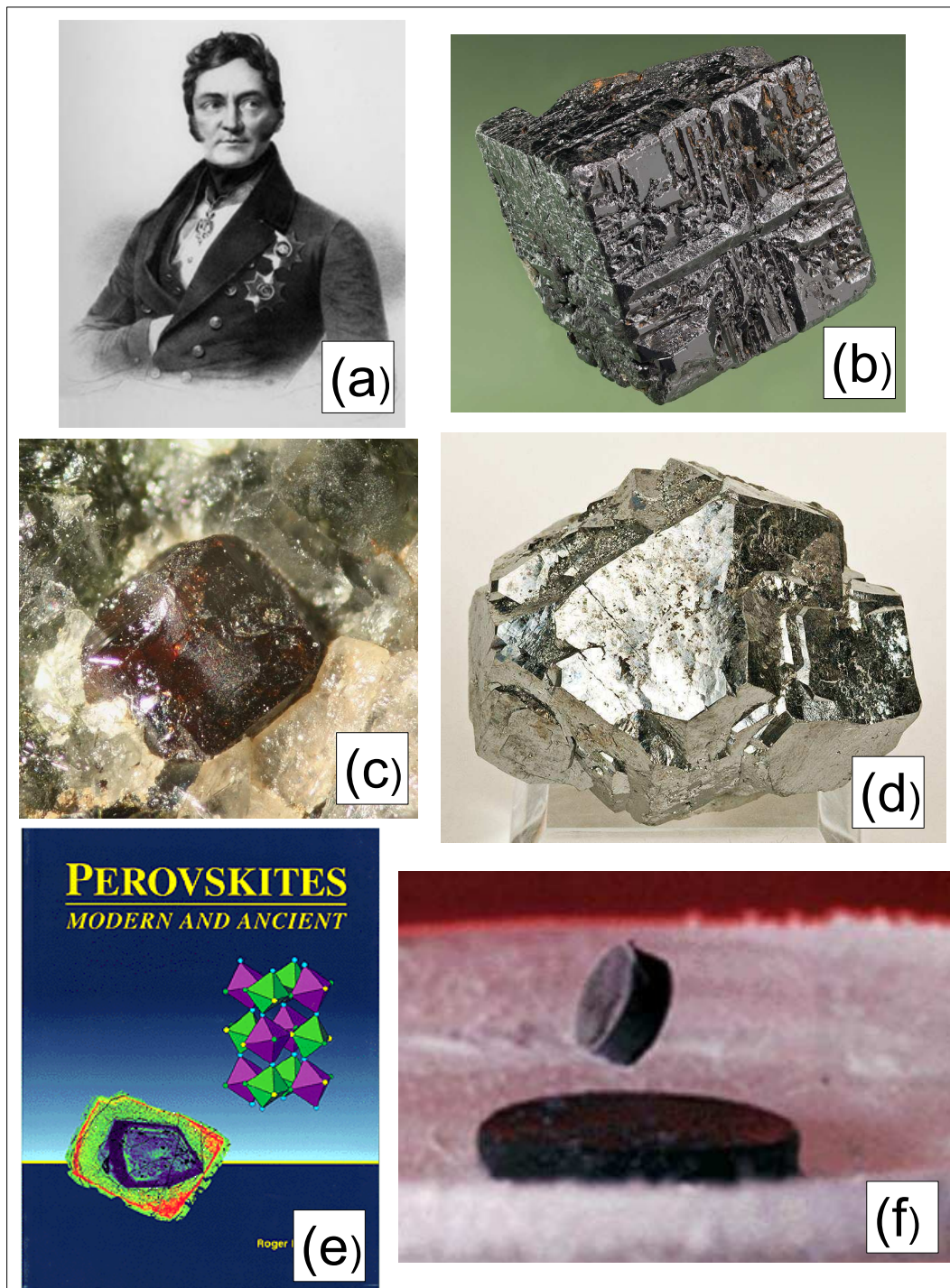


FIGURE 4.9 – Un 'roman-photo' résumant 150 ans de perovskites! (a) Conte Lev Perovski, dédicataire du minéral. (b) Cristal naturel de perovskite CaTiO_3 provenant de la localité-type dans l'Oural (c) Cristal naturel de tausonite SrTiO_3 , le STO des physiciens. (d) Cristal de skutterudite CoAs_3 du Maroc (e) 'Perovskites, Modern and ancient', la cristallographie : de la géologie aux cuprates [Mitchell, 2002] (f) lévitation d'un aimant au dessus d'une pastille de cuprate.

ral naturel CoAs_3 [Breitaupt, (1827), Scheerer, (1837)], donc des pnictures, dont dérivent des thermoélectriques [Slack, Tsoukala, 1994][Singh, Pickett, 1994][Morelli *et al.*, 1995] comme CoSb_3 ainsi que des versions partiellement remplies, amenant au concept du '*Electron crystals and phonon glasses*' [Sales *et al.*, 1997], et des supraconducteurs fermions lourds comme $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ [Bauer *et al.*, 2002] . Ceux qui voudraient en savoir plus sur les variations cristallochimiques autour de cette structure pourront lire avec grand profit la référence [Mitchell, 2002], (Fig 4.9 b).

L'examen de sa structure cristalline (Fig 4.10), à la fois suffisamment 'simple' pour être appréhendé, mais suffisamment complexe pour offrir de nombreux degrés de liberté cristallochimiques va nous permettre de comprendre cette richesses des propriétés. La perovskite idéale consiste en une structure cubique, ou les octaèdres MO_6 sont placés au sommet d'un cube, et partagent donc les sommets. Au centre de ce cube, l'on trouve donc une cavité cubo-octaédrique qui va être occupé par un alcalino-terreux ou une terre rare. La contrôlabilité de cette structure apparait alors. En effet, on peut définir un paramètre cristallochimique quantifiant la déviation d'une structure prérovskite à la structure idéale, il s'agit du *facteur de tolérance*, noté t , défini comme :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (4.4)$$

Il est donc contrôlé par le rayon ionique de l'atome occupant la cavité centrale, et est donc relié à l'angle B-O-B entre deux sommets de l'octaèdre. Or, comme nous l'avons montré, l'amplitude de saut entre deux sites dépend du recouvrement entre les orbitales, dans notre cas, entre les orbitales d du métal de transition et les orbitales p de l'oxygène. On s'attend donc à ce que le facteur de tolérance, c'est à dire le choix de l'atome dans la cavité centrale cubooctaédrique ait une influence cruciale sur la Transition Métal-Isolant. Ceci dans le cas de la transition contrôlée par la largeur de bande. Mais aussi, le choix de cet atome central contrôle le remplissage des bandes d du métal de transition en coordinence octaédrique, et donc la Transition Métal-Isolant induite par le dopage.

Enfin, dans le cas des skuttérudites au sens strict, telles que CoAs_3 et CoSb_3 , les sommets des octaèdres ne sont plus l'oxygène mais le pnictogène et la topologie du réseau des octaèdres Métal-Pnictures est la même que celle des pérovskites, mais la cavité cubooctaédrique est déformée. Dans ce cas précis, elle est vide. Dans le cas de $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, elle est donc partiellement remplie. Ceci nous permet de comprendre le concept '*Électron crystal, phonon glasses*' développé justement sur les skutterudites partiellement remplies pour la thermoélectricité, dans laquelle il faut simultanément optimiser la conductivité électrique, la meilleure possible, et la conductivité thermique, la plus faible possible. L'idée-clé consiste alors à observer que les électrons sont portés

par les orbitales du métal, dans une structure régulière : 'l'électron crystal', tandis que l'atome central, pouvant bouger au centre de la cavité, pourra amortir et absorber les phonons, donc abaisser la conductivité thermique, le 'phonon glass'...

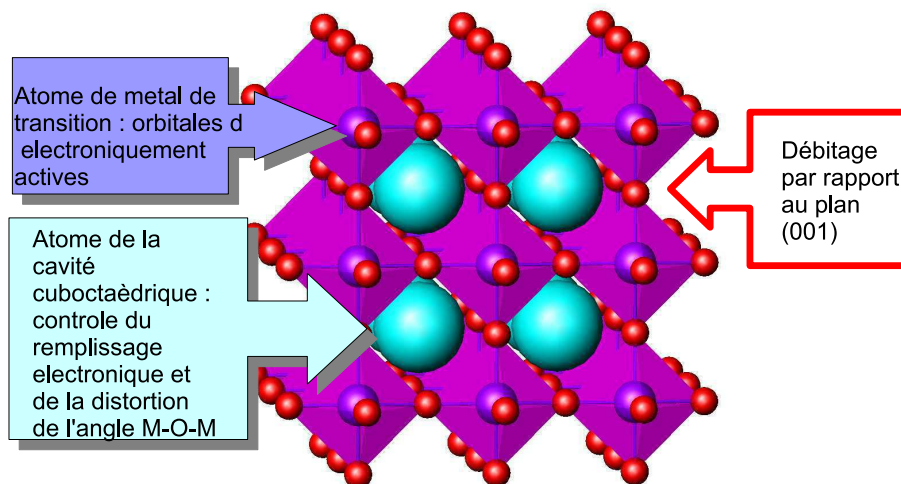


FIGURE 4.10 – Structure de la perovskite, et illustration des paramètres cristallochimiques de contrôle. Le choix de l'atome central dans la cavité centrale contrôle le facteur de tolérance, et donc le recouvrement entre orbitales, ainsi que le remplissage électronique. Enfin, cette structure cubique tridimensionnelle peut être 'débitée' parallèlement aux faces du cube pour aboutir à des dérivés bidimensionnels.

Enfin, vu qu'il s'agit d'une structure cubique à priori *tridimensionnelle*, elle peut être débitée par rapport aux faces du cube pour obtenir des couches plan-carrés d'octaèdres. Les dérivés que l'on peut ainsi obtenir sont rationalisés par la classification de Ruddelsen-Popper (figure 4.11), montrant une formule générale, le cas de la perovskite cubique correspondant à la phase infinie. Pour plus de détails sur cette classification, nous renvoyons à la référence : [Mitchell, 2002]

Enfin, revenons sur le cas de l'halogénure KCuF_3 , car il peut sembler surprenant d'obtenir un comportement unidimensionnel à partir d'une structure cubique. Dans ce composé, le cuivre est au degré d'oxydation +II, donc d^9 . Ainsi, du fait de l'effet Jahn-Teller, les atomes de fluor dans le plan ab sont déplacés de leur position médiane, et l'orbitale électroniquement active du cuivre est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, qui a un fort recouvrement selon l'axe c avec les orbitales p du fluor, donnant lieu à une interaction de superéchange entre ions cuivres portant un spin $1/2$ et donc, un comportement unidimensionnel, caractérisé par diffraction de neutrons et comparé par rapport aux à la solution exacte de la chaîne de Heisenberg de spin $1/2$ par l'anzatz de Bethe [Tennant et al., 1995].

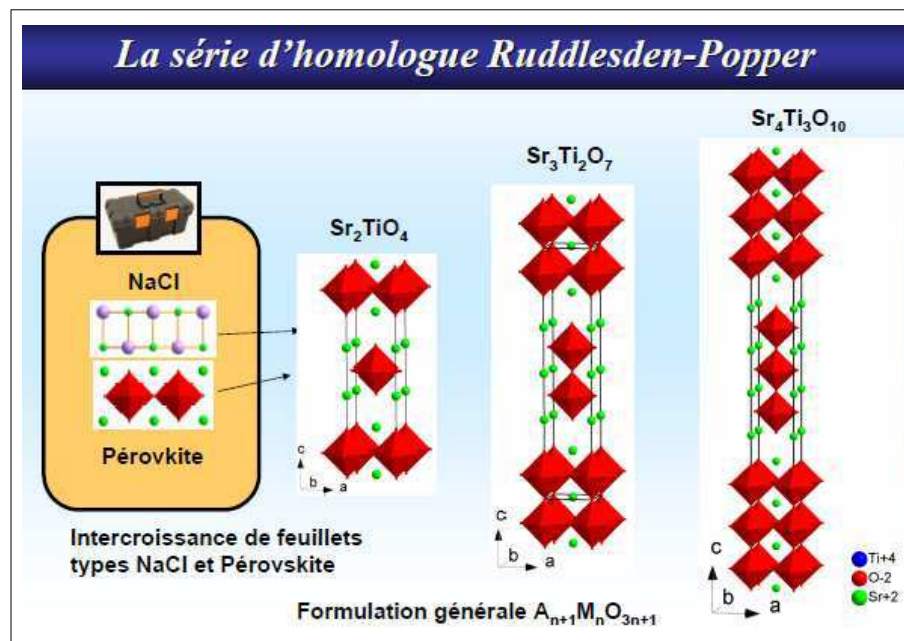


FIGURE 4.11 – Classification de Ruddlesden-Popper, à partir de l'empilement de blocs élémentaires : tranches de perovskite et tranches type NaCl, aboutissant à une formule générale : $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$. La perovskite cubique correspond à $n=\infty$. Courtoisie Laurent Cario, GDR MICO

Quelques mots sur la synthèse

Cette classe de matériaux nous permet encore d'illustrer d'autres méthodes de synthèse, en particulier l'utilisation du four à image. On peut préparer des pastilles polycristallines soit en mélangeant et en chauffant les précurseurs, par coprécipitation à partir d'une solution aqueuse suivie d'une calcination, ou bien par pyrolyse de sels organiques comme des citrates ou les oxalates. D'ailleurs, c'est ainsi que les premiers échantillons de cuprates ont été préparés par Bednorz et Muller [Bednorz, Müller, 1986] ! Ces échantillons sont surtout à considérer comme des précurseurs pour élaborer les mono-cristaux, en utilisant un four à image, représenté sur la figure 4.12 (a). Son principe est simple : le barreau polycristallin est placé au foyer de deux miroirs elliptiques qui y focalisent la lumière d'une lampe au xénon. On atteint ainsi des températures pouvant aller jusqu'à 2000°C, entraînant la fusion du matériau. On fait ensuite lentement bouger le barreau, et la zone fondue parcourt tout le barreau (d'où le nom de 'floating zone furnace') le refroidissement lent assure la recristallisation du matériau. Enfin, il faut insister sur le fait que le barreau est enfermé dans un tube de quartz afin

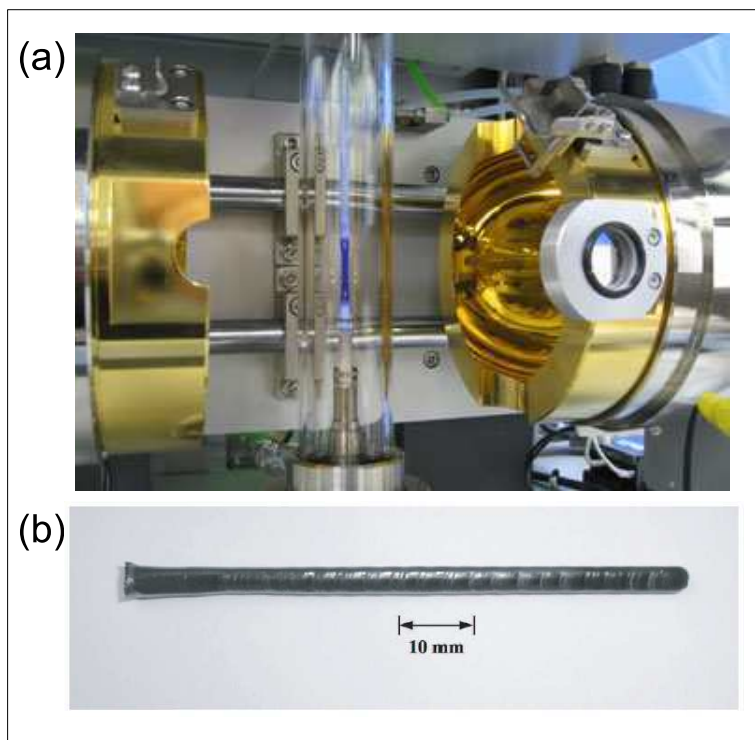


FIGURE 4.12 – (a) Four à image (Quantum Design) : sont visibles les deux miroirs elliptiques ainsi que le tube enfermant l'échantillon et contenant le mélange gazeux. (b) Mono-cristal de Sr_2RuO_4 préparé par cette méthode

d'en contrôler l'environnement gazeux environnant. Celui ci peut être inerte, mais aussi et surtout, oxydant (forte pression partielle en oxygène) ou réducteur (forte pression partielle en hydrogène) afin de contrôler la *stchiométrie* du matériau. En effet, une déviation par rapport à la stchiométrie idéale va introduire des porteurs de charge, et donc, va avoir une influence directe sur les propriétés électroniques! Cette méthode permet de faire croître des mono-cristaux pluricentimétriques, comme illustré sur l'exemple de Sr_2RuO_4 figure 4.12 (b).

Les nickelates RNiO_3

Les nickelates de formule RNiO_3 , où R est une terre rare lourde tétravalente, vont nous fournir une illustration expérimentale directe de ces concepts : du lien entre la cristalochimie et la Transition Métal-Isolant. En effet, du fait de la contraction lanthanidique, le rayon ionique des terres rares *décroit* lorsque le numéro atomique augmente. Dans ce composé, le nickel est au degré d'oxydation +II, donc d^8 et le recouvrement a lieu entre l'orbitale d^{z^2} du nickel et p_z de l'oxygène. Ces deux orbitales étant dirigés selon

z , il est maximal lorsque l'angle Ni-O-Ni vaut 180° : lorsque le facteur de tolérance vaut 1. L'occupation de la cavité centrale par des terres rares de rayon ionique de plus en plus faible va donc engendrer un 'effondrement' de la structure sur elle même, avec comme effet la diminution du recouvrement entre orbitales du nickel et de l'oxygène, et donc une stabilisation de la phase isolante. Ceci permet donc de comprendre le diagramme de phase (Fig 4.13) [Torrance et al., 1992]. Il est amusant de constater que du fait de la relative complexité de la structure perovskite, nous tenons un cas où l'effet de la pression chimique est contre-intuitive, puisque ici, ce sont de petits rayons ioniques qui déstabilisent la phase métallique !

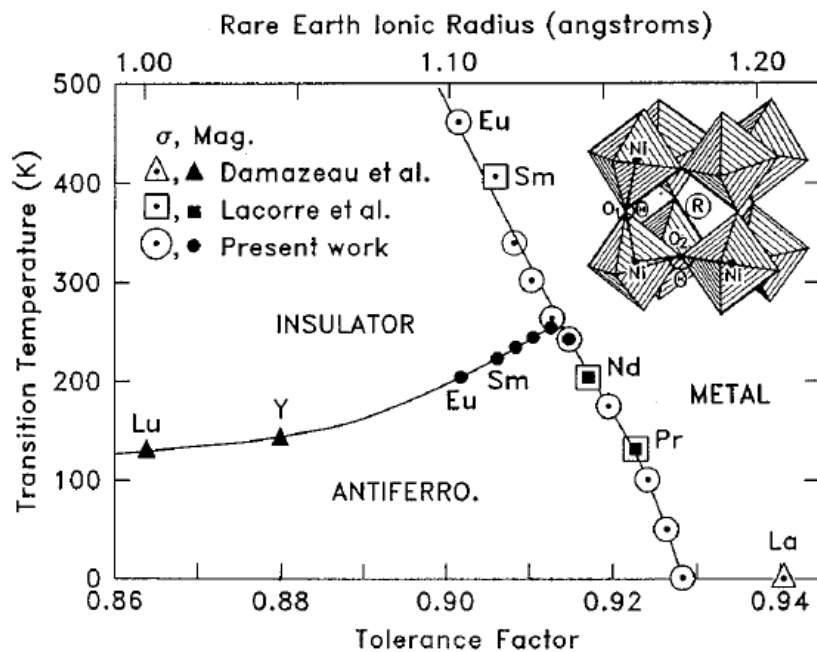


FIGURE 4.13 – Diagramme de phase des nickelates de terres rares $RNiO_3$ en fonction du rayon ionique de la terre rare et donc du facteur de tolérance. Aux terres rares lourdes correspond un faible rayon ionique et donc une diminution du facteur de tolérance, entraînant la stabilisation de la phase isolante. [Torrance et al., 1992]

4.1.4 Une autre voie : isolants de Mott moléculaires

Franchir la Transition Métal-Isolant en ne jouant plus sur l'amplitude de saut t mais sur la répulsion sur site U est plus inhabituel. En effet, pour cela, nous devons nous dégager de la vision 'atomique' du site de Hubbard, et changer de point de vue ! Pour cela, rappelons l'expression de ce terme U

(Eq ??)

$$U \sim V_{Coulomb} = e^2 \int \frac{|\Phi_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 |\Phi_{-\sigma}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4.5)$$

Ainsi, si au lieu de ‘concentrer’ la répulsion coulombienne sur un site *atomiques*, nous considérons des systèmes *moléculaires*, spatialement étendus, c’est à dire des *clusters* d’atomes, nous allons abaisser ‘diluer’ la répulsion coulombienne sur site, et ainsi pouvoir nous rapprocher de la Transition Métal-Isolant. Ce concept est illustré sur la Figure (Fig 4.14) Cette vision

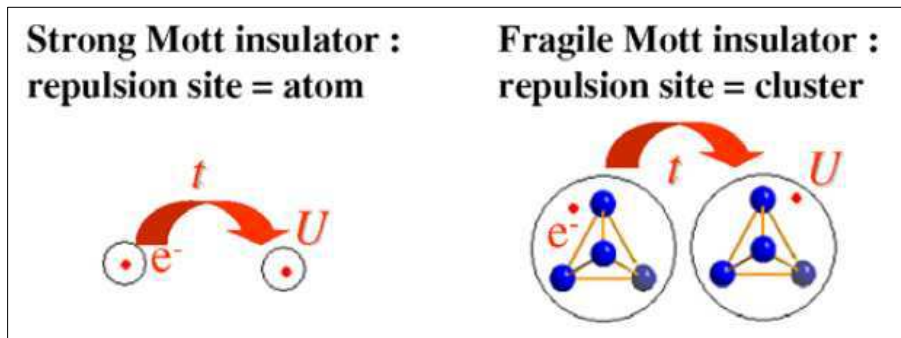


FIGURE 4.14 – Illustration du concept d’isolant de Mott ‘moléculaire’. Du fait de la ‘dilution’ de la répulsion coulombienne sur un site étendu, l’isolant de Mott est fragilisé.

moléculaire est moins usitée en physique du solide, mais elle est plus familière en chimie organique, et le recoupement des deux champs a donné lieu à l’étude des conducteurs organiques.

Leur étude a été fortement catalysé par la découverte de la supraconductivité dans le sel de Bechgard [Jérôme *et al.*, 1980], et cette classe de matériaux a aussi été abondamment étudié comme la réalisation expérimentale du gaz d’électrons unidimensionnel en interactions : le liquide de Luttinger. En effet, ce type de molécules, représentée sur la figure 4.16 peut s’empiler à la manière d’une pile d’assiettes, avec un fort recouvrement selon l’axe de la pile des orbitales p du soufre. On peut d’ailleurs contrôler les propriétés électroniques de ces matériaux, et par exemple un crossover entre le comportement unidimensionnel et tridimensionnel, retrouvant notre liquide de Fermi, par la pression hydrostatique, ou chimique : le choix du contre-anion. Dans le cas précis de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, nous réalisons un isolant de Mott, à caractère relativement bidimensionnel. Les électrons sur la molécule sont délocalisés entre les orbitales p du soufre et les orbitales de type π , dérivant des orbitales p_z des atomes de carbone. Du fait de cette délocalisation, la répulsion est abaissée par rapport à ce qu’elle serait sur un site atomique. Néanmoins, ces molécules sont dimérisées, et les liaisons entre paires de molécules voisines sont de type moléculaires, faibles, à comparer au liaisons de

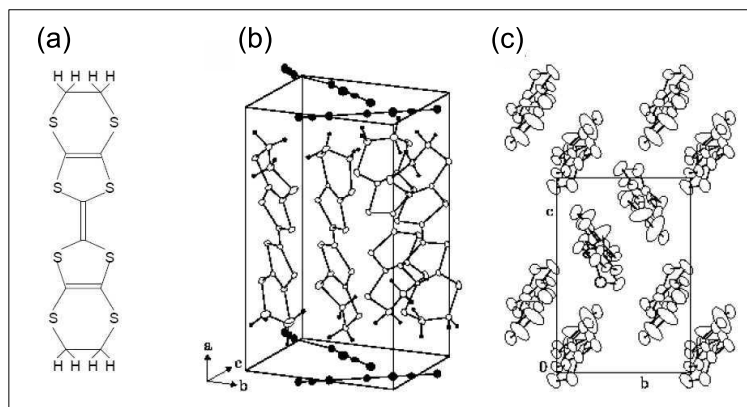


FIGURE 4.15 – (a) Structure de la molécule de Bis(EthylèneDiThio)-TetraThioFulalène (BEDT-TTF) (b) Structure du composé κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl. Les molécules de BEDT-TTF sont dimérisées, dans un assemblage bidimensionnel, séparés par les plans anioniques Cu[N(CN) $_2$]Cl (c) Vue de la structure projetée dans le plan bc, montrant la dimerisation

type iono-covalentes rencontrés dans les solides inorganiques. Ainsi, le recouvrement entre les orbitales de dimères voisins est faible : nous tenons bien des isolants de Mott. Le diagramme de phase température-pression est présenté sur la figure ???. On retrouve à nouveau, à l’instar de V_2O_3 et $NiS_{2-x}Se_x$ les trois régions ‘traditionnelles’ de l’isolant de Mott : métal, isolant paramagnétique, isolant antiferromagnétique, mais aussi une poche supraconductrice qui n’est pas sans rappeler celle rencontrée dans les cuprates. Il faut surtout noter le fait que ces matériaux sont particulièrement ‘souples’ par rapport aux composés inorganiques. Du fait de l’unité corrélée moléculaire et du faible recouvrement entre ces dimères, les échelles d’énergie mises en jeu par rapport au composés inorganiques sont bien moins grandes. Les liaisons de type moléculaires sont aussi bien plus faibles que des liaisons iono-covalentes des solides inorganiques. Ces composés sont bien plus compressibles mécaniquement. Ainsi, le balayage par la pression hydrostatique exige des pressions presque une un ordre de grandeur plus faibles que celles nécessaires pour les composés inorganiques. Pour cela, il suffit de comparer les digrammes de phase de V_2O_3 (Figure 4.5) et de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$] (Figure 4.16). La température du point critique terminal dans le cas de V_2O_3 est de l’ordre de 400K et l’échelle des pressions y est en kilo-bars, tandis qu’elle est de l’ordre de 30 K dans le cas de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X avec une échelle des pressions en centaines de bars.

Passons maintenant de l’organique au règne minéral et transposons cette vision en chimie du solide inorganique. Son investigation a déjà donné lieu à une ouverture sur un nouveau moyen de contrôler la Transition Métal-Isolant.

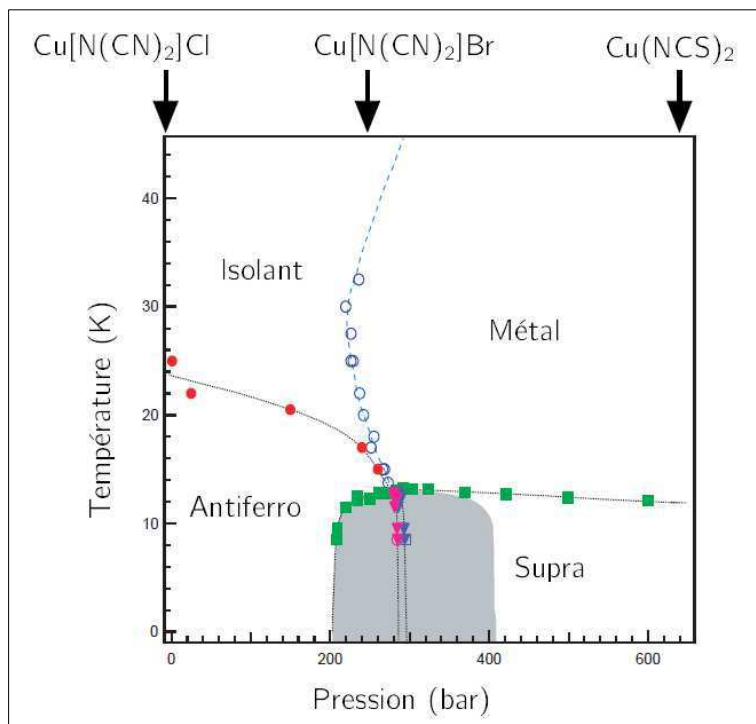


FIGURE 4.16 – Diagramme de phase température-pression de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl établi par des mesures de RMN.

Elle a débuté par l'étude des composés chalcogénures de type AM_4X_8 , avec $A = V, Nb, Ta$ $M = Ga, Ge$ $X = S, Se$ [Abd-Elmeguid, 2004]. La structure de ce type de composés est représentée sur la figure 4.17. Elle fait bien apparaître les clusters de métaux de transition, et elle peut être vue comme un empilement de type NaCl de ces clusters et de tétraèdres centrés sur l'atome A. On peut établir une analogie avec les perovskites, en considérant que ces clusters sont les sites de Hubbard, tandis que l'atome A va contrôler le remplissage électronique, de manière analogue à l'atome de la cavité cubooctaédrique d'une perovskite.

Dans le cas plus spécifique du composé $GaTa_4Se_8$, le gallium est trivalent, si bien qu'il ne subsiste qu'un électron dans l'orbitale moléculaire haute occupée du cluster Ta_4 , et ce composé est isolant : nous sommes donc bien en présence d'un isolant de Mott au demi-remplissage. Des mesures de transport, puis par la suite de conductivité optique sous pression³ ont montré que ce composé franchissait bien la transition sous pression, mais avec de plus, l'apparition d'une supraconductivité non percolante à basse tempéra-

3. Et nous dirons quelques mots sur les signatures de la Transition Métal-Isolant dans la conductivité optique dans le cadre de la Théorie du Champ Moyen Dynamique au Chapitre 8

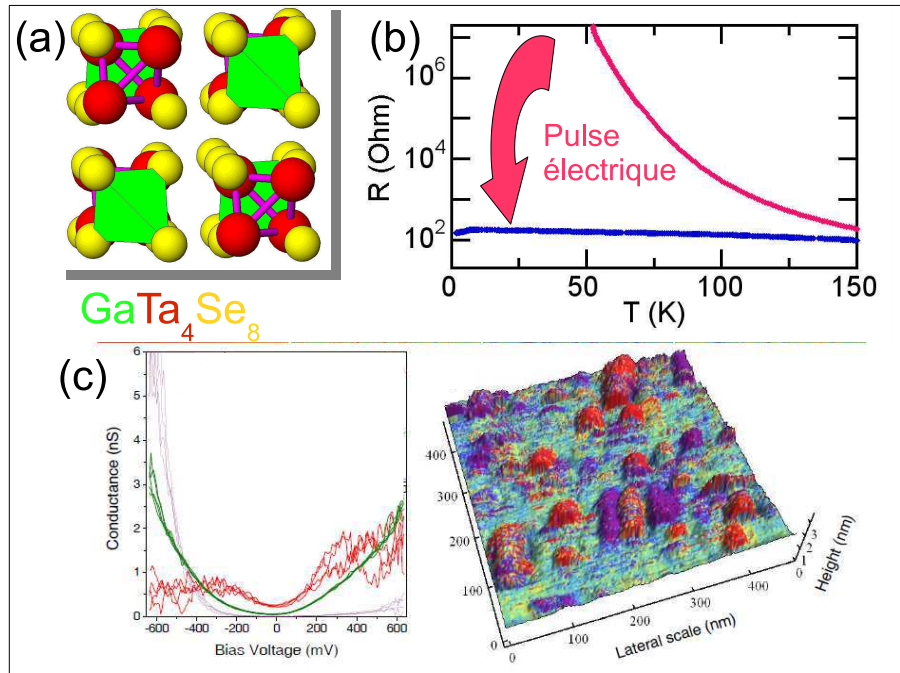


FIGURE 4.17 – Différents aspects de la Transition Métal-Isolant induite par le champ électrique dans GaTa_4Se_8 . (a) Structure cristalline de GaTa_4Se_8 : jaune : atomes de sélénium, vert : tétraèdres centrés sur le gallium, rouge, atomes de tantale, violet : liaisons Ta-Ta. (b) : Mise en évidence de la transition par des mesures de transport : courbe bleue : mesure de résistivité en fonction de la température dans l'état natif. courbe rouge : mesure de résistivité après application d'un pulse électrique (Valeur). (c) : Mise en évidence de la transition par des mesures de microscopie/spectroscopie tunnel conduites sur des échantillons transités : courbes dI/dV montrant trois types de spectres, qualifiés de 'métalliques' (rouge), 'isolants' (vert) et 'super-isolants' (violets), la carte correspondante est une carte topographique dont le canal couleur correspond à la conductance à tension nulle. Elle est inhomogène, tandis que des cartes obtenues sur des cristaux natifs sont parfaitement homogènes. [Dubost, 2009], [Dubost, 2012]

ture ($T_C=7\text{K}$) [Abd-Elmeguid, 2004].

La nouveauté vient du fait que ce composé franchit aussi la transition sous l'effet d'un champ électrique [Vaju et al., 2008 a] [Cario et al., 2010]. Ceci est illustré sur la figure 4.17. Les mesures de transport (4.17 (b)) montrent que le cristal natif présente un comportement isolant, avec une résistivité élevée et décroissante avec la température. Après l'application d'un 'pulse électrique', dont on a montré que le paramètre pertinent était bien le champ électrique (avec des champs relativement faibles, de l'ordre de 10^4V.cm) en non le courant, le cristal transite dans un état de basse résistance. On peut modéliser les mesures de transport par deux résistances en parallèle, l'une correspondant à un métal granulaire, disséminé dans une matrice isolante. Cette modélisation phénoménologique a ensuite reçu une confirmation par des mesures de Microscopie/Spectroscopie Tunnel. La figure (4.17) présente une carte de conductance acquise sur une surface clivée d'un cristal dans l'état de basse résistance de GaTa_4Se_8 . Alors que des cartes similaires acquises sur des cristaux non transités sont parfaitement homogènes, cette carte est clairement inhomogène, avec des zones dont le spectre correspond à celui d'un mauvais métal. Ceci confirme donc l'image inférée d'après les mesures macroscopiques.

Ces composés montrent d'ailleurs une Transition Métal-Isolant induite par la substitution sur le site A, c'est à dire par le dopage. Les mesures, aussi bien de transport que de Spectroscopie Tunnel sur ces composés substitués tendent d'ailleurs plus à rapprocher cette transition induite par le champ électrique d'une transition pilotée par le rapport t/U plutôt qu'une transition pilotée par le dopage.

Cette famille de composés ou l'organique a été transposé aux minéral, entraînant la diminution de la répulsion coulombienne sur site ainsi que des degrés de liberté supplémentaires du fait de l'extension spatiale du cluster amène donc à deux commentaires :

Un nouveau moyen de *contrôler* la Transition Métal-Isolant, par des champs électriques relativement faibles, ce qui eu été difficile dans le cas d'isolants de Mott 'forts' à grand gap. Outre les applications potentielles de ce basculement d'état de résistance, par exemple pour des dispositifs types mémoires, la transition semble pouvoir être induite à une échelle *locale*, par exemple en utilisant le champ électrique d'une pointe STM. Les résultats préliminaires amènent d'ailleurs à se représenter l'état transité comme une alternance de zones non modifiés, comprimées (métalliques) et étirées (très isolantes). Ainsi, la connaissance des ressorts de la Transition Métal-Isolant induite par la largeur de bande sur le matériau *volumique*, en particulier le rôle clé de la pression hydrostatique, nous permet un contrôle plus fin, éventuellement à l'échelle nanométrique.

Le fait de disposer d'un cluster moléculaire fournit un exemple intéressant ou le rapport t/U n'est plus contrôlé par t , mais par la répulsion sur le cluster,

qui peut être contrôlée par la substitution du sélénium par le tellure [Guiot et al., 2011]. Enfin, bien d'autres substitutions entraînent l'émergence d'autres propriétés, comme un métal corrélé dans le composé au titane [Vaju et al., 2008 b] ou un demi-métal avec comme conséquence la magnétorésistance [Dorolti et al., 2010]...

Ainsi, le point-clé à retenir de cette classe de matériaux, en regard des matériaux plus simples, est que leur complexité est synonyme de contrôlabilité.

4.2 Transition Métal-Isolant contrôlée par le dopage.

4.2.1 Du jeu dans le matériau.

Nous venons d'explorer dans un certain détail comment la Transition Métal-Isolant pouvait être franchie en jouant sur le rapport t/U . Il est donc temps d'explorer l'autre paramètre de l'hamiltonien de Hubbard, le remplissage ou potentiel chimique, que nous avons noté μ dans le chapitre précédent. Nous avons déjà l'idée que, en libérant des sites, nous allons pouvoir induire une métallicité : autoriser le mouvement des porteurs, dans le cas le plus simple, des électrons. Néanmoins, il faut aussi remarquer que cette libération des sites peut impliquer des degrés de liberté plus étendus, l'idée de faire bouger des objets 'composites'. Ainsi, si nous allons discuter de cette transition sur des isolants de Mott 'prototypiques' avec deux exemples de perovskites cubiques, il est intéressant de mentionner deux exemples, dérivant eux aussi des perovskites, où la liberté des porteurs induite par le dopage entraîne l'émergence de nouvelles propriétés : les manganites et les cuprates.

Les manganites sont connues pour leur magnétorésistance colossale, c'est à dire la modification de leur résistance sous l'effet d'un champ magnétique [Van Santen, Jonker, 1950], [Searle, Wang, 1970], [Okuda et al., 1999], [Salamon, Jaime, 2001]. Leur composition générale est du type $(\text{REE}_{1-x}\text{AE}_x)\text{MnO}_3$ où REE est une terre rare trivalent et AE est un alcalino-terreux divalent, si bien que dans le pôle pur REEMnO_3 le manganèse est au degré d'oxydation +III, donc d^4 et que dans le pôle pur AEMnO_3 , le manganèse est cette fois-ci au degré d'oxydation +IV, donc d^3 . La figure 4.18(a) présente le diagramme de phase de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Les deux pôles purs sont respectivement un isolant antiferromagnétique et un isolant à spin cantés. On note surtout pour des compositions intermédiaires l'apparition d'un métal ferromagnétique, avec en particulier, pour x voisin de 0.1, une frontière entre cet isolant antiferromagnétique et le métal ferromagnétique. Ainsi, l'application d'un champ magnétique va favoriser l'état ferromagnétique, donc induire la métallicité. Ceci est illustré par les mesures de magnétorésistance sur

$\text{La}_{2/3}(\text{Pb,Ca})_{1/3}\text{MnO}_3$ de la figure 4.18(b). Le mécanisme proposé, raffiné depuis, se base sur le concept de *double échange* [Zener, 1951],[de Gennes, 1960] [Anderson, Hasegawa, 1955]. Il est symbolisé sur la figure 4.18(c). Un électron provenant du site Mn^{3+} va sauter sur l'oxygène, avec le saut simultané d'un électron de l'oxygène sur le site Mn^{4+} . Il n'est donc permis que dans le cas d'un mélange $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Du fait des règles de Hund, ce saut ne sera autorisé que dans le cas où le spin de l'électron est aligné ferromagnétiquement avec les électrons de la couche t_{2g} de l'ion Mn^{4+} . Nous précisons ici le rôle du champ magnétique, qui va favoriser cette alignement ferromagnétique. Ce mécanisme a été raffiné depuis, en particulier en tenant compte des polarons Jahn-Teller, c'est à dire la levée de dégénérescence orbitale et les déformations du réseau concomitantes au mouvement de l'électron⁴ [Millis *et al.*, 1995,1996].

Discuter des cuprates serait sans fin ! Nous aurons l'occasion de revenir néanmoins à l'un de leur points saillants au chapitre 9. Leur diagramme de phase température-dopage générique est néanmoins présenté Figure 4.19. On remarque donc que des états 'conducteurs', qu'ils soient supraconducteurs, liquide de Fermi, ou 'pseudogap', avec une depletion d'états au voisinage du niveau de Fermi et une résistivité linéaire en température émergent par le dopage d'un isolant de Mott *bidimensionnel*, les plans CuO_2 . Il est d'ailleurs significatif de remarquer que l'une des premières pistes évoqués pour leur supraconductivité était le 'Résonating Valence Bond' [Anderson, 1987] dans lequel, du fait du dopage, le mouvement de paires singulet de spin était permis, tandis qu'elles étaient gelés dans le cas de l'isolant non dopé.

Sur ces deux exemples, il apparait que le 'dégel' des porteurs par le dopage fait apparaître nombre de propriétés, auxquelles vont se coupler potentiellement un grand nombre de degrés de liberté du matériau. Pour appréhender clairement le problème, il est nécessaire de considérer les cas simples, nos titanates. Mais même cette connaissance des cas simples va nous donner des idées pour un contrôle et un design rationnel du matériau et de ses propriétés : les heterostructures d'oxydes.

4.2.2 L'exemple des titanates.

Considérons le composé $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ et les deux compositions extrêmes : $x=0$ (YTiO_3) et $x=1$ (CaTiO_3). Dans le premier cas, le titane est en configuration d^1 , tandis que dans le second cas, le titane est en configuration d^0 et l'on a donc un isolant de bande. Les mesures de transport montrent clairement que la résistivité décroît en fonction de la température dans le cas de YTiO_3 . On est donc bien dans le cas d'un isolant de Mott. La substitution

4. Il est d'ailleurs très amusant de remarquer que c'est la piste 'polarons Jahn-Teller' mais sur les atomes de cuivre qui a motivé l'étude des cuprates !

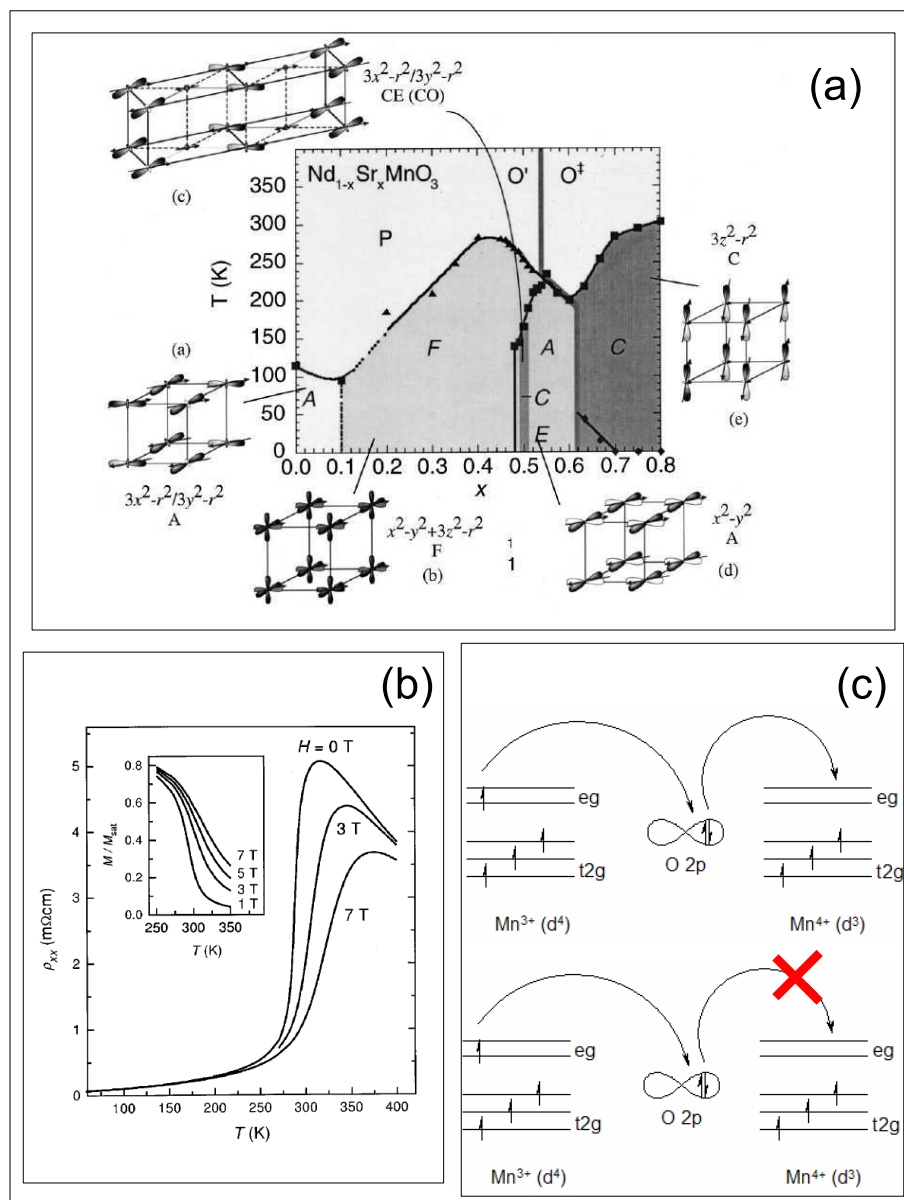


FIGURE 4.18 – Quelques aspects de la physique des manganites (a) Digramme de phase et structure orbitale de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Okuda *et al.*, 1999] (b) Mesures de magnétorésistance dans $\text{La}_{2/3}(\text{Pb,Ca})_{1/3}\text{MnO}_3$ [Chun *et al.*, 2000] (c) Illustration du mécanisme de double échange

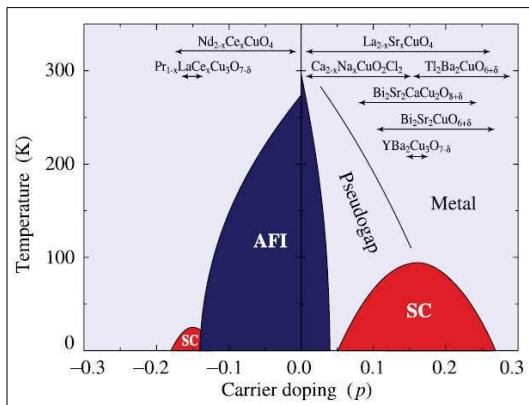


FIGURE 4.19 – Diagramme de phase générique température-dopage des cuprates, ainsi que des différents matériaux permettant de l’explorer.

de l’yttrium trivalent par le calcium divalent va donc introduire des trous dans les bandes dérivant des orbitales d du titane. Au fur et à mesure que la concentration en calcium augmente, l’on observe une transition Métal-Isolant induite par le dopage.

Nous pouvons encore donner une illustration de la Transition Métal-Isolant

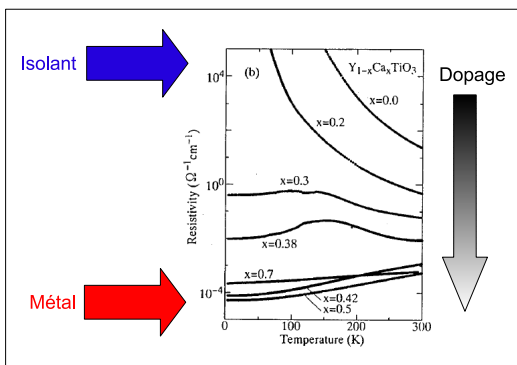


FIGURE 4.20 – Mesures de résistivité en fonction de la température dans $Y_{1-x}C_xaTiO_3$ pour différents dopages en trou. Le composé non dopé est isolant, tandis qu’à fort dopage, le composé est métallique.

induite par dopage dans un autre titanate $La_{1-x}Sr_xTiO_3$. La encore $LaTiO_3$ est un isolant de Mott avec le titane en configuration d^1 et $SrTiO_3$ est un isolant de bande avec le titane en configuration d^0 . La figure 4.21 présente des mesures de résistivité en fonction de la température pour différents dopages en strontium, c’est à dire différentes concentrations en trous sur les bandes issues des niveaux d du titane. L’on observe une résistivité linéaire et T^2 , signature d’un état liquide de Fermi. Mais le fait le plus significatif est la diminution du coefficient lorsque le dopage augmente. Ceci peut être com-

pris selon les considérations présentées dans le chapitre 2. En effet, lorsque la concentration en trous augmente, les particules interagissantes sont dilués, les collisions moins fréquentes, d'où une plus grande durée de vie des quasi-particules, à laquelle est directement relié la résistivité. Dans ces deux cas,

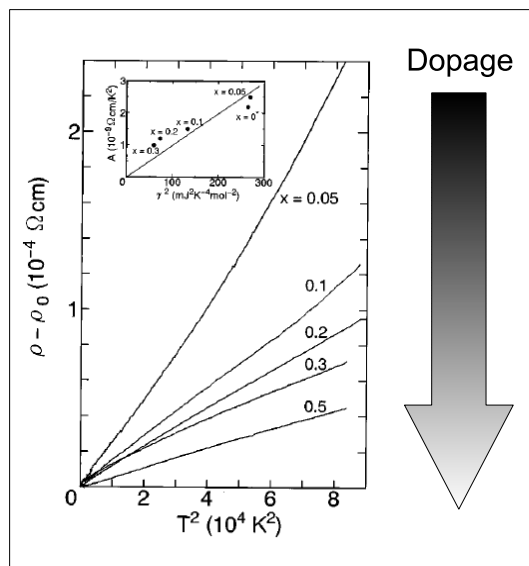


FIGURE 4.21 – Mesures de résistivité sur $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différents dopages en strontium. Le comportement linéaire en T^2 est un signature d'un état liquide de Fermi. Le coefficient diminue lorsque le dopage augmente, signe de l'affaiblissement des corrélations

la Transition Métal-Isolant induite par le dopage était contrôlé par la chimie du matériau, de façon 'globale', dans le sens 'volumique' et 'définitive', il n'était pas possible d'y jouer dessus de façon 'réversible'. Or, comme nous allons le discuter en détail dans le chapitre suivant, il est possible d'établir des analogies entre l'isolant de Mott et un semiconducteur...

4.2.3 Les heterostructures d'oxydes

La connaissance de cette analogie isolant de Mott/Semiconducteurs nous est déjà suffisante. A l'interface entre deux semiconducteurs, typiquement des interfaces GaAs/GaAlAs, du fait de la différence des gaps, se développe un gaz d'électrons bidimensionnel. L'idée est simple, mais sa mise en pratique est resté longtemps délicate, en particulier les aspects techniques et expérimentaux de l'élaboration de telles nanostructures. En effet, pour voir apparaître les effets physiques pertinents, comme l'Effet Hall Quantique Entier et Fractionnaire, il faut que la mobilité soit grande et donc l'interface particulièrement propre. Ceci a été possible par exemple par le développement de l'épitaxie par jets moléculaires.

Il est donc tentant de transposer ce concept aux oxydes. Mais la difficulté de contrôler l'interface est poussée un cran plus loin puisque l'on passe d'un binaire (GaAs) à un ternaire (une perovskite), et que le contrôle de la stœchiométrie en oxygène lors de la croissance est crucial. Ce n'est donc pas une mince affaire, mais l'on a pu réaliser des interfaces atomiquement nettes entre, par exemple, LaAlO_3 et SrTiO_3 (Figure 4.22(c)), deux isolants de bande mais au gaps différents, nous avons un gaz d'électron bidimensionnel au voisinage de l'interface dans SrTiO_3 (Figure 4.22(b)) [Caviglia et al., 2008]. Ce faisant, nous avons partiellement rempli les orbitales d du titane et avons réalisé un isolant de Mott dopé bidimensionnel. Par analogie avec les cuprates, il ne sera pas étonnant d'y observer une supraconductivité (Figure 4.22(c)) ! Il est donc possible, dans une géométrie inspiré du MOSFET, de contrôler la densité des porteurs par une tension de grille et donc la transition métal-isolant par un dopage 'électrostatique', ou bien de l'induire localement par des méthodes de champ proche [Cen et al., 2008]. Enfin, ces interfaces d'oxydes ne s'arrêtent pas à $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ mais incluent aussi d'autres perovskites comme les nickelates [Son *et al.*, 2011] [Scherwitzl et al., 2011] et les manganites [Bhattacharya *et al.*, 2008].

Ces hétérostructures d'oxydes sont un sujet en plein développement et nous en avons discuté ici la physique 'à l'ordre zéro' : elle en fait bien plus complexe du fait des degrés de liberté mis en jeu, comme les degrés de liberté orbitaux. Il existe d'ailleurs une intéressante mini-revue sur le sujet [Hwang *et al.*, 2012]...

4.3 Au delà du 'simple' modèle de Hubbard : les effets multiorbitaux

La solution du 'simple' modèle de Hubbard est déjà un problème en soi, mais les idées intuitives nous ont permis de nous faire une image du comportement d'une grande variété de matériaux. Que va t'il advenir lorsque l'on va considérer des paramètres supplémentaires afin de mieux décrire les matériaux réels ? On pourrait trouver bien des déviations, et bien des paramètres physiques à intégrer ! Ce que nous allons appréhender ici consiste à lever l'approximation du modèle de Hubbard à *une bande*, c'est à dire lorsque plusieurs orbitales sont impliqués sur le site de Hubbard, et comment elles vont éventuellement 'communiquer' entre elles et quelles en seront les conséquences physiques. Ceci fera apparaître l'importance du couplage de Hund, bien connu en chimie moléculaire, mais dont la prise en compte dans la physique de la matière condensée est relativement récente...

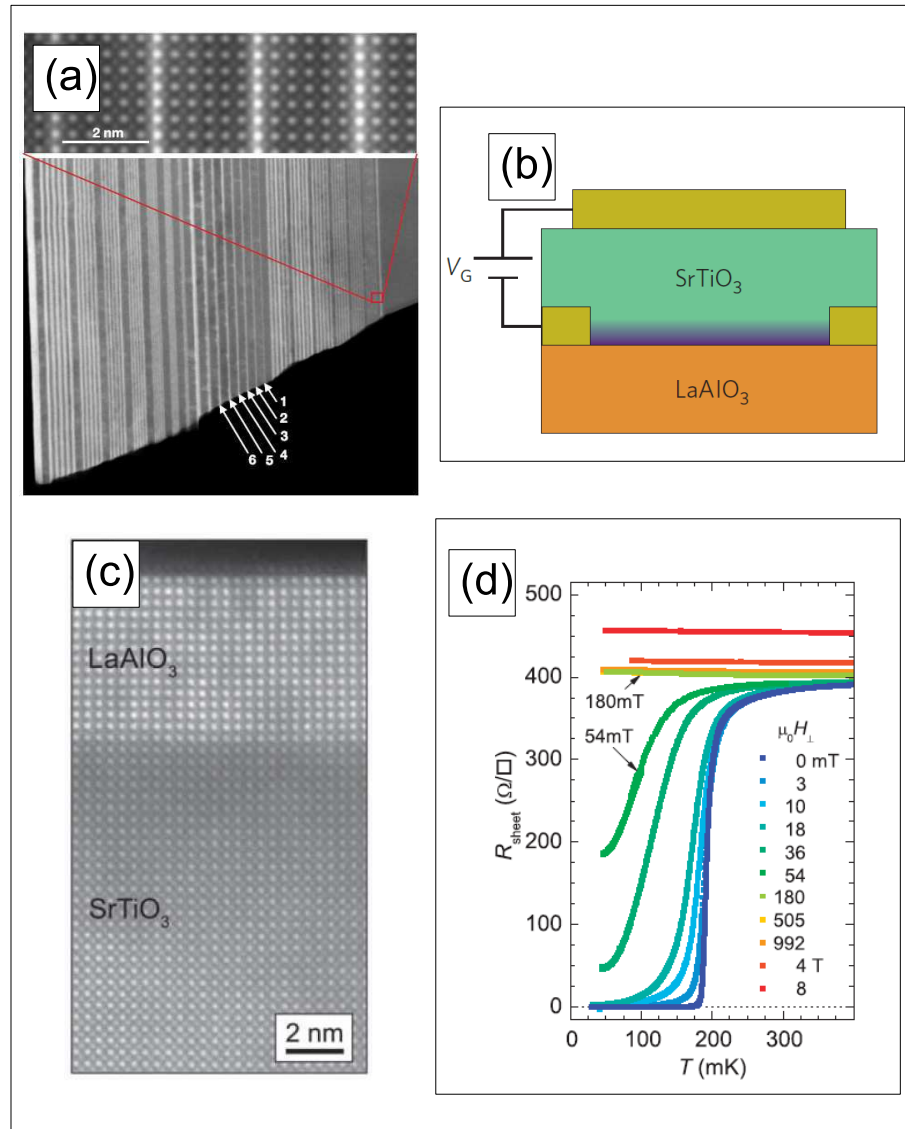


FIGURE 4.22 – Quelques aspects des interfaces d’oxydes (a) superréseau $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ vue en Microscopie Electronique à Transmission [Ohtomo *et al.*, 2002](b)Apparition d’un gaz d’électrons bidimensionnel (dopage local) dans SrTiO_2 au voisinage d’une interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ [Hwang *et al.*, 2012](c) Interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ vue en Microscopie Électronique à Transmission [Reyren *et al.*, 2007](d)Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques montrant la transition supraconductrice du gaz d’électrons à l’interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ [Reyren *et al.*, 2007]

4.3.1 Transition de Mott sélective en orbitales

Considérons déjà ce qui va survenir dans le cas à deux bandes, notant m l'indice d'orbitale. Chacune des bandes sera caractérisé par sa propre amplitude de saut t_m . On considèrera seulement le cas au demi-remplissage, si bien que l'on peut ommètre le terme de potentiel chimique. L'hamiltonien cinétique s'écrit donc :

$$H = -t \sum_{m=1,2} t_m \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} d_{im\sigma}^\dagger d_{jm\sigma} + H.C. \quad (4.6)$$

Étudions maintenant le terme d'interaction, deux électrons dans la même orbitale éprouvent une répulsion coulombienne *intraorbitale* U , et deux électrons dans deux orbitales différentes éprouvent une répulsion *interorbitale* U' . Apparaît alors le couplage de Hund, J , l'effet de l'échange intra-atomique. Son effet est encore plus fort dans le cas à trois orbitales que nous considèrerons plus bas. Ainsi, dans notre cas à deux orbitales, le terme d'interaction s'écrit donc :

$$\begin{aligned} & \sum_{im} \tilde{n}_{im\uparrow} \tilde{n}_{im\downarrow} + U' \sum_{i\sigma} \tilde{n}_{i1\sigma} \tilde{n}_{i2-\sigma} + (U' - J) \sum_{i\sigma} \tilde{n}_{i1\sigma} \tilde{n}_{i2\sigma} \\ & - J \sum_i (d_{i1\uparrow}^\dagger d_{i1\downarrow}^\dagger d_{i2\downarrow}^\dagger d_{i2\uparrow} + d_{i1\downarrow}^\dagger d_{i1\uparrow}^\dagger d_{i2\uparrow}^\dagger d_{i2\downarrow}) - J \sum_i (d_{i1\uparrow}^\dagger d_{i1\downarrow}^\dagger d_{i2\uparrow} d_{i2\downarrow} + d_{i2\uparrow}^\dagger d_{i2\downarrow}^\dagger d_{i1\uparrow} d_{i1\downarrow}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

avec $\tilde{n}_{im\sigma} \equiv n_{im\sigma} - 1/2$, traduction du demi-remplissage, et $U' = U - 2J$. Ainsi, le premier terme correspond à la répulsion intraorbitale, les deuxièmes et troisièmes termes sont les termes de répulsion interorbitale, d'abord pour des électrons de spin opposés, et pour des électrons de spin antiparallèles, notant la déjà l'effet du couplage de Hund. Enfin, le quatrième terme correspond à la tendance à l'alignement des spins dans les deux orbitales sous l'effet du couplage de Hund, et enfin le dernier terme correspond à un saut d'une paire d'électrons entre les orbitales.

Il reste maintenant à trouver une modélisation simple et souple pour pouvoir analyser ce modèle. Une des premières propositions a été les *spins esclaves* [de Medici *et al.* 2005] [de Medici 2006]. Ce concept de particules esclaves sera décrit plus en détail dans le chapitre 7, mais donnons en ici quelques éléments. L'idée-clé est de représenter l'état d'occupation d'une spin-orbitale par un spin quantique S^z pouvant prendre les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$. Ainsi $S^z = +1/2$ la spin-orbitale est occupée, $S^z = -1/2$ est vide. On peut alors réécrire les opérateurs électroniques comme, pour l'opérateur de création : $d^\dagger \rightarrow 2S^x f^\dagger$, f^\dagger étant un fermion de contrainte, assurant la préservation de l'espace de Hilbert physique à travers la relation $f^\dagger f = S^z + 1/2$. On procède ensuite à un découplage de type Champ Moyen entre les pseudofermions f et le spin esclave, pour aboutir à une relation

d'autocohérence et l'expression du résidu de quasi-particule Z en fonction de la valeur moyenne de l'opérateur S^x . Ainsi, dans ce cadre, la Transition Métal-Isolant sera marqué par une annulation du résidu. La figure 4.23 pré-

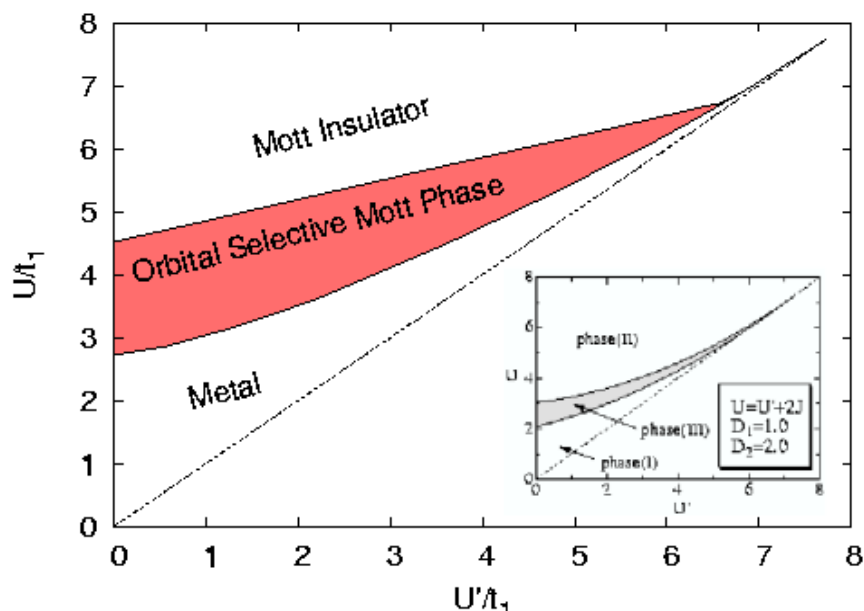


FIGURE 4.23 – Diagramme de phase d'un modèle de Hubbard à deux bandes, chacune présentant une répulsion coulombienne U et U' , obtenue par application des spins esclaves en champ moyen. Ce diagramme fait apparaître trois régions : une phase isolant de Mott, une phase métallique, et enfin une phase de transition sélective en orbitale (OSMT) où l'une des bandes présente un caractère métallique et l'autre un caractère isolant. [de Medici *et al.* 2005] [de Medici 2006]

sente le diagramme de phase en fonction de U/t_1 et U'/t_2 , pour $t_1/t_2=2$. Il fait apparaître trois régions : une région métallique, dans laquelle, pour les deux bandes, le résidu est fini. Cette région se prolonge à de fortes valeurs de U' , indication que le couplage de Hund va abaisser la répulsion coulombienne effective. La région isolant de Mott correspond elle au cas où le résidu est nul pour les deux bandes. Enfin, la région intermédiaire est la région de transition de Mott sélective en orbitale, où le résidu est nul pour l'une des bandes et fini pour l'autre.

Tournons nous maintenant vers les matériaux, et recherchons des candidats pour une transition de Mott sélective en orbitales. Nous pouvons être guidé par cette idée, de rechercher la coexistence d'électrons itinérants, donc des témoignages d'une métallicité, et de l'autre, des électrons localisés, dont les signatures pourraient être la présence de moments locaux. Un des can-

didats sérieux pour une transition de Mott sélective en orbitales nous est fourni par la solution solide $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$.

L'étude de cette série de composés a débuté par la mise en évidence de la supraconductivité dans le pôle pur Sr_2RuO_4 , guidé par l'analogie structurale avec les premiers cuprates $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ [Maeno *et al.*, 1994][MacKenzie, Maeno, 2003] [Lichtenberg, 2002]. En effet, tout deux sont la phase de Ruddelsen-Popper à $n=1$, et ce composé a été le premier composé de type perovskite supraconducteur ne contenant pas de cuivre. De plus, son étude a été facilitée par la possibilité de fabriquer d'imposants mono-cristaux, en faisant un système modèle. Enfin, la motivation des études sur Sr_2RuO_4 a été la mise en évidence d'une supraconductivité de type p -wave, par opposition au conventionnel s -wave des supraconducteurs BCS conventionnels, et d -wave des cuprates. De fortes différences existent aussi face aux cuprates : dans Sr_2RuO_4 , la supraconductivité n'existe que pour le pôle pur, tandis qu'elle émerge par le dopage dans les cuprates, et enfin, l'état normal est un liquide de Fermi fortement renormalisé, tandis qu'il reste pathologique pour les cuprates, comme en témoigne la résistivité linéaire en température.

Dans $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, la substitution du strontium par le calcium étant isovalente, le ruthénium est au degré d'oxydation +IV, donc $4d^4$, donc 4 électrons dans les orbitales t_{2g} . Trois bandes dérivent de ces orbitales : deux bandes dérivant des orbitales d_{xz} et d_{yz} , donnant lieu à de forts recouvrements selon x et y et une bande dérivant des orbitales d_{xy} avec d'importants recouvrements dans le plan ab , au fort caractère bidimensionnel.

Venons en maintenant au diagramme de phase de $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ (Figure 4.24). Pour $x=2$, on retrouve la phase supraconductrice. Pour $0,5 < x < 2$, s'étend une zone métallique paramagnétique (P-M), pour $0,2 < x < 0,5$, appelée région II. On rencontre une zone métallique mais avec la présence de moments locaux (M-M), enfin la région I, pour $0 < x < 0,2$, une région isolante antiferromagnétique, isolante de Mott.

Il faut maintenant insister sur le fait que la substitution $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ a seulement un effet stérique, et ne modifie pas le remplissage électronique des bandes issues des orbitales du ruthénium. On remarque surtout que cette substitution donne tendance à la localisation. Pourtant, l'ion calcium est plus petit que l'ion strontium, mais nous sommes dans un cas voisin des nickelates, à savoir que la substitution par un ion plus petit va introduire des distorsions dans la structure par rapport à la structure idéale ou les recouvrements entre orbitales et donc le caractère itinérant sont maximaux. Effectivement, au fur et à mesure que la concentration en calcium augmente, le plan RuO_2 est déformé et dévie de sa structure idéale, par d'abord une rotation des octaèdres autour de l'axe c , faisant varier les angles Ru-O-Ru de leur valeur idéale de 180° , puis par leur inclinaison et leur aplatissement. Ayant en tête ces modifications structurales, nous allons pouvoir y lier la

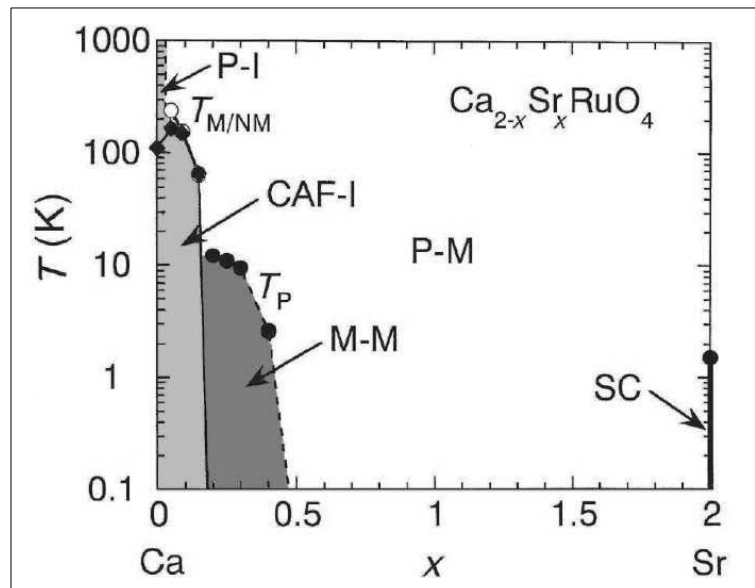


FIGURE 4.24 – Diagramme de phase température-composition de $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [Nakatsuji, Maeno, 2000].

modification des propriétés électroniques. En effet, cette déformation du réseau induite par la substitution $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ va entraîner une réduction de la largeur des trois bandes, mais l'effet en sera plus marqué pour les bandes dérivant des orbitales d_{yz} et d_{xz} , conduisant à leur localisation, comme en témoignera le magnétisme localisé et la présence de moments locaux, tandis que la bande issue des orbitales d_{xy} restera elle métallique.

4.3.2 Rôle du couplage de Hund : l'effet 'Janus'

Le cas à deux orbitales nous a déjà permis de cerner une première complication intrinsèque au cas multi-orbital, le couplage de Hund, dont nous allons approfondir les conséquences physiques sur la Transition Métal-Isolant. Sa pleine prise en compte est récente, malgré des prémisses dans les années 60 et le fait que dans le cadre de la chimie moléculaire, il est enseignée dès le Premier Cycle⁵. Revenons donc à la physique atomique, et considérons dans un atome isolé n électrons à placer dans $m=2l+1$ orbitales dégénérées. Les règles de Hund sont :

Tout d'abord, maximaliser le spin total S .

5. A l'écriture de ces lignes, j'ai une réminiscence d'un collègue de classes préparatoires qui avait le jeu de mot facile 'comme je dis aux Spé, les règles de Hund, elles ne sont pas faites pour les chiens'. Il m'a fallu attendre néanmoins près d'une dizaine d'années et les cours au Collège de France d'Antoine Georges pour pouvoir les relier à l'intégrale d'échange!

Pour une valeur du spin total S donné, maximaliser le moment orbital L.
 Pour une valeur de S et L donné, considérer le moment cinétique total J, et
 minimiser $J=|L-S|$ si $n < m$, et maximaliser $J=L+S$ si $n > m$

Nous pouvons rationaliser ces règles assez empiriques dans un hamiltonien, l'hamiltonien de Kanamori, un extension de notre hamiltonien à deux orbitales, qui pour une couche t_{2g} s'écrit :

$$H_{int} = U \sum_m n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} + \sum_{m < n\sigma} [(U - 2J)n_{m\sigma} n_{n\sigma} + (U - 3J)n_{m\sigma} n_{n\sigma}]$$

$-J \sum_{m < n} [d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow} d_{n\uparrow}^\dagger d_{n\downarrow} + d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow}^\dagger d_{n\uparrow} d_{n\downarrow} + hc]$
 (4.8) Faisant ainsi apparaitre l'intensité du couplage de Hund entre deux orbitales $\Phi_m(r)$ et $\Phi_{m'}(r)$ sous la forme de l'intégrale d'échange J.

$$J = \int dr dr' \frac{\Phi_m(r)\Phi_{m'}(r)\Phi_m(r')\Phi_{m'}(r')}{|r - r'|} \quad (4.9)$$

Nous pouvons alors en saisir l'origine microscopique en considérant le cas de deux électrons. La fonction d'onde d'un électron s'écrit comme un produit d'une partie orbitale et d'une composante de spin. La fonction d'onde des deux électrons sera un déterminant de Slater construit sur les deux spin-orbitales. Le principe de Pauli règne! Ainsi, si l'on force les spins à être parallèle, la fonction d'onde orbitale des deux électrons, spatiale, devra être antisymétrique, ce qui va donc abaisser la répulsion coulombienne entre ces deux électrons.

La question est donc de savoir quelle sera son influence sur la Transition Métal-Isolant? La figure (4.25) présente, pour un système à 3 orbitales, l'influence du couplage de Hund en fonction du remplissage électronique $n=1..3$ de ces orbitales. Plus précisément, pour chaque cadre est présenté pour différentes valeurs de la constante d'échange de Hund J, le résidu de quasi-particules Z en fonction de U. Le résidu, cette discontinuité du nombre d'occupation au passage de la surface de Fermi, rappelons le, vaut 1 dans le cas non-interagissant, et, comme nous allons le discuter en détail au chapitre 6, s'annule à la Transition. Cette quantité peut donc être un bon critère de métallicité. Il apparait ainsi que l'influence du couplage de Hund n'est pas uniforme selon le remplissage des orbitales. En effet, dans le cas à un électron, le branchement du couplage de Hund repousse l'annulation du résidu, c'est à dire la transition. L'effet est opposé dans le cas à trois électrons, ou le couplage de Hund diminue la valeur critique de U/D. Enfin, le cas le plus conflictuel est le cas à deux électrons, ou le résidu subit une diminution rapide pour les petites valeurs de U/D, mais son annulation est repoussé aux grandes valeurs de U/D. Nous pouvons, intuitivement, lier ces résultats sur

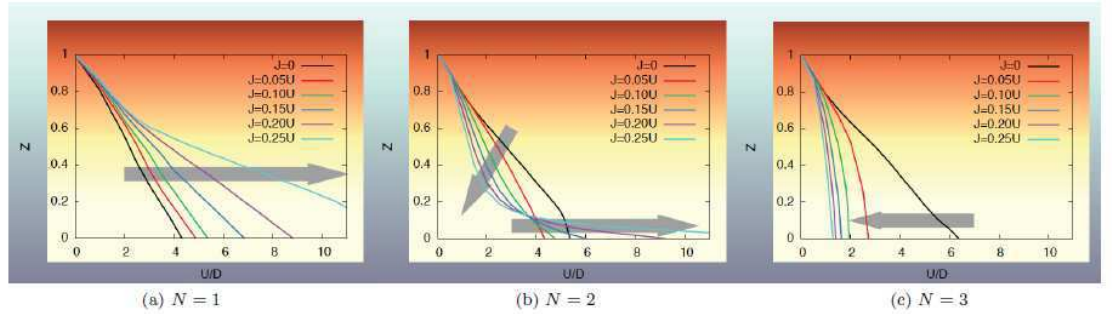


FIGURE 4.25 – Illustration de l’influence du couplage de Hund sur la Transition Métal-Isolant, considérant le cas de trois orbitales pouvant être occupés par 1 à 3 électrons. Chacune de ces figures, obtenue en résolvant le problème d’impureté à trois orbitales par la Théorie du Champ Moyen Dynamique, présente l’évolution du résidu de quasi-particules en fonction de la répulsion sur site, pour différentes valeurs du couplage de Hund. les flèches grises présentent l’évolution lorsque J croit. (a) cas à un électron : le couplage de Hund repousse la transition aux grandes valeurs de U/t . (b) cas à deux électrons : le couplage de Hund entraîne une diminution rapide du résidu, mais repousse la transition. (c) cas à trois électrons : le couplage de Hund entraîne une diminution rapide du résidu et rapproche la transition [de’ Medici et al. 2011b].

la transition Métal-Isolant et les règles de Hund que nous avons rappelés, et leur origine physique, en terme d’échange intra-atomique [de’ Medici et al. 2011b]. Considérons successivement les trois cas, un, trois, puis deux électrons dans toujours trois orbitales :

Dans le cas à un électron, la Transition Métal-Isolant est repoussée vers les grandes valeurs de U/D . Imaginons donc qu’un électron saute d’un site à un autre, déjà occupé par un électron. Plus le couplage de Hund, mesuré par J , sera fort, plus ces deux électrons sur ce site auront tendance à aligner leur spin, et donc, du fait du principe de Pauli, la répulsion coulombienne entre eux sera plus faible, ce qui repousse la Transition Métal-Isolant vers les grandes valeurs de U/D .

Dans le cas à trois électrons, plus le couplage de Hund est grand, plus la transition est ramené vers les petites valeurs de U/D . En effet, à fort couplage, en considérant trois électrons sur trois orbitales, ceux si auront leurs spin parallèles, mais surtout, les trois orbitales seront ainsi déjà occupés et si un quatrième électron saute sur ce site, il expérimentera donc la forte répulsion, tandis que sans couplage de Hund, une des orbitales aurait pu être vacante. Le cas à deux électrons est le plus délicat, car il donne bien lieu à ce que l’on a baptisé ‘l’effet Janus’, du nom du dieu romain aux deux visages, car

successivement le branchement du couplage de Hund entraîne une diminution rapide du résidu, de manière assez voisine du cas à deux électrons, mais la Transition Métal-Isolant, est repoussé aux grandes valeurs de U/D . Il est difficile d'en donner comme dans le cas à un et trois électrons une description intuitive, basé sur les règles de Hund. En effet, celles ci sont purement *atomiques*, locales, et cette région de faible résidu, correspondant à un 'mauvais métal' implique de prendre en compte aussi l'aspect 'itinérant'. l'on peut néanmoins se représenter cette région de mauvais métal, selon des concepts sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir par la suite, comme la région d'un effet Kondo autocohérent, les électrons de ce mauvais métal devant écranter ce grand spin.

En revenant vers les matériaux, il apparait surtout que l'influence du couplage de Hund est donc de renforcer l'effet des corrélations dans des matériaux ou, naïvement, on aurait pu penser la répulsion coulombienne plus faible du fait d'une plus grande extension spatiale des orbitales. Il apparait donc pertinent pour des composés de métaux de transition de la série $4d$, parmi lesquels on peut citer à nouveau les ruthénates comme Sr_2RuO_4 [Mravlje *et al.*, 2011] pour comprendre pourquoi la bande la plus large est celle qui est la plus renormalisée par les interactions, ainsi que les récemment caractérisés perovskites à base de technétium SrTcO_3 [Mravlje *et al.*, 2012], présentant une grande température de Néel [Rodriguez *et al.*, 2011]. Enfin, pour une revue complète de cet effet, on pourra consulter : [Georges *et al.*, 2012]. Une autre classe de matériaux, sur lesquels nous allons revenir plus en détail où le couplage de Hund semble pertinent est constitué par les supraconducteurs à base de fer, En effet, le couplage de Hund est un effet multiorbital, et dans le cas de ces composés, trois bandes issues des orbitales d du fer sont impliqués. Voir par exemple : [Haule, Kotliar, (2009)], [Lanata *et al.*, 2012].

4.4 Hamiltonien de Hubbard et matériaux, en conclusion

Notre connaissance élémentaire des différents paramètres de l'hamiltonien de Hubbard : amplitude de saut t , répulsion sur site U et dopage μ , nous a permis d'appréhender et donc de franchir la Transition Métal-Isolant par des voies toutes assez intuitives, comme la pression hydrostatique ou chimique, ou bien encore le dopage. La connaissance des matériaux classiques, dans lesquels ces paramètres étaient contrôlés de façon *globale* en appliquant par exemple la pression hydrostatique sur tout le matériau, ou par la modification de la chimie à l'échelle de l'échantillon, nous a néanmoins permis de comprendre comment modifier ces paramètres de manière contrôlée et *locale*, avec deux exemples : la Transition induite par le champ

électrique dans les isolants de Mott faibles tels que GaTa_4Se_8 , à classer du côté de la Transition contrôlée par la largeur de bande, ou les hétérostructures d'oxydes de type perovskite, ou par analogie avec les semiconducteurs, nous avons pu réaliser un contrôle local du dopage et donc de la Transition. Ainsi, plus nous en connaissons sur la Transition Métal-Isolant, et plus nous pourrions donc agir sur le matériau !

Mais il faut surtout noter que nous avons eu deux regards complémentaires sur le matériau : nous l'avons d'abord, et c'est sous cet angle que nous avons abordé les exemples tels que V_2O_3 et $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ considéré le matériau comme une réalisation expérimentale de notre 'simple' modèle de Hubbard. Mais une fois que ces concepts ont été fermement établis, il est donc possible de questionner le matériau en appréhendant sa complexité réelle, et donc en quoi il diffère de l'idéalisation du modèle de Hubbard à une bande ! Bien des matériaux complexes vont encore nous questionner. Il est maintenant question de formaliser ces idées intuitives avec lesquelles nous avons joué sur la réalité, pour, vers la fin de ce document, avoir le regard préparé !

Chapitre 5

La transition à la Hubbard

5.1 Introduction : une face de la transition.

La transition selon Hubbard, survenant par l'ouverture d'un gap de charge, fut proposé dès les années 60 par J. Hubbard lui même, dans une série d'articles fondateurs, après la proposition de son célèbre hamiltonien [Hubbard, 1963], [Hubbard, 1964],[Hubbard, 1964b], [Hubbard, 1965], [Hubbard, 1966], [Hubbard, 1967]. Ainsi, du fait de son ancienneté, elle a façonné la façon d'appréhender la Transition Métal-Isolant et en a donné une image mentale dans 'l'inconscient collectif'. Néanmoins, cette vision insiste sur le point de vue *atomique*, vision du chimiste, dans l'espace *réel*, pourrait t'on dire! Ainsi, il est utile de la discuter dans un certain détail : préciser cette image de l'isolant de Mott, cerner ses limites car nous sentons que notre problème présente déjà deux visages, et enfin, nous verrons par la suite que des idées clé de la Théorie du Champ Moyen Dynamique sont venues d'une reformulation de certaines des idées de Hubbard¹. Il sera alors instructif, par la suite, de montrer comment les approximations historiques de Hubbard correspondent à des cas limites de la Théorie du Champ Moyen Dynamique.

Pour qui veut se plonger dans la lecture des articles originaux, il faut noter que les outils du problème à N corps n'en étaient qu'à leur débuts, et le problème est traité par le découplage des équations du mouvement des opérateurs, ce qui est d'ailleurs souvent une approximation mal contrôlée. Les calculs sont donc particulièrement fastidieux, si bien que nous présenteront leur réinterprétation. Ceci va nous permettre de rencontrer des concepts et des analogies intéressantes, comme l'hamiltonien de Falicov-Kimball, une version simplifiée de l'hamiltonien de Hubbard, ou une espèce de spin est 'gelée' et l'*Approximation du Potentiel Cohérent*, développé sur les systèmes

1. La Théorie du Champ Moyen Dynamique peut être construite comme une expansion perturbative autour de la limite atomique, ce qui était déjà présent dans [Hubbard, 1966], et ce traitement a été reformulé par [Metzner, 1991]

désordonnées.

5.2 l'approximation de Hubbard I

La première et la plus rustique approximation, celle dite de Hubbard I [Hubbard, 1963], part d'un point de vue purement atomique. Une fois le problème posé sur le réseau, on va considérer la fonction de Green du système en interaction, et *que la self-énergie est purement locale* [Gebhard, 1997]. On va donc utiliser pour la self-énergie du problème sur réseau la self-énergie *atomique*. On peut calculer directement, à partir même de sa définition, la fonction de Green atomique $G_{\sigma}^{atom}(\omega)$, car les états propres de l'atomique, sont connus. La fonction de Green *locale* est donc, en utilisant quatre états propres de l'hamiltonien atomique ($|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$) :

$$G_{\sigma}^{atom}(\omega) = \frac{n_{-\sigma}}{\omega - (U - \mu) + i\eta} + \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \mu + i\eta} = \frac{1}{\omega + \mu - \Sigma_{\sigma}^{atom}(\omega)} \quad (5.1)$$

La self-énergie de ce problème en interaction vaut donc :

$$\Sigma_{\sigma}^{atom}(\omega) = U.n_{-\sigma} + U^2 \frac{n_{-\sigma}(1 - n_{-\sigma})}{\omega + \mu - U(1 - n_{-\sigma})} \quad (5.2)$$

Elle se simplifie donc dans le cas à demi-remplissage : $n_{\sigma} = n_{-\sigma} = 1/2$, et $\mu = U/2$ pour donner :

$$\Sigma_{\sigma}^{atom}(\omega) = \frac{U^2}{4\omega} \quad (5.3)$$

L'approximation consiste donc à utiliser cette self-énergie dans l'expression de la fonction de Green du réseau, donnant pour celle ci :

$$G_{\sigma}(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) + U/2 - \Sigma_{\sigma}^{atom}(\omega)} = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) - \frac{U^2}{4\omega}} \quad (5.4)$$

Ou $\epsilon(k)$ est la relation de dispersion pour le système non-interagissant. Nous pouvons maintenant assister à la formation des fameuses 'bandes de Hubbard', et montrer l'apparition du gap de charge. Une fois les interactions ainsi branchées, la relation de dispersion des 'pseudo-particules', que l'on va noter $E^{\pm}(\mathbf{k})$ s'exprime en fonction de celle du système non-interagissant ϵ_k comme :

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[(\epsilon(k) + U) \pm \sqrt{(\epsilon(k) - U)^2 + 2U^2\epsilon(k)}] \quad (5.5)$$

Il apparait donc qu'elle se divise donc en deux branches : nous tenons là nos bandes de Hubbard ! Afin de mieux préciser cette idée, nous pouvons, après quelques manipulations, réécrire la fonction de Green comme :

$$G_{\sigma}(k, \omega) = \frac{Z_{\sigma}^{+}(\mathbf{k})}{\omega - E_{\sigma}^{+}(k)} + \frac{Z_{\sigma}^{-}(\mathbf{k})}{\omega - E_{\sigma}^{-}(k)} \quad (5.6)$$

avec $Z_{\sigma}^{\pm}(k)$ qui s'exprime donc en fonction de la relation de dispersion des pseudo-particules $E^{\pm}(\mathbf{k})$:

$$Z_{\sigma}^{\pm}(k) = \pm \frac{E_{\sigma}^{\pm}(k) - U/2}{E_{\sigma}^{+}(k) - E_{\sigma}^{-}(k)} \quad (5.7)$$

Ainsi, cette approximation est la première à encoder l'effet des interactions sur site : ceci est illustré sur la figure (5.1), extraite directement de l'article original de Hubbard [Hubbard, 1963]

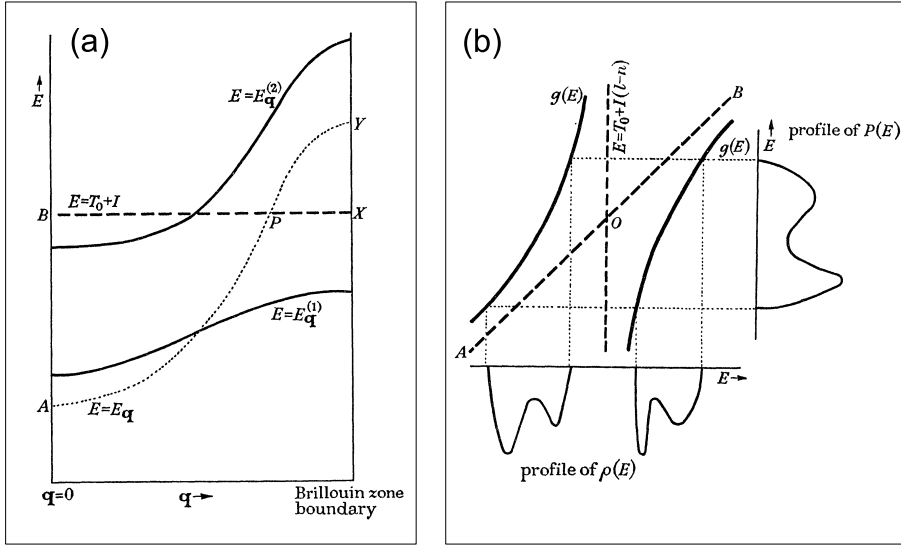


FIGURE 5.1 – Formation des bandes de Hubbard dans l'approximation de Hubbard I : (a) Relation de dispersion du système non-interagissant ($E = E_q$, en pointillé) et du système une fois les interactions branchés ($E = E_q^{(1)}$ et ($E = E_q^{(2)}$ en traits pleins). (b) Projection de la relation de dispersion en la densité d'états montrant l'apparition des bandes de Hubbard $\rho(E)$ à partir de la densité d'états du système non-interagissant ($P(E)$) [Hubbard, 1963].

Même dans une approximation aussi brutale que nous allons peu à peu discuter et dépasser, nous pouvons donner une interprétation physique à ces bandes de Hubbard et au gap de charge qui les sépare, le gap de Mott. En effet, pour cela, revenons aux fondements de l'idée 'atomique', considérons l'atome isolé, puis branchons le couplage entre atomes. Si nous examinons la fonction de Green atomique $G_{\sigma}^{atom}(\omega)$ (Eq 5.1), nous voyons que ses pôles, les énergies d'excitation du système, les deux niveaux atomiques, sont séparés de la répulsion coulombienne U . Cette répulsion est donc le prix à payer pour un électron sautant sur un site déjà occupé ! Branchons ensuite le couplage avec les autres atomes, c'est à dire le terme de saut, t , dans l'hamiltonien de Hubbard, dont la transformée de Fourier constitue la relation de dispersion $\epsilon(k)$. D'une largeur finie, celui ci élargit donc ces niveaux atomiques discrets.

Voici donc le sens physique à retenir des bandes de Hubbard : des niveaux atomiques élargis par l'hybridation !

5.2.1 Ses limites

Considérer cette approximation rustique et historique nous a déjà permis d'intuire la physique d'une partie de la Transition Métal-Isolant ! Son principal défaut est de ne pas faire apparaître de Transition Métal-Isolant ! Si l'on calcule l'énergie d'une excitation nécessaire pour promouvoir un électron de la bande de Hubbard inférieure vers la bande de Hubbard supérieure, la mesure du gap de Mott, l'on observe que le gap s'ouvre pour une valeur infinitésimale de U . De ce fait, cette limite atomique *surestime* l'effet de la répulsion coulombienne sur site U . Cette limite sera partiellement levée par l'approximation de Hubbard III.

Néanmoins, en plus de donner une première image intuitive de la physique, elle reste instructive, car nous avons vu que dans ce cas, une bande et au demi-remplissage, ou en d'autres termes de la symétrie particule-trou, self-énergie est exacte et s'arrête à l'ordre 2. Existerait t'il alors un traitement perturbatif du problème qui aurait le bon gout de converger ? Nous aurons l'occasion de revenir sur ce problème au chapitre 8, les solveurs d'impureté pour la Théorie du Champ Moyen Dynamique [Florens, 2003].

5.3 L'approximation de Hubbard III

L'artéfact qui survient dans l'approximation de Hubbard I provient de sa nature purement atomique. Si nous voulons observer une Transition Métal-Isolant, il est donc nécessaire d'élargir le 'rayon d'action' de l'approximation, et d'inclure les *corrélations* que peuvent introduire le mouvement des électrons sur les sites voisins. Ceci va introduire l'aspect *dynamique* qui manquait à l'approximation de Hubbard I. Il s'agit de l'approximation dite de 'Hubbard III' qui fait effectivement apparaître une transition Métal-Isolant [Hubbard, 1964b].

Posons ses ingrédients physiques. Elle est construite en deux grandes étapes, empruntant des concepts issus de la théorie des alliages métalliques. Dans le solide vont se déplacer et interagir des électrons de spin σ et des électrons de spin $-\sigma$. Supposons dans un premier temps, par la pensée, que nous pouvons '*geler*' la position d'une espèce de spin sur les sites atomiques, disons les électrons de spin $-\sigma$. L'analogie avec les alliages est donc claire, car un électron de spin σ va donc se déplacer dans un milieu constitué de sites vacants et de sites occupés. Il faut de plus remarquer que ce modèle n'est pas une simple expérience de pensée, mais décrit une situation physique rencontré dans les alliages de terres rares. L'hamiltonien le décrivant est connu sous le nom d'hamiltonien de Falicov-Kimball [Falicov, Kimball, 1969]. Du fait du gel de la position d'une espèce d'électrons, négligeant ainsi les corrélations

dynamiques, cet hamiltonien est donc une version simplifié de l'hamiltonien de Hubbard. Il a donc aussi été largement étudié, en particulier dans la limite de la dimensionalité infinie [Freericks, Zlatic, 2003]. Il est enfin intéressant de noter qu'il présente un régime non liquide de Fermi [Si *et al.*, 1992]. Cet hamiltonien s'écrit donc, en notant traditionnellement $f_i, (f_i^\dagger)$ les opérateurs décrivant les électrons 'gelés' (Eq 5.8) :

$$H_{FK} = \sum_{i,j} t_{ij} (c_{i\sigma} c_{j\sigma}^\dagger + c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) + U \sum_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} f_i^\dagger f_i - \mu \sum_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + f_i^\dagger f_i) \quad (5.8)$$

Ou le potentiel chimique μ met une contrainte sur le nombre *total* d'électrons.

Avec cet hamiltonien, nous venons de faire le premier pas dans notre modélisation, en écrivant la diffusion d'un électron de spin σ dans l'alliage. Ceci est la correction de '*scattering*' de Hubbard [Hubbard, 1964b]. Il va rester par la suite à 'dégeler' le mouvement des électrons de spin $-\sigma$, ce qui donc introduire les corrélations *dynamiques*. Focalisons nous sur un électron de spin σ . Selon que celui ci sautera sur un site occupé ou vide, ayant à payer la répulsion coulombienne si le site est occupé, ledit cout énergétique du saut sera différent. Cette différence *énergétique* entre les deux processus va donc se traduire par une différence dans les *temps de vie* de nos atomes fictifs, occupés par un ou deux électrons. Ceci est la correction de '*resonance*' de Hubbard [Hubbard, 1964b].

5.3.1 L'Approximation du Potentiel Cohérent

Ainsi, nous sommes en position de formaliser le problème en utilisant une approximation, dite 'Approximation du Potentiel Cohérent' (*CPA, Coherent Potential Approximation*). Son idée-clé est de remplacer le milieu *réel*, 'l'alliage' dans lequel les électrons vont se déplacer et interagir, problème en interaction, par un milieu *effectif*, non-interagissant. Pour poser que le milieu effectif décrit convenablement le milieu réel, on va exiger que, après le moyennage sur tous les sites, le milieu effectif n'entraîne pas de diffusion supplémentaire par rapport au milieu réel. Il est d'ailleurs conceptuellement intéressant de noter qu'il s'agit d'une méthode dans la philosophie du Champ Moyen. En effet, nous avons remplacé le problème d'une particule se déplaçant dans un réseau par une particule se déplaçant dans un milieu effectif, et l'analogue de la relation d'autocohérence du Champ Moyen, provenant de l'invariance par translation, est ici la condition sur la diffusion par le milieu effectif face au milieu réel : Voici donc le sens du mot *cohérent* dans le nom de cette approximation !

Nous pouvons donc formaliser cette idée comme sur la figure 5.2. Pour cela, nous allons d'abord considérer la correction statique de '*scattering*', après le 'gel' des électrons de spin $-\sigma$. Formalisons cette analogie des alliages et

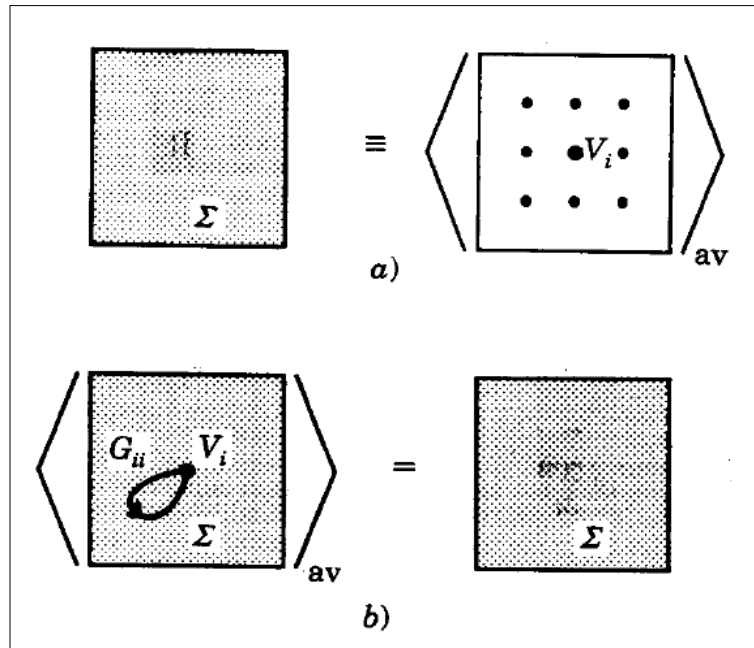


FIGURE 5.2 – Illustration de l’Approximation du Potentiel Cohérent (a) : On remplace le problème sur réseau, en interaction (potentiels V_i), une fois moyenné, par un milieu effectif caractérisé par une self-énergie Σ . (b) : Apparition de la contrainte d’autocoherence : en exigeant que la moyenne, calculée sur tous les sites, des diffusions $V_i - \Sigma$ s’annule, ceci donne la contrainte sur Σ [Vollhardt, 1992], [Vollhardt, 1992].

considérons l’équation de Lippman-Schwinger pour le propagateur *complet* du réseau, de site i en site j : $G_{ij\sigma}(\omega)$, et le propagateur *libre*, non interagissant, étant noté $G_{ij\sigma}^0(\omega)$.

$$G_{ij\sigma}(\omega) = G_{ij\sigma}^0(\omega) + G_{ij\sigma}^0(\omega)V_i(\omega)G_{ij\sigma}(\omega) \quad (5.9)$$

ou de façon équivalente, en multipliant les deux membres de l’équation 5.9 par $G_{ij\sigma}^0(\omega)^{-1}$

$$G_{ij\sigma}^0(\omega)^{-1}G_{ij\sigma}(\omega) = 1 + V_i(\omega)G_{ij\sigma}(\omega) \quad (5.10)$$

Dans ces équations, $V_i(\omega)$ est le potentiel auquel sera soumis l’électron considéré, il dépend donc sa position, dans le sens ou le site en question sera occupé ou vacant. Même si dans cette approximation de ‘scattering’, statique, il est donc indépendant du temps, nous le notons en fonction de la fréquence afin de nous préparer au ‘dégel’ des électrons, la correction de ‘résonance’. L’étape suivante consiste à introduire la self-énergie recherchée, $\Sigma_{ij\sigma}(\omega)$ selon l’équation de Dyson entre le propagateur complet et le propagateur libre. Ainsi, l’équation 5.10 se réécrit comme :

$$(G_{ij\sigma}^0(\omega)^{-1} - \Sigma_{ij\sigma}(\omega))G_{ij\sigma}(\omega) = 1 + (V_i(\omega) - \Sigma_{ij\sigma}(\omega))G_{ij\sigma}(\omega) \quad (5.11)$$

Le but étant justement de déterminer cette self-énergie, que nous allons ensuite réinjecter dans la fonction de Green du réseau ! Pour cela, nous pouvons déjà utiliser l'image physique que nous devons remplacer un problème discrétisé sur réseau par un milieu effectif continu, ou l'effet des interactions sera moyenné sur tous les sites. Ainsi, la self-énergie sera choisie comme :

$$\langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy} = \langle (G_{ij\sigma}^0(\omega)^{-1} - \Sigma_{ij\sigma}(\omega))^{-1} \rangle_{moy} \quad (5.12)$$

Où la notation $\langle \dots \rangle_{moy}$ désigne la moyenne sur tous les sites du réseau. Ainsi, en multipliant les deux membres de l'équation 5.11 par l'équation 5.12, on obtient :

$$G_{ij\sigma}(\omega) = \langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy} + \langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy} (V_i(\omega) - \Sigma_{ij\sigma}(\omega)) G_{ij\sigma}(\omega) \quad (5.13)$$

ce que nous pouvons réécrire en introduisant la matrice T mesurant la diffusion par le nouveau *potentiel effectif* $V_i - \Sigma_{ij\sigma}(\omega)$:

$$G_{ij\sigma}(\omega) = \langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy} + \langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy} T \langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy} \quad (5.14)$$

Avec la matrice T étant :

$$T = \frac{V_i - \Sigma_{ij\sigma}(\omega)}{1 - (V_i(\omega) - \Sigma_{ij\sigma}(\omega)) \langle G_{ij\sigma}(\omega) \rangle_{moy}} \quad (5.15)$$

A ce stade, nous pouvons utiliser les deux idées physiques de l'Approximation du Potentiel Cohérent. tout d'abord, celle que après le moyennage sur tous les sites, le milieu effectif décrit par la self-énergie $\Sigma_{ij\sigma}(\omega)$ n'introduit pas de diffusion supplémentaire par rapport au milieu réel, *inhomogène*, décrit par le potentiel $V_i(\omega)$. Ceci se traduit donc par annuler la moyenne sur tous les sites de la matrice T :

$$\langle T \rangle_{moy} = 0 \quad (5.16)$$

L'autre hypothèse consiste à dire que le milieu effectif est *uniforme* et *homogène*, si bien que la self-énergie est purement *locale* :

$$\Sigma_{ij\sigma}(\omega) = \Sigma_{\sigma}(\omega) \delta_{ij} \quad (5.17)$$

Ainsi, ce moyennage sur tous les sites entraîne l'apparition du propagateur *local*, $G_{ii\sigma}(\omega)$, qui résulte de l'intégration sur tout le réseau. Le point clé sera d'introduire l'inverse d'un temps de vie fini, $\Delta_{\sigma}(\omega)$, traduisant la diffusion de l'électron. Ainsi, le propagateur local sera donc défini comme :

$$G_{ii\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - \Delta_{\sigma}(\omega) - \Sigma_{\sigma}(\omega)} \quad (5.18)$$

On réinjecte alors ce propagateur dans l'équation (Eq 5.15), ce qui permet alors d'avoir une expression fermée pour la self-énergie en fonction

de l'inverse du temps de vie. Dans le cadre de la correction de 'scattering' considéré jusqu'ici, l'on peut déjà donner le potentiel $V_i(\omega)$, statique, auquel sera soumis l'électron de spin σ , dans le cas au demi-remplissage ($\mu = -U/2, n_\sigma = n_{-\sigma} = 1/2$) : si le site dans lequel il saute est vacant $V_i = \mu = -U/2$, avec une probabilité $(1 - n_{-\sigma}) = 1/2$, tandis que si le site est occupé par un électron de spin $-\sigma$, avec une probabilité $n_{-\sigma} = 1/2$, ce potentiel correspond à la répulsion coulombienne $U/2$. Dans ce cadre, la self-énergie se réécrit comme :

$$\Sigma_\sigma(\omega) = U.n_{-\sigma} + \frac{U^2.n_{-\sigma}(1 - n_{-\sigma})}{\omega - \Delta_{\sigma,tot} + \mu - U.(1 - n_{-\sigma})} \quad (5.19)$$

On note qu'elle est de structure similaire à l'approximation de Hubbard I, excepté l'introduction de l'inverse de ce temps de vie. Elle se simplifie au demi-remplissage comme :

$$\Sigma_\sigma(\omega) = \frac{U^2}{4(\omega - \Delta_\sigma(\omega))} \quad (5.20)$$

Nous pouvons maintenant 'dégeler' le mouvement des électrons de spin $-\sigma$ et introduire les corrélations *dynamiques*, c'est à dire la correction de 'résonance' [Cyrot, 1977]. Ceci va se traduire par deux termes supplémentaires dans l'expression de l'inverse du temps de vie $\Delta_\sigma(\omega)$. Il devient :

$$\Delta_\sigma^{tot}(\omega) = \Delta_\sigma(\omega) + \Delta_{-\sigma}(\omega) + \Delta_{-\sigma}(\omega - U) \quad (5.21)$$

Le premier terme correspond à la correction de scattering, le second terme : $\Delta_{-\sigma}(\omega)$ correspond à l'arrivée de l'électron de spin σ sur le site, mais au départ d'un électron de spin $-\sigma$ et enfin le troisième terme, $\Delta_{-\sigma}(\omega - U)$ à l'arrivée d'un électron de spin $-\sigma$ sur le site. On a donc, pour la phase paramagnétique au demi-remplissage, donc dans le cas symétrique particule-trou :

$$\Delta_\sigma^{tot}(\omega) = 3\Delta_\sigma(\omega) \quad (5.22)$$

Nous sommes maintenant en position de discuter le sens physique de ces approximations, et de la nouveauté qui apparaît par rapport à l'approximation de Hubbard I, dans l'esprit de l'article original de Hubbard [Hubbard, 1964b]. Pour cela, revenons aux premiers concepts du problème à N corps présentés dans le chapitre 2. Nous avons considéré d'abord le cas des particules non-interagissantes, et vu que la fonction spectrale se réduisait à un delta de Dirac, tout ceci parce que nous avons négligés les interactions, et donc le vecteur d'onde était conservé, et la durée de vie des quasi-particules était infinie. Il ne s'agit ici que de la transposition de cette idée dans l'espace *réel* à notre gaz d'électrons non interagissant, correspond la limite purement atomique, l'approximation de Hubbard I. Dans le gaz d'électrons, le branchement des interactions aboutissait à un temps de vie *fini* pour les

quasi-particules : la transposition est donc l'approximation de Hubbard III. Ainsi, dans les deux cas, du fait du branchement des interactions, apparaît une diminution du temps de vie et donc un élargissement des niveaux. Dans le cas de l'approximation de Hubbard III, ceci provient donc directement du fait que nous avons branché des corrélations *non locales*.

Nous pouvons aller encore plus loin dans l'image physique de l'élargissement des niveaux atomiques sous l'effet de la correction de 'résonance'. En effet, cela revient à la compétition entre deux fréquences. Si la fréquence de résonance, l'inverse de l'intervalle de temps entre l'arrivée et le départ d'un électron de spin $-\sigma$, est faible devant U , cela n'aura pour effet que d'élargir les niveaux atomiques séparés de U . Or, cette fréquence qui encode l'aspect itinérant de l'électron, est de l'ordre de l'amplitude de saut, de l'énergie cinétique. Si maintenant celle-ci est grande devant U , les bandes de Hubbard disparaissent au profit d'une seule bande à l'énergie zéro. Dans le premier cas, nous étions dans l'isolant de Mott, tandis que dans le second cas, nous sommes dans le métal. Nous avons donc approfondi la compétition énergie cinétique/énergie de répulsion coulombienne à la base de la Transition en une compétition entre deux fréquences. Nous tenons la les deux extrémités du problème, mais nous tenons la, comme nous le verrons à la fin de cours, un germe de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, qui traitera justement des fréquences *intermédiaires*.

Nous sommes maintenant en position de voir apparaître les bandes de Hubbard et surtout la Transition Métal-Isolant. disposant de la self-énergie, nous pouvons la réinjecter dans l'expression de la fonction de Green du réseau et donc, moyennant la donnée d'une densité d'états pour le système non interagissant, déterminer la densité d'états du système en interactions. Une densité d'états est particulièrement intéressante, il s'agit de la densité d'états *elliptique* (Eq 5.23). Nous aurons l'occasion de la revoir dans l'exposé de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, mais nous pouvons déjà mentionner ici qu'elle correspond à un réseau de Bethe en dimension infinie, c'est à dire un 'arbre' ou, à chaque nud, un site serait entouré d'une infinité de 'branches', elles mêmes connectés à des nuds, reliés à une infinité de branches, et ainsi de suite. Elle s'écrit, pour une bande de largeur D .

$$D_\sigma(\omega) = \frac{2}{\pi D^2} \sqrt{D^2 - \omega^2} \theta(D^2 - \omega^2) \quad (5.23)$$

Nous pouvons alors reconsidérer le propagateur local $G_{ii\sigma}(\omega)$, qui correspond à l'intégration sur la densité d'états non interagissante :

$$G_{ii\sigma}(\omega) = \int \frac{d\omega D_\sigma(\omega)}{\omega - (\epsilon - \mu) - \Sigma_\sigma(\omega)} \quad (5.24)$$

Ainsi, le propagateur local s'écrit, avec la densité d'états non-interagissante

elliptique :

$$G_{ii\sigma}(\omega) = \frac{2}{D^2} [\omega + \mu - \Sigma_\sigma(\omega) - \sqrt{[\omega - \Sigma_\sigma(\omega)]^2 - (D/4)^2}] \quad (5.25)$$

Ainsi, les fréquences pour lesquelles le terme $\omega + \mu - \Sigma_\sigma(\omega) - \sqrt{[\omega - \Sigma_\sigma(\omega)]^2 - (D/4)^2}$ sera positif seront les solutions autorisées, et correspondront donc aux bandes de Hubbard. Mais ceci ne s'arrête pas là. En effet, nous pouvons combiner cette equation avec l'equation 5.18 pour pouvoir relier l'inverse du temps de vie $\Delta_\sigma^{tot}(\omega)$ au propagateur local, selon :

$$\Delta_\sigma^{tot}(\omega) = 3\left(\frac{D}{8}\right)^2 G_{ii\sigma}(\omega) \quad (5.26)$$

En donc, par cette relation, l'on obtient une equation *autocohérente* pour le propagateur $G_{ii\sigma}(\omega)$:

$$G_{ii\sigma}(\omega) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\omega + U/2 - 3(D/8)^2 G_{ii\sigma}(\omega)} + \frac{1}{\omega - U/2 - 3(D/8)^2 G_{ii\sigma}(\omega)} \right] \quad (5.27)$$

Que nous pouvons alors résoudre par itération, pour aboutir par exemple à la densité d'états présentée sur la figure 5.3. Mais insistons ici sur le fait que l'on ne doit pas être surpris d'aboutir après tout ce cheminement à une equation autocohérente. En effet, tout notre raisonnement s'est basé sur une image de type Champ Moyen, ceci aussi bien dans l'Approximation du Potentiel Cohérent que dans le choix d'une densité d'états pour le système non-interagissant exacte en dimension infinie !

5.3.2 Avantages et limites

Commentons maintenant la figure 5.3, extraite de l'article original de Hubbard, qui fait effectivement apparaître la Transition Métal-Isolant. Il faut néanmoins traduire les notations anciennes : I correspond à ce que nous notons U , et Δ correspond à la largeur de bande ! Pour $\Delta/I=0,5$, les bandes de Hubbard sont bien définies, et nous sommes dans l'isolant de Mott. Le rapport critique $\Delta/I=1,1547$, proche de l'unité, fait apparaître la Transition Métal-Isolant par un recouvrement des deux bandes de Hubbard, et enfin le rapport $\Delta/I=1,4142$ correspond à une solution métallique. Il faut remarquer que, au fur et à mesure que le rapport Δ/I croît, la transition se fait par un élargissement et un recouvrement des bandes de Hubbard. Ceci est la traduction directe de notre discussion de l'influence de la correction de 'résonance'.

Ainsi, nous venons de dépasser la première approximation de Hubbard I, et de faire apparaître la Transition Métal-Isolant. Néanmoins, nous décrivons mal le métal corrélé. En particulier, nous manquons l'existence d'une surface de Fermi bien définie et ne satisfaisons pas au théorème de Luttinger...

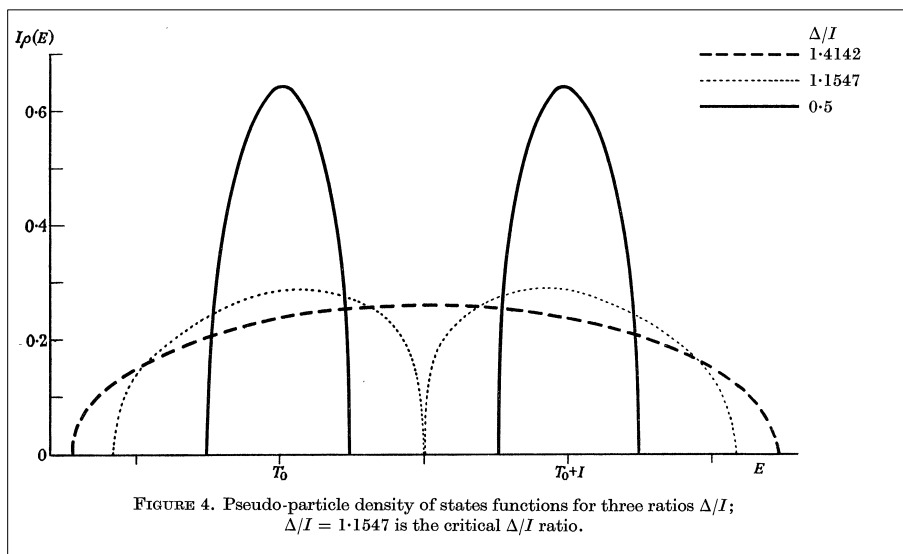


FIGURE 5.3 – Densité d'états pour différentes valeurs de U/t , avec une densité d'états non interagissantes elliptique, d'après l'article original de Hubbard [Hubbard, 1964b]. Traduction des anciennes notations : $I=U$, $\Delta=D$, largeur de bande. la transition survient par l'élargissement des bandes de Hubbard jusqu'à leur recouvrement et la fermeture du gap de charge.

5.4 Transition à la Hubbard, en conclusion

Nous venons d'effectuer notre première formalisation de la Transition Métal-Isolant. L'image mentale qui en émerge correspond à des niveaux *atomiques* élargis par l'hybridation. Ces excitations sont donc bien définies dans l'espace *réel* : il s'agit donc d'excitations à *courte distance* et donc à *haute énergie*. Elles sont donc mal définies dans l'espace *réci-proque*. Le fait d'avoir du accroître le 'rayon d'action', des corrélations non-locales, en passant de Hubbard I à Hubbard III pour observer une transition en est révélateur. Nous pouvons déjà néanmoins utiliser cette image pour revenir vers les matériaux. Il est alors clair comment la pression hydrostatique ou chimique va élargir les bandes de Hubbard jusque, éventuellement, à la transition. Nous tenons surtout la description d'un isolant de Mott par un gap de charge, permettant alors de raisonner phénoménologiquement par analogie avec les semi-conducteurs pour une première approche du matériau.

Néanmoins, si nous avons une bonne idée de l'isolant de Mott, il nous manque l'autre face du problème : le métal corrélé. Du réel, il va falloir passer au réci-proque, et étudier comment *localiser* un métal sous l'effet de la répulsion coulombiennes, et comment cette localisation va se traduire sur ses propriétés : voici l'objet de la Transition à la Gutzwiller-Brinkmann-Rice

au chapitre suivant, et de sa reformulation en termes de particules esclaves.

Chapitre 6

La transition à la Gutzwiller-Brinkmann-Rice

6.1 Introduction : comment casser un métal ?

La transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice [Gutzwiller, 1965] [Brinkman, Rice, 1971] a été introduite quelques années après les articles originaux de Hubbard. Son point de départ est 'dual' de celui de Hubbard : le gaz d'électrons indépendants. Comment ensuite introduire le réseau atomique puis 'brancher' les interactions coulombiennes ? Les idées clé sont alors de reformuler ce gaz d'électrons en un problème sur réseau, puis d'encoder la répulsion sur site en posant que les configurations contenant une proportion notable de sites doublement occupés seront défavorisés énergétiquement. On va donc voir apparaître un *projecteur*, éliminant au fur et à mesure du branchement de la répulsion les configurations avec des sites doublement occupés. Il va donc contenir un paramètre variationnel relié à la proportion de sites doublement occupés. Enfin, il suffira de minimiser par rapport à ce paramètre pour voir apparaître une Transition Métal-Isolant, qui surviendra par la localisation du liquide de Fermi. Cette localisation va se traduire sur des quantités expérimentalement accessibles, donnant ainsi une image plus précise de l'effet des fortes corrélations sur un gaz d'électrons.

6.2 La Transition, étape par étape.

Suivons ici pas à pas les étapes de cette construction : formulation de la fonction d'onde, introduction du projecteur puis apparition de la Transition Métal-Isolant. Il faut noter qu'elle peut faire apparaître des calculs assez lourds, par exemple le calcul de l'énergie cinétique une fois inclus les corrélations. Nous les passerons sous silence afin de mieux extraire la physique et renvoyons le lecteur qui voudrait en connaître tous les détails à des

références plus complètes : [Nozières, 1986][Fazekas, 1999][Dubost, 2009].

6.2.1 Étape 1 : De l'espace réciproque à l'espace réel

Le point de départ est constitué par la mer de Fermi sans corrélations coulombiennes. On considère ici seulement le cas à demi remplissage, réservant une discussion du cas hors du demi-remplissage par la suite, avec L électrons sur L sites, et un état de spin total nul, c'est à dire avec $N = N_\uparrow = N_\downarrow = L/2$. La mer de Fermi, correspond, dans l'espace réciproque, à (equ. 6.1), où $|0\rangle$ est le vide fermionique.

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{k < k_F} c_\uparrow^\dagger c_\downarrow^\dagger |0\rangle = \prod_{k_\uparrow < k_F} c_\uparrow^\dagger \prod_{k_\downarrow < k_F} c_\downarrow^\dagger |0\rangle \quad (6.1)$$

Posons ce gaz d'électrons sur réseau, par une transformée de Fourier spatiale : on passe aux opérateurs de Wannier qui créent une particule en un site de l'espace réel. Nous pouvons donc reexprimer la mer de Fermi. On note $|g_1 \dots g_n\rangle$ une configuration consistant à disposer N_\uparrow électrons de spin \uparrow sur les L sites du réseau, et $|h_1 \dots h_n\rangle$ une configuration consistant à disposer N_\downarrow électrons de spin \downarrow sur les L sites du réseau. On a donc (equ. 6.2) :

$$|\Psi_0\rangle = L^{N/2} \prod_{k_\uparrow < k_F} \sum_g e^{ikg} c_{g\uparrow}^\dagger \prod_{k_\downarrow < k_F} \sum_h e^{ikh} c_{h\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (6.2)$$

Pour une configuration contenant g électrons de spin \uparrow , il existe C_L^n possibilités de les disposer. Ces configurations sont classiquement équivalentes, mais le fait d'ordonner les opérateurs de Wannier dans le même ordre pour aboutir à la même configuration *classique*, impose, du fait de leur caractère fermionique, d'affecter chaque permutation d'un changement de signe. Cette antisymétrisation entraîne l'apparition d'un déterminant de Slater. La mer de Fermi s'écrit donc (equ. 6.2.1).

$$|\Psi_0\rangle = L^{N/2} \sum_g \sum_h \det \begin{pmatrix} e^{ikg_1} & \dots & e^{ikg_n} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ e^{ik_n g_1} & \dots & e^{ik_n g_n} \end{pmatrix} * \det \begin{pmatrix} e^{ikh_1} & \dots & e^{ikh_n} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ e^{ik_n h_1} & \dots & e^{ik_n h_n} \end{pmatrix} |g_1 \dots g_n, h_1 \dots h_n\rangle \quad (6.3)$$

6.2.2 Étape 2 : Introduire les corrélations

Nous avons reformulé notre mer de Fermi mais nous n'avons pas encore introduit l'effet de la répulsion. Elle contient encore une proportion notable de sites doublement occupés. Le branchement de la répulsion coulombienne

va se faire en introduisant un paramètre η pondérant défavorablement ces configurations, dans un projecteur qui va agir sur la mer de Fermi non corrélé. La fonction d'onde d'essai s'écrit alors (equ. 6.4) :

$$|\Psi_G \rangle = \prod_j (1 - (1 - \eta)n_{j\uparrow}n_{j\downarrow})|\Psi_0 \rangle \quad (6.4)$$

La valeur de ce paramètre η est comprise entre 0 et 1 : $\eta = 1$, correspond à la mer de Fermi non corrélée, tandis que pour $\eta = 0$, le projecteur $\prod_j (1 - (1 - \eta)n_{j\uparrow}n_{j\downarrow})$ élimine tous les états avec une double occupation.

6.2.3 Étape 3 : dénombrer les sites doublement occupés

Il reste à déterminer la valeur du paramètre η . Si le système est à l'équilibre dans la limite thermodynamique, les fluctuations autour de la valeur moyenne de η notée seront faibles¹. Afin de calculer cette valeur, on peut voir la création d'une paire site vacant-site doublement occupé comme une 'réaction chimique' et appliquer la loi d'action de masses [Vollhardt 1992] [Vollhardt, 1994]. On définit alors les 'concentrations' comme $n_d = N_d/L$, $n_\uparrow = N_\uparrow/L$, $n_\downarrow = N_\downarrow/L$ et n_e , concentration de sites vacants $n_e = 1 - n_\uparrow - n_\downarrow + n_d$. Nous avons donc, dans cet équilibre 'chimique' (equ. 6.5) :

$$\eta^2 = \frac{n_d(1 - n_\uparrow - n_\downarrow + n_d)}{(n_\uparrow - n_d)(n_\downarrow - n_d)} \quad (6.5)$$

Ce qui se simplifie dans le cas au demi-remplissage, ou $n_\uparrow = n_\downarrow = 1/2$, et $n_e = n_d$

$$\eta^2 = \frac{4n_d^2}{(1 - 2n_d)^2} \quad (6.6)$$

L'on a donc relié la fraction de sites doublement occupés en fonction de ce paramètre η :

$$n_d = \frac{\eta}{2(1 + \eta)} \quad (6.7)$$

6.2.4 Étape 4 : Energie et sites doublement occupés et minimisation

A ce stade, nous tenons donc la structure de la fonction d'onde, ainsi qu'une expression du paramètre η . Il reste enfin à exprimer l'énergie par site : $E = \frac{\langle \Psi_G | H | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle}$ puis à minimiser par rapport à η . La contribution coulombienne est simple, étant donné qu'il s'agit de compter la proportion de sites doublement occupés. Pour obtenir la contribution cinétique nous devons

1. Ceci peut aussi être vu comme utiliser la formule de Stirling, pour l'expression des factorielles provenant des questions de dénombrement [Nozières, 1986] La présentation faite ici est bien plus intuitive physiquement.

considérer tous les différents processus de saut, et relier leur pondération au paramètre η . [Nozières, 1986] [Fazekas, 1999] [Dubost, 2009]. Après ces deux étapes, nous obtenons donc l'énergie en fonction du paramètre η .

$$E[\eta] = \frac{-4|\epsilon|\eta}{(1+\eta)^2} + \frac{U\eta}{2(1+\eta)} \quad (6.8)$$

On peut exprimer, en utilisant l'équation (6.8) et l'équation (6.7), l'énergie par site en fonction du nombre de sites doublement occupés :

$$E = -|\epsilon|8n_d(1-2n_d) + Un_d = -K|\epsilon| + Un_d \quad (6.9)$$

Où ϵ est la largeur de bande du système non-interagissant. On peut d'ores et déjà interroger le sens du préfacteur K multipliant la largeur de bande ϵ . Celui ci traduit la *renormalisation* de la largeur de bande sous l'effet des corrélations. Il s'agit donc bien du *résidu* de quasi-particules que nous discuterons par la suite en relation avec le liquide de Fermi.

Enfin, il s'agit simplement de minimiser l'équation 6.8 et l'on obtient :

$$\eta_0 = \frac{U_{cr} - U}{U_{cr} + U} \quad (6.10)$$

et $\eta_0 = 0$ pour $U > U_{cr}$ où la valeur critique $U_{cr} = 8|\epsilon|$. Ainsi, l'on peut exprimer Le nombre de sites doublement occupés est (equ. 6.11) :

$$n_d = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{U}{U_{cr}}\right) \quad (6.11)$$

6.2.5 Étape 5 : Constater la Transition Métal-Isolant

Observer quelques instants l'équation (6.11) nous montre que nous avons atteint notre but et que nous tenons bien là la Transition Métal-Isolant. En effet, il apparait alors que pour $U = U_{cr}$ la double occupation des sites est interdite. Or, dans le cas au demi remplissage que nous considérons, un électron pour se propager de site en site doit créer des paires sites doublement occupés/sites vides. Nous obtenons bien une *localisation* du gaz d'électrons pour une valeur critique de la répulsion, dont nous pouvons maintenant donner une image physique intuitive.

6.3 Interprétation physique

La transition se traduit par une localisation des particules sur les sites, du fait de l'interdiction des doubles occupations. Ainsi, comme l'illustre la figure 6.1, au fur et à mesure du branchement de la répulsion, les particules vont devenir de plus en plus localisés dans l'espace réel, et donc de moins en moins bien définies dans l'espace réciproque. Nous pouvons alors donner

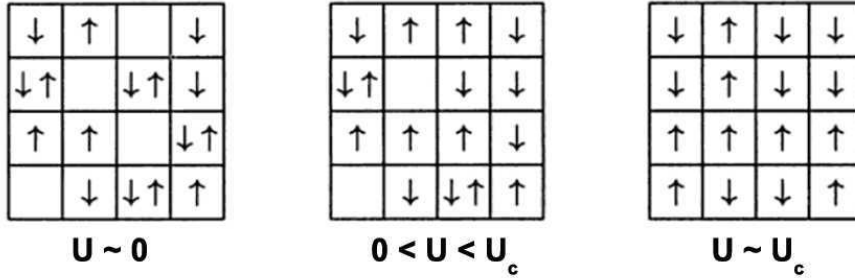


FIGURE 6.1 – Interprétation physique de la transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice. Au fur et à mesure du branchement des interactions coulombiennes, la double occupation sera peu à peu interdite, aboutissant, pour $U=U_{cr}$ à la Transition Métal-Isolant

l'image à la transition de particules 'scotchés' sur les sites dans l'espace réel. Ainsi, le résidu de quasi-particules, la discontinuité du nombre d'occupation au passage de la surface de Fermi, va s'annuler au passage de la transition. Son inverse, la masse effective, va donc diverger à la transition. Résidu et masse effective sont des notions du liquide de Fermi que nous avons discuté au début de ce cours, et nous allons pouvoir en donner une interprétation plus précise.

6.4 Connexion avec le liquide de Fermi

Cette dérivation permet d'étudier comment les paramètres du liquide de Fermi vont être affectés. En utilisant l'équation (6.9) et l'équation (6.11), on peut exprimer le résidu en fonction de la répulsion U (equ. 6.12) :

$$K = Z = 1 - \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^2 \quad (6.12)$$

La masse effective diverge donc comme (equ. 6.13) :

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{1 - \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^2} \quad (6.13)$$

Nous pouvons faire le lien avec l'expérience, étant donné que la masse effective entre dans deux quantités mesurables expérimentalement : le préfacteur de la partie linéaire en température de la chaleur spécifique électronique γ et le coefficient χ_P de la susceptibilité magnétique de Pauli. ces deux quantités sont donc augmentées par rapport à celles d'un métal non corrélé. Le rapport de Wilson, défini comme le rapport χ_P/γ , normalisé par $(3\mu_B^2/\pi^2 k_B^2)$ s'écrit alors (equ. 6.14) :

$$W = \left(1 + \frac{U}{U_{cr}}\right)^2 \quad (6.14)$$

Et tend donc vers une *valeur finie* lorsque U tend vers U_{cr} . Ainsi, l'augmentation de la susceptibilité de Pauli est due essentiellement à l'augmentation de la masse effective et *non* à la proximité d'une instabilité ferromagnétique de Stoner, pour laquelle *seule* la susceptibilité de Pauli et le rapport de Wilson divergent. Le fait de ne pouvoir dans ce cadre décrire le voisinage d'une instabilité magnétique est une conséquence d'avoir négligé les corrélations d'échange.

Il n'est donc pas inutile de remarquer ici que la signature expérimentale des fortes corrélations, l'alourdissement des quasi-particules, nécessite donc pour être pleinement appréhendé, *deux sondes expérimentales complémentaires* !

On peut aller encore plus loin dans la connexion avec le liquide de Fermi et l'interprétation physique. En effet, nous avons vu au début de ce cours que la self-énergie et le résidu de quasi-particules étaient reliés comme :

$$Z = \frac{1}{\left[1 - \frac{\partial \Sigma'(k, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=0}\right]} \quad (6.15)$$

Ainsi, on peut alors proposer la plus simple self-énergie qui va satisfaire cette relation. Elle sera donc du type :

$$\Sigma(\omega) = \Sigma(0) + \omega \left(1 - \frac{1}{Z}\right) \quad (6.16)$$

Ce qui appelle plusieurs commentaires. En effet, nous voyons donc que nous n'avons pas 'besoin' d'une partie imaginaire de la self-énergie : un temps de vie fini des quasi-particules. Elles auraient donc une durée de vie infinie ? Bizarre pour un problème de fortes interactions. Nous ne décrivons que des quasi-particules. De plus, tout le poids spectral est dans ce résidu : il nous manque donc un poids spectral d'*excitations incohérentes*, dont nous pouvons déjà pressentir qu'il s'agit des bandes de Hubbard...

6.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La construction de Gutzwiller peut paraître, à première vue, abstraite mais nous avons pu en donner une interprétation physique intuitive et la relier à des quantités mesurables expérimentalement. Ceci n'a pas échappé aux expérimentateurs et aux théoriciens des *Bell Labs* dans les années 70, la Mecque de la physique du solide, comme l'illustre les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité conduites sur V_2O_3 substitué titane [McWhan *et al.*, 1971], donc du côté métallique de la transition.

Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V_2O_3

D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice, W. F. Brinkman, J. P. Maita, and A. Menth*
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974
 (Received 12 August 1971)

In the system $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, the antiferromagnetic insulating phase is suppressed for $x > 0.05$. The linear term in the heat capacity is very large ($\gamma = 192 \times 10^{-4}$ cal $^\circ K^{-2}$ per mole of V_2O_3), and the magnetic susceptibility at 4.2 $^\circ K$ is 2×10^{-3} emu mole $^{-1}$ giving a value $\chi/\gamma = 1.8$. The results are interpreted as evidence for a strongly correlated metallic phase.

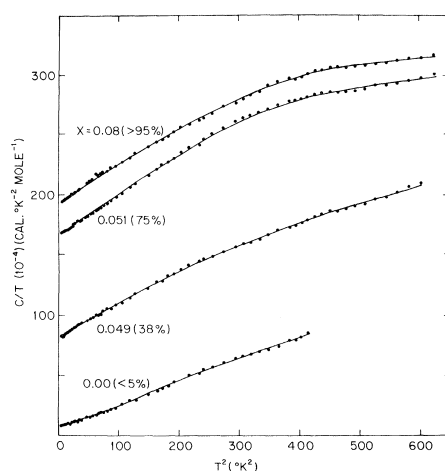


FIG. 3. The heat capacity of Ti-doped V_2O_3 at low temperatures plotted as C/T vs T^2 to show the extremely large linear term found in the metallic phase. The

tion.² According to a theoretical model¹² of the strongly correlated metallic state based on Gutzwiller's variational approach, both χ and γ should be strongly enhanced but the ratio χ/γ should be near 1. Experimentally we find $\chi/\gamma = 1.8$.

FIGURE 6.2 – Mesures de chaleur spécifique sur V_2O_3 substitué au titane (métallique) montrant l'alourdissement des quasi-particules et recouplement avec les prévisions de Gutzwiller-Brinkman-Rice. Noter que l'article est consigné à la fois par des expérimentateurs (D. B McWhan) et les théoriciens (W. F. Brinkman, T. M. Rice) à la source de l'application de la fonction d'onde de Gutzwiller à la Transition Métal-Isolant ! Bel exemple de complémentarité ! [McWhan *et al.*, 1971]

6.6 Transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice et dopage

Dans le cas au demi-remplissage que nous venons de traiter, la Transition Métal-Isolant apparait pour une valeur critique, *finie*, de la répulsion U . Or ce cheminement peut être assez aisément étendu hors du demi-remplissage, dans le cas d'un dopage fini, donnant la encore des résultats intéressants. Ce qui permet d'inclure assez facilement le dopage est le calcul de la 'constante de réaction', l'application de la loi d'action de masse pour la 'réaction chimique' : création d'une paire site doublement occupé-site vide fait intervenir explicitement les 'concentrations'. On peut donc introduire le dopage, noté δ , et donc les concentrations électroniques :

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1 - \delta}{2} \quad (6.17)$$

On peut donc reprendre le calcul de la constante de réaction, (Equation 6.5) en incluant le dopage, et, en suivant la même procédure, relier l'expression de l'énergie par site, en fonction du dopage, et exprimer le résidu Z . Il s'écrit en toute généralité :

$$Z = \frac{[\sqrt{(1 - n_{\sigma} - n_{-\sigma} + n_d)(n_{\sigma} - n_d)} + \sqrt{n_d(n_{-\sigma} - n_d)}]^2}{n_{\sigma}(1 - n_{\sigma})} \quad (6.18)$$

Et donc en faisant explicitement apparaitre le dopage :

$$Z = 2 \frac{(1 - \delta - 2n_d)}{1 - \delta^2} [\sqrt{n_d} + \sqrt{\delta + n_d}]^2 \quad (6.19)$$

On observe la une chose importante : dans cette approximation, le résidu reste fini, et il n'y a plus de valeur critique de la répulsion U pour localiser le gaz d'électrons. Même dans cette approximation un peu brutale, nous tenons la une Transition Métal-Isolant induite par le dopage, sauf que le métal est obtenu pour tout dopage fini !

Considérer le cas $U = \infty$ sans double occupation, et à faible dopage $\delta \ll 1$ va nous donner un résultat physique intéressant. Dans ce cas le résidu (Eq 6.19) se simplifie notablement et devient :

$$Z = \frac{\delta}{1 + \delta} \approx \delta \quad (6.20)$$

Dans ce cadre, nous obtenons alors un résultat sur la Transition Métal-Isolant induite par le dopage : Le résidu est *proportionnel au dopage*, et donc la *masse effective inversement proportionnelle*.

On peut en fournir une interprétation physique de ce résultat, dans l'esprit de la discussion menée dans le cas au demi-remplissage. Même si la

double occupation est interdite, le dopage apporte des lacunes : ainsi, un électron ne peut se propager que par le mouvement conjoint d'une lacune. Plus le dopage sera important, plus les lacunes seront nombreuses, plus facile sera la propagation d'un électron. Il est alors clair intuitivement que le résidu est bien *croissant* avec le dopage et donc la masse effective décroissante. Du fait de ces considérations sur la masse effective, nous tenons la encore des conséquences expérimentales que nous discuterons plus en détail dans le chapitre 8, sur l'exemple des titanates dopés.

6.7 Transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice, en conclusion

Nous tenons la, par la localisation, le 'scotchage' du liquide de Fermi sous l'effet de la répulsion le point de vue complémentaire de celui de Hubbard, ainsi que ses conséquences expérimentalement accessibles. Ceci nous amène alors à plusieurs commentaires :

Nous tenons la les excitations métalliques à longue distance et donc à basse énergie. Il va donc falloir procéder à la 'réconciliation' avec l'approche de Hubbard : Patientons encore un chapitre, après avoir vu une reformulation compacte et élégante de ce problème !

Il faut insister sur le point clé de cette dérivation : *projecteur de Gutzwiller*. rappelons le dans le cas à $U=\infty$:

$$P_G = \prod_j (1 - n_{j\uparrow}n_{j\downarrow}) \quad (6.21)$$

Cet objet est intuitivement simple : il nous dit simplement ' $U=\infty$: pas de sites doublement occupés' ! nous l'avons en fait rencontré lorsque nous avons évoqué le modèle $t - J$! Intuitivement simple, mais très pathologique, car cet opérateur n'obéit pas à des relations de commutation canoniques. Les particules esclaves que nous allons maintenant discuter sont un moyen de remédier à ce genre de pathologies. Néanmoins, il permet *d'interpoler* entre les limites $U=0$ et $U=\infty$, si bien qu'il est tentant de 'contourner' le théorème de Wick pour aborder des liquides de Fermi fortement corrélés : ceci n'a été fait que très récemment : [Shastry, 2010] [Shastry, 2011]. En vue, le problème, toujours, des cuprates : isolants de Mott dopés, mais déviant fortement du traitement de Brinkman-Rice, car, comme nous le verrons au chapitre 9, la surface de Fermi subit des modifications drastiques et le concept même de quasi-particules est mis à mal !

Enfin, cette fonction d'onde variationnelle a été très largement utilisée, et l'est encore ! Il est intéressant de remarquer qu'elle devient exacte dans

deux cas limites : le cas unidimensionnel et le cas de la dimensionalité infinie [Metzner, Vollhardt, 1988], [Gebhard, Vollhardt, 1988]. Elle peut aussi être appliqué au cas bosonique [Krauth *et al.*, 1992]. On peut également citer le fait que cette approche permet de traiter des cas dépendants du temps. Enfin, parmi l'une de ses applications sur un 'matériau', citons l'hélium 3 liquide, une réalisation prototypique d'un liquide de Fermi fortement corrélé [Vollhardt, 1984] [Vollhardt *et al.*, 1987].

Chapitre 7

Particules esclaves et bosons de Kotliar-Ruckenstein.

7.1 Introduction : la philosophie des particules esclaves

Au début de ce cours, nous avons entrevu les outils du développement diagrammatique : celui ci repose sur le théorème de Wick, qui repose lui même sur les relations de commutation canoniques des opérateurs de 'gentilles' relations de commutation purement bosoniques ou purement fermioniques. Or, dans la modélisation des systèmes fortement corrélés, on rencontre souvent des opérateurs n'ayant pas ces relations de commutation, comme les spins, le projecteur de Guzwiller, ou bien encore les opérateurs X de Hubbard, opérateurs de transition entre différents états d'occupation du site atomique [Hubbard, 1965]. Comment alors appliquer des traitements diagrammatiques ? Il nous faut donc trouver un artifice pour 'normaliser' ces gênantes relations de commutation ! Ainsi, la philosophie générale des particules esclaves est donc de représenter ces opérateurs 'pathologiques' en terme d'opérateurs fermioniques ou bosoniques. Mais ceci entraîne néanmoins l'agrandissement de l'espace de Hilbert et donc la prolifération d'états non physiques. Afin de retrouver l'espace de Hilbert physique, le prix à payer est donc l'introduction d'une *contrainte*, d'où l'étymologie de 'particules esclaves'.

Le développement des particules esclaves s'étend sur près d'un demi-siècle. Parmi ses grandes étapes, on peut citer la représentation des spins par les *bosons de Schwinger* ou en *pseudofermions* d'Abrikosov, abondamment utilisés dans le magnétisme quantique [Auerbach, 1994]. Par la suite, on trouvera les *bosons esclaves* de Coleman, utilisés sur le modèle d'Anderson à $U=\infty$ [Coleman, 1984], ou les opérateurs X de Hubbard sont remplacés par un produit d'un opérateur bosonique et d'un opérateur fermionique, assujettis à une contrainte traduisant l'interdiction de la double occupa-

tion. Puis se développent les *bosons esclaves* de Kotliar-Ruckenstein [Kotliar, Ruckenstein, 1986], permettant de redériver l'approximation de Gutzwiller-Brinkman-Rice que nous allons présenter en détail, comme exemple représentatif de cette méthodologie. Enfin, parmi les développements plus récents, on trouve les *rotateurs esclaves* [Florens, Georges, 2002][Florens, 2003],[Florens, Georges, 2003] ou l'état de charge global d'un site atomique est représenté par un rotateur quantique et enfin les *spin esclaves* [de' Medici *et al.*, 2005], [de' Medici, 2006] ,[Hassan, de' Medici, 2010], que nous avons entrevu à la fin du chapitre 4, ou l'occupation d'une spin-orbitale est mesurée par un spin $1/2$, et ceci éventuellement modulo 2 : [Rüegg *et al.*, 2010].

7.2 les bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein

7.2.1 Formulation



FIGURE 7.1 – Gabriel Kotliar, Conférence 'Edge Topics in Correlated Materials' Paris, France, mai 2010. Photo V. Dubost

Les bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein ont d'abord été développés sur l'hamiltonien de Hubbard : un problème sur réseau. L'idée-clé est de revenir aux sources de ce que signifie 'fortement corrélé'. Ceci dans le sens où le mouvement d'un électron, par exemple un saut d'un site à l'autre, allait fortement influencer le mouvement des électrons voisins. La façon d'encoder ce mouvement est donc d'introduire des particules esclaves tenant compte

des sites doublement, simplement et non occupés, et donc introduire une particule esclave, par site et par nombre d'occupation.

On introduit alors quatre bosons : pour les sites vides : e_i (e_i^\dagger), pour les sites simplement occupés, un boson par canal de spin σ : $p_{i\sigma}$ ($p_{i\sigma}^\dagger$) et un boson pour les sites doublement occupés : d_i (d_i^\dagger).

L'opérateur d'annihilation s'écrit donc :

$$c_{i\sigma} = z_{i\sigma} f_{i\sigma} \quad (7.1)$$

avec

$$z_{i\sigma} = e_i^\dagger p_{i\sigma} + p_{i-\sigma}^\dagger d_i \quad (7.2)$$

Ainsi, nous venons de formaliser le mouvement de l'électron. En effet, l'opérateur $z_{i\sigma}$ correspond bien au départ d'un électron de spin σ sur le site i : le premier terme correspond à la destruction de l'état simplement occupé $p_{i\sigma}$ au profit de l'état vide e_i^\dagger , tandis que le second terme correspond à la destruction de l'état doublement occupé d_i au profit d'un état simplement occupé $p_{i-\sigma}^\dagger$ par un électron de spin $-\sigma$. Il faut maintenant éliminer les états non-physiques. Physiquement, un site est soit vide, soit simplement occupé, soit doublement occupé. Ceci correspond donc à la contrainte, noté Q_i^1 , pour chaque site i :

$$e_i^\dagger e_i + \sum_{\sigma} p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i = 1 \quad (7.3)$$

Il faut aussi imposer la conservation du spin, ceci se fait en imposant la contrainte, noté $Q_{i\sigma}^2$:

$$c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} - d_i^\dagger d_i = 0 \quad (7.4)$$

l'hamiltonien de Hubbard reformulé en terme des bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein devient donc :

$$H = -t \sum_{i,j\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} + U \sum_i d_i^\dagger d_i + \sum_i (\lambda_i^1 Q_i^1 + \sum_{\sigma} \lambda_{i\sigma}^2 Q_{i\sigma}^2) \quad (7.5)$$

On pourrait penser que *Apparemment, nous avons compliqué le problème gratuitement!* [Nozières, 1986 (p 179)]. Bien au contraire! et pour cela, analysons l'hamiltonien ainsi reformulé terme à terme. Le premier terme, $-t \sum_{i,j\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma}$, correspond bien évidemment au terme d'énergie cinétique, mais il est maintenant un produit de deux types d'opérateurs : les opérateurs fermioniques $f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma}$ et les opérateurs bosoniques $z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma}$. Le produit des opérateurs bosoniques traduit bien le saut de l'électron du site i à j . Mais il faut surtout remarquer que sans ces opérateurs bosoniques, on serait face à un problème de fermions libres. Or les opérateurs bosoniques

contiennent la double occupation et donc l'effet des interactions (Eq : 7.2). Nous pressentons alors que l'effet des interactions sera bien de *renormaliser* la largeur de bande par rapport au problème sans interactions, et nous ne tarderons pas à les relier au résidu de quasi-particules. Le second terme $U \sum_i d_i^\dagger d_i$ correspond lui au terme de répulsion coulombienne. Le principal avantage de cette formulation en termes de particules esclaves apparaît maintenant clairement : le terme d'interaction coulombienne, *quartique* en opérateurs de fermions, est maintenant un terme *quadratique* en opérateurs de bosons. Enfin, les derniers termes imposent les contraintes Q_i^1 et $Q_{i\sigma}^2$ pour chaque site i et pour chaque canal de spin σ dans le cas de la contrainte $Q_{i\sigma}^2$, par des multiplicateurs de Lagrange λ_i^1 et $\lambda_{i\sigma}^2$.

7.2.2 Condensation des bosons.

La formulation originale de Kotiar-Ruckenstein fait intervenir une formulation d'intégrales fonctionnelles, puis une approximation de point selle. Mais cette approximation peut aussi se voir comme une *approximation de Champ Moyen* ou de condensation des bosons, c'est à dire à remplacer les opérateurs bosoniques par leur valeurs moyennes, *indépendantes de l'espace et du temps* [Nozières, 1986]. Ceci se traduit donc par (Équations 7.6 7.7 7.8) :

$$e_i \longrightarrow \langle e_i \rangle = \sqrt{n_e} = \sqrt{1 - n_\uparrow - n_\downarrow + n_d} \quad (7.6)$$

$$p_{i\sigma} \longrightarrow \langle p_{i\sigma} \rangle = p_\sigma = \sqrt{n_\sigma - n_d} \quad (7.7)$$

$$d_i \longrightarrow \langle d_i \rangle = \sqrt{n_d} \quad (7.8)$$

Gardons à l'esprit que nous tentons de redériver les résultats de la méthode de Gutzwiller-Brinkman-Rice. Nous sommes presque en position de le faire étant donné que nous avons fait le lien entre la renormalisation de la largeur de bande et les particules esclaves, via la réécriture de l'hamiltonien. Mais il reste encore une petite subtilité...

7.2.3 Gutzwiller-Brinkman-Rice retrouvé

Dans cette approximation de Champ Moyen, reste le problème du traitement des contraintes Q_i^1 et $Q_{i\sigma}^2$. Ces contraintes sont à imposer de façon *locale*, à chaque site i . Or cette approximation de Champ Moyen relaxe l'aspect local de ces contraintes, et en fait des contraintes *globales* (Équations 7.9 7.10) :

$$Q_i^1 \longrightarrow \langle Q_i^1 \rangle = 0 \quad (7.9)$$

$$Q_{i\sigma}^2 \longrightarrow \langle Q_{i\sigma}^2 \rangle = 0 \quad (7.10)$$

**New Functional Integral Approach to Strongly Correlated Fermi Systems:
The Gutzwiller Approximation as a Saddle Point**

Gabriel Kotliar⁽¹⁾ and Andrei E. Ruckenstein⁽²⁾

⁽¹⁾*Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139*

⁽²⁾*Department of Physics, University of California at San Diego, La Jolla, California 92093*
(Received 21 April 1986)

We propose a new functional integral representation of the Hubbard and Anderson models of lattice fermions. The simplest saddle-point approximation leads, at zero temperature, to the results derived from the Gutzwiller variational wave function. This approach uncovers the limitations of the Gutzwiller approximation and clarifies its connection to the "auxiliary-boson" mean-field theory of the Anderson model. This formulation leads to a novel strong-coupling mean-field theory which allows for a unified treatment of antiferromagnetism and ferromagnetism, metal-to-insulator transition, and Kondo compensation effects.

FIGURE 7.2 – Extrait de l'article original de Kotliar et Ruckenstein. L'accent est mis sur la reformulation des résultats de l'approximation de Gutzwiller.

Après cette approximation de Champ Moyen, écrivons alors 'brutalement', toujours dans le cas au demi-remplissage, le facteur de renormalisation $\langle z_\sigma^\dagger z_\sigma \rangle$ dans l'hamiltonien (Equation 7.5) :

$$\langle z_\sigma^\dagger z_\sigma \rangle = n_d \left(\frac{1}{2} - n_d \right) + n_d \left(\frac{1}{2} - n_d \right) + 2 \sqrt{n_d^2 \left(\frac{1}{2} - n_d \right)^2} \quad (7.11)$$

$$\langle z_\sigma^\dagger z_\sigma \rangle = 2n_d(1 - 2n_d) \quad (7.12)$$

Ce qui diffère du cas de Brinkman-Rice :

$$E[n_d] = -8|\epsilon|n_d(1 - 2n_d) + Un_d \quad (7.13)$$

On peut aussi voir que le résidu dans le cas non-interagissant, c'est à dire $U=0$, et au demi-remplissage, pour lequel $n_e = n_d = p_\sigma = 1/4$, vaut $1/4$, et non l'unité !

Ce problème réside dans la relaxation de l'aspect local des contraintes. Comment alors les réintroduire, tout en gardant la possibilité d'un traitement de type Champ Moyen ? Pour cela, il suffit de remarquer que le choix des opérateurs n'est pas unique. En effet, il existe différentes opérateurs, dont le spectre sera différent dans l'espace de Hilbert élargi, qui donc seront sensibles à l'imposition de la contrainte, mais qui ont le même spectre dans l'espace de Hilbert physique, imposé par les contraintes. Ainsi, on peut réabsorber les contraintes dans une redéfinition des opérateurs :

$$z_{i\sigma} \longrightarrow Z_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{1 - d_i^\dagger d_i - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma}}} z_{i\sigma} \frac{1}{\sqrt{1 - e_i^\dagger e_i - p_{i-\sigma}^\dagger p_{i-\sigma}}} \quad (7.14)$$

Ce choix est dicté par le fait que l'opérateur $\frac{1}{\sqrt{1 - d_i^\dagger d_i - p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma}}}$ a pour valeur propre 1 dans les états vides et simplement occupés par un électron de spin

σ , et que l'opérateur $\frac{1}{\sqrt{1-e_i^\dagger e_i - p_{i-\sigma}^\dagger p_{i-\sigma}}}$ a aussi pour valeur propre 1 dans les états simplement occupés par des électrons de spin $-\sigma$ et les états doublement occupés. Or (Equation : ??) le premier terme de l'opérateur z_{sigma}^\dagger correspondait justement à la transition entre l'état vide et l'état simplement occupé, et le second terme la transition entre l'état simplement occupé par un électron de spin $-\sigma$ et l'état doublement occupé. Ainsi, le produit par ces nouveaux opérateurs ne va pas modifier l'espace de Hilbert physique. Il est ensuite aisé de montrer, avec ces nouveaux opérateurs que le résidu de quasi-particules, Z , devient :

$$Z = \langle Z_\sigma^\dagger Z_\sigma \rangle = 8n_d(1 - 2n_d) \quad (7.15)$$

Et donc de redériver le resultat obtenu par la méthode de Gutzwiller! Évidemment, la discussion physique, menée au chapitre précédent en terme de Transition Métal-Isolant induite par l'annulation du résidu et donc la divergence de la masse effective sera identique.

7.3 Particules esclaves et bosons de Kotliar-Ruckenstein, en conclusion

Cette introduction à la méthodologie des particules esclaves, sur le cas directement relié à la Transition Métal-Isolant, appelle plusieurs points : Ainsi, outre son intérêt conceptuel, il apparait que cette méthode est bien plus compacte et plus simple que la fonction d'onde de Gutzwiller. Intrinsèquement, l'approximation de point selle, ou en d'autres termes la condensation du boson est une approximation de *basse énergie*, si bien qu'il n'est pas étonnant de retrouver le fait que l'on décrit bien le coté métallique de la Transition Métal-Isolant, qui était décrit par une méthode *variationnelle*. Néanmoins, en revenant à la formulation fonctionnelle, il est possible de dépasser le cadre de la formulation de Gutzwiller, et d'étudier les fluctuations au delà du point selle [Lavagna, 1990], et donc de pouvoir faire apparaître des excitations à plus haute énergie, incohérentes dans l'image du liquide de Fermi, comme les bandes de Hubbard.

Il est également possible de discuter dans le cadre conceptuel des particules esclaves la Transition Métal-Isolant induite par le dopage, et de montrer que dans le cas à $U=\infty$, le résidu est proportionnel au dopage. Ceci se fait en reformulant sur le modèle de Hubbard les bosons esclaves de Coleman, intrinsèquement construits sur le cas $U=\infty$ de l'hamiltonien d'Anderson, puis en condensant, de manière analogue au traitement que nous venons de présenter [Kotliar, 1991].

Enfin, il faut remarquer que cette démarche qui consiste à découpler le problème en interaction en une partie 'libre' (ici les opérateurs fermioniques) et une partie 'esclave' (ici les bosons), contenant les interactions, puis a effectuer une approximation de Champ Moyen sur lesdites particules esclaves,

a été abondamment utilisé sur les différentes particules esclaves présentés dans l'introduction de ce chapitre. Citons par exemple un tel traitement sur l'hamiltonien d'Anderson périodique décrivant les Fermions Lourds [Newns, Read, 1987], un traitement similaire sur les rotateurs esclaves, dont la partie en interaction se ramène à un modèle XY [Florens, Georges, 2003] [Florens, 2004], d'ou son utilisation aussi pour des problèmes de Magnétisme Quantique, et enfin sur les spins esclaves [de' Medici *et al.*, 2005]. Nous verrons néanmoins dans le chapitre suivant, dans le cadre du solveur d'impureté de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, une autre façon d'utiliser ce concept de particules esclaves, qui aura pour but de faire apparaître des structures à *haute énergie* inconvenablement décrites par cette approximation 'Champ Moyen'...

Chapitre 8

La théorie du Champ Moyen Dynamique

8.1 Introduction : Un point sur la schizophrénie des électrons

Il est maintenant temps de résumer ce parcours, depuis notre bien élémentaire gaz d'électrons indépendants, en le replaçant dans une perspective historique. Les années 60 ont vu l'avènement du liquide de Fermi et son cousin, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Peu de temps après l'hamiltonien de Hubbard et ses premiers traitements sont arrivés, suivis de près par la fonction d'Onde de Gutzwiller et au tout début des années 70, son application à la transition par Brinkman-Rice. Enfin, la reformulation par les bosons esclaves date du milieu des années 80. L'étude et le contrôle des matériaux recoupe toute cette période, avec à chaque fois un point de vue différent selon les avancées conceptuelles et les développements expérimentaux. Nous avons maintenant le problème bien posé, laissant apparaître la 'guérison' de la schizophrénie électronique assez proche!

Nous devons donc réconcilier les deux pôles : Le métal corrélé, avec sa divergence de la masse effective : une vision dans l'espace réciproque, donc des ondes planes, donc des phénomènes à longue distance et à basse énergie, en d'autres termes à basse fréquence. L'isolant, avec ses bandes de Hubbard, c'est à dire une vision dans l'espace réel, donc des excitations atomiques, à courte distance et donc à haute énergie, ou haute fréquence. Pour réaliser cette interpolation, une théorie 'complète' de la Transition Métal-Isolant se doit donc de réconcilier ces deux pôles. Il faut donc que sa 'pierre angulaire' soit dépendante de la fréquence. Comme nous allons le voir, c'est tout le sens du mot *dynamique* dans la Théorie du Champ Moyen Dynamique.

8.2 Le concept de Champ Moyen

Muni de cette prise de conscience, tournons nous vers le Champ Moyen, une théorie centenaire, mais qui constitue encore souvent la base, sous des reformulations plus modernes, des traitements de la Mécanique Statistique, et revenons aux sources : Pierre Weiss en 1907 (Figure 8.1).

Champ moléculaire. — Je me propose de montrer ici que l'on peut fonder une théorie du ferromagnétisme sur une hypothèse extrêmement simple concernant ces actions mutuelles. Je suppose que chaque molécule éprouve de la part de l'ensemble des molécules environnantes une action égale à celle d'un champ *uniforme* NI proportionnel à l'intensité d'aimantation et de même direction qu'elle. On

FIGURE 8.1 – Extrait de ‘l’hypothèse du champ moléculaire et de la propriété ferromagnétique’ Pierre Weiss, 1907

Le point-clé est ce mot en italique : *uniforme*. Ainsi une théorie de Champ Moyen est d’autant plus exacte que la dimensionnalité du problème est grande, ou que la coordination du site est élevée. Elle devient même exacte dans la limite de cette coordination infinie. Réexaminer le problème de Hubbard va nous permettre de fructueuses analogies avec le problème d’Ising. Dans ce dernier cas, le champ de Weiss : l’influence des autres sites sur un site donné, est donné donc par une ‘aimantation’, ou un champ magnétique fictif uniforme. L’invariance par translation impose ensuite la condition d’autocohérence. Sur le problème de Hubbard, l’influence des autres sites sera bien lié au facteur de saut t : le ‘commerce électronique’ que fera un site précis avec les autres sites. Le spin Ising, quantité *locale* sera donc bien relié à l’occupation de ce site donné, et sera donc bien dépendante de l’échelle d’énergie U . L’analogie Ising/Hubbard est maintenant claire : La quantité *locale* sera bien une fonction de Green locale, un ‘locateur’, pourrait t’on dire!, plutôt qu’un propagateur et le champ effectif un propagateur qui ‘boucle’ sur le site considéré, traduisant le couplage du site au reste du réseau et la condition d’autocohérence.

Alors nous pouvons maintenant remplacer notre problème sur réseau, le modèle de Hubbard, par un problème à un site couplé de façon autocohérente à un bain. Restera à faire en sorte que l’hybridation soit dépendante de la fréquence (Figure 8.2). Or un modèle d’une impureté couplée à un bain est un modèle d’Anderson, que nous avons présenté au chapitre 3. Il nous reste à formaliser ces considérations intuitives, à la base de la Théorie du Champ Moyen Dynamique.

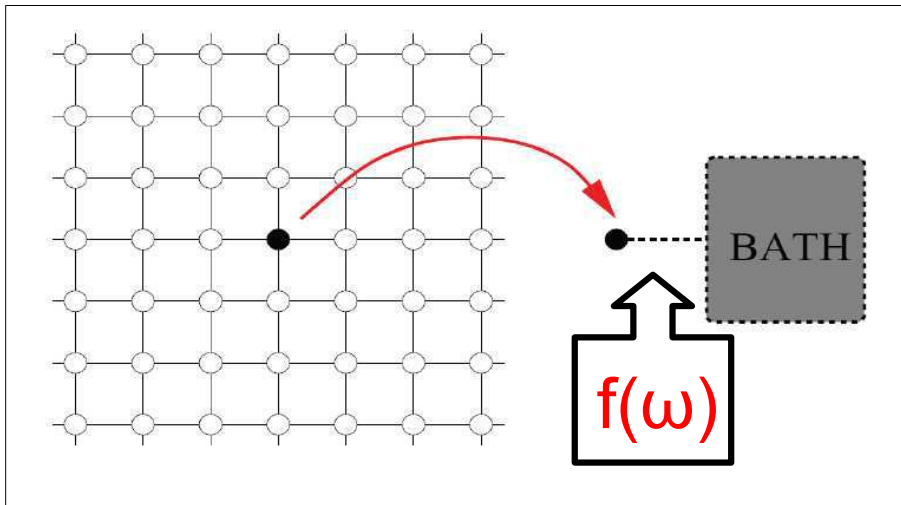


FIGURE 8.2 – Représentation de l’idée de champ moyen : un problème sur réseau est remplacé par un site couplé à un bain. Dans le cas *dynamique*, ce couplage est dépendant de la fréquence

8.3 Fonction de Green à température finie et intégrales fonctionnelles

Afin de faire ce passage de l’intuition au formalisme, nous avons besoin de nouveaux outils du problème à N corps : les fonctions de Green à température finie, et des notions sur les intégrales fonctionnelles. Là encore, il ne s’agit que du minimum vital, afin de rendre ce document, sans mauvais jeu de mots !, ‘autocoherent’. Nous renvoyons aux traités sur le sujet pour des approfondissements. [Mahan, 2000][Abrikosov *et al.*, 1975]

8.3.1 Fonctions de Green à température finie

L’extension à température finie pourrait se faire en étendant la définition à température nulle comme la moyenne thermodynamique dans l’ensemble grand canonique, et donc de considérer l’objet :

$$\mathcal{G}_\sigma(k, t) = \frac{\text{Tr}[e^{-\beta H'} T c_\sigma(k, t) c_\sigma^\dagger(k, t=0)]}{\text{Tr} e^{-\beta H'}} \quad (8.1)$$

Avec $H' = H - \mu N$ Néanmoins, les pôles de cet objet, dans le plan complexe, possèdent maintenant une partie imaginaire, du fait de l’opérateur densité $e^{-\beta H'}$, et une partie réelle, du fait de l’opérateur évolution $e^{iH't}$. La situation est donc bien moins simple que dans le cas à température nulle où les pôles étaient purement réels. Afin de ramener tous les pôles sur l’axe réel, on va donc introduire un *temps imaginaire*, et donc écrire l’évolution des opérateurs

dans la représentation de Heisenberg comme :

$$\mathcal{O}(\tau) = e^{H'\tau} O e^{-H'\tau} \quad (8.2)$$

Muni de ce temps imaginaire, on peut donc maintenant définir la fonction de Green à température finie comme :

$$\mathcal{G}_\sigma(k, \tau) = \frac{\text{Tr}[e^{-\beta H'} T c_\sigma(k, \tau) c_\sigma^\dagger(k, \tau = 0)]}{\text{Tr} e^{-\beta H'}} \quad (8.3)$$

L'on peut montrer assez simplement, en utilisant les propriétés d'anticommutation fermioniques, que cette fonction est antipériodique de période 2β , soit :

$$\mathcal{G}(k, \tau + \beta) = -\mathcal{G}(k, \tau) \quad (8.4)$$

Ainsi, cette fonction de Green étant périodique dans le temps, sa transformée de Fourier temporelle fera donc intervenir des fréquences discrètes, les *fréquences de Matsubara*, définies comme :

$$\omega_n = \frac{(2n + 1)\pi}{\beta} \quad (8.5)$$

La dérivation de la représentation spectrale suit le même cheminement que celle à température nulle, et on obtient :

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{Z_G} \sum_{a,b} |\langle a | c_k | b \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E'_a} + e^{-\beta E'_b}}{i\omega_n + E'_a - E'_b} \quad (8.6)$$

Avec $Z_G = \text{Tr} e^{-\beta H'}$ Elle a donc une structure similaire à celle rencontrée dans le traitement à température nulle, mais il faut surtout remarqué qu'elle fait maintenant intervenir les transitions entre les états excités. En introduisant la densité spectrale :

$$\rho(k, \omega) = \frac{1}{Z_G} \sum_{a,b} |\langle a | c_k | b \rangle|^2 (e^{-\beta E'_a} + e^{-\beta E'_b}) \delta(\omega + E'_a + E'_b) \quad (8.7)$$

On a donc :

$$G(k, i\omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\rho(\omega)}{i\omega_n - \omega} \quad (8.8)$$

Il est tout à fait possible d'utiliser sur ces objets le théorème de Wick et donc le développement diagrammatique, avec une construction complètement parallèle au développement à température nulle [Abrikosov *et al.*, 1975]. Dans le cas à température nulle, nous devons intégrer à chaque vertex. Ici, du fait de la discrétisation des fréquences, nous aurons à sommer sur les fréquences de Matsubara. Cette procédure est décrite en détail dans : [Mahan, 2000].

8.3.2 Intégrales fonctionnelles

Il existe une version alternative de la formulation du problème à N corps : les intégrales de chemin ou intégrales fonctionnelles. Nous allons en présenter les rudiments, car cela est ainsi que la Théorie du Champ Moyen Dynamique a été formulé. La encore, il existe un excellent livre de référence sur le sujet, dont cette présentation est inspirée : [Negele, Orland, 1989], que le lecteur curieux et/ou ambitieux pourra consulter ¹

La philosophie générale des intégrales fonctionnelles et de remplacer la manipulation des opérateurs par des calculs à priori plus simples, se ramener à des intégrales ordinaires. Leur formulation peut apparaitre abstraite, mais elle est néanmoins puissante ! La encore, il est nécessaire d'introduire quelques préliminaires mathématiques : leur 'pierre angulaire' est constitué par différentes intégrales gaussiennes, généralisés au cas multidimensionnel, réel, puis complexe, puis enfin autour de nombres anticommutants, traduisant l'anticommutation des fermions, les algèbres de Grassmann. Commençons donc par le cas d'une intégrale multidimensionnelle réelle, avec comme variable $(x_1 \dots x_N)$ et A une matrice $N \times N$ positive symétrique réelle, donc diagonalisable. On peut alors montrer la formule 8.9

$$\int \frac{dx_1 \dots dx_N}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i A_{ij} x_j + \sum_i x_i J_i} = [Det A]^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2} \sum_{ij} J_i A_{ij}^{-1} J_j} \quad (8.9)$$

Pour démontrer cette formule, il suffit de considérer le changement de variable qui diagonalise A, puis d'utiliser la formule pour l'intégrale gaussienne simple : $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$.

On peut, en suivant le même raisonnement, étendre cette intégrale au cas complexe, avec comme variable $(x_1 \dots x_N)$ ainsi que son conjugué, et H étant une matrice $N \times N$, avec une partie hermitienne positive. Dans ce cas, l'on obtient (8.10)

$$\int \prod_{i=1}^N \frac{dx_i^* dx_i}{2\pi i} e^{-\sum_{ij} x_i^* H_{ij} x_j + \sum_i (J_i^* x_i + J_i x_i^*)} = [Det H]^{-1} e^{\sum_{ij} J_i^* H_{ij}^{-1} J_j} \quad (8.10)$$

Nous venons de traiter des réels ou des complexes ordinaires, donc commutant ! Ces formules pourraient donc directement être utilisées si nous avions affaire à des bosons. Mais nous allons rencontrer des fermions, et il faut donc traduire les relations d'anticommutation fermioniques dans des nombres 'ordinaires', ce qui va donner lieu aux algèbres de Grassmann. Considérons alors l'extension de la variable complexe multidimensionnelle, $(z_1 \dots z_n)$. La traduction de l'anticommutation sera donc (Eq 8.11 et 8.12) :

$$z_i z_j = -z_j z_i \quad (8.11)$$

1. Ce livre en vaut d'ailleurs particulièrement la peine ! Parole de 'bibliophile' !

$$z_i z_j^* = -z_j^* z_i \quad (8.12)$$

Et donc en particulier (Eq 8.13) :

$$z_i^2 = 0 \quad (8.13)$$

Considérons maintenant, pour simplicité, une seule variable de Grassmann complexe, z . Il découle des propriétés que nous venons de décrire que le polynôme le plus général que l'on peut alors écrire est : (Eq 8.14)

$$P(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^* + a_{12} z z^* \quad (8.14)$$

Ainsi, par analogie avec la dérivation ordinaire, on peut donc montrer que la dérivation sur les algèbres de Grassmann consiste en (8.15) :

$$\frac{\partial P(z)}{\partial z} = a_1 + a_{12} z^* \quad (8.15)$$

Et nous pouvons définir de la même manière les intégrales (Eq 8.16) :

$$\int dz = 0 \quad \int dz^* = 0 \quad \int dz z = 1 \quad \int dz^* z^* = 1 \quad (8.16)$$

Muni de ces propriétés, et en suivant le même cheminement que dans le cas commutant, nous sommes donc en mesure de calculer l'intégrale gaussienne généralisée. En considérant des variables de Grassmann complexes multidimensionnelles $(z_1 \dots z_N)$ et $(\eta_1 \dots \eta_N)$, et H une matrice $N \times N$ hermitique, l'on peut montrer la formule (Eq 8.17) :

$$\int \prod_{i=1}^N dz_i^* dz_i e^{-\sum_{ij} x_i^* H_{ij} x_j + \sum_i (\eta_i^* x_i + \eta_i x_i^*)} = [Det H] e^{\sum_{ij} \eta_i^* H_{ij}^{-1} \eta_j} \quad (8.17)$$

Nous pouvons faire un pas de plus vers la physique. Gardons en tête cette idée-clé : remplacer les opérateurs par des nombres ; Pour cela, il nous faut introduire une base d'états quantiques suffisamment simple sur laquelle nous allons pouvoir transposer l'action des opérateurs en opérations sur nos algèbres de Grassmann. La base la plus usitée est celle fournie par les *états cohérents*, qui sont, dans le cas bosonique, les états propres de l'oscillateur harmonique. L'on peut d'ailleurs montrer qu'il s'agit des paquets d'ondes d'incertitude minimale. Transposons directement ces concepts au cas fermionique, et écrivons l'état cohérent, étiqueté justement par un élément de l'algèbre de Grassmann :

On considère un élément d'une algèbre de Grassmann $z=(z_1 \dots z_n)$. L'état cohérent correspondant est donc :

$$|z \rangle = e^{\sum_i z_i a_i^\dagger} |0 \rangle \quad (8.18)$$

Trois propriétés vont être fondamentales pour la suite :

Ces états cohérents ne sont pas orthogonaux : leur recouvrement est donc non nul et vaut :

$$\langle z|z' \rangle = e^{\sum_i z_i^* z'_i} \quad (8.19)$$

Ces états cohérents forment une base : on a donc une relation de fermeture, qui s'écrit :

$$1 = \int \prod_i dz_i^* dz_i e^{-\sum_i z_i^* z_i} |z \rangle \langle z| \quad (8.20)$$

Enfin, on peut montrer la formule de la trace pour un opérateur A :

$$Tr(A) = \int \prod_i dz_i^* dz_i e^{-\sum_i z_i^* z_i} \langle -z|A|z \rangle \quad (8.21)$$

Nous avons maintenant tous les éléments pour aborder la formulation fonctionnelle ! Considérons pour cela la fonction de partition :

$$Z = Tr e^{-\beta H} \quad (8.22)$$

On peut donc la décrire en introduisant un temps imaginaire qui parcourrait l'intervalle $[0, \beta]$. Ainsi, nous pouvons utiliser la formule de la trace (Eq 8.21), pour obtenir :

$$Z = \int \prod_i dz_i^* dz_i e^{-\sum_i z_i^* z_i} \langle -z|e^{-\beta H}|z \rangle \quad (8.23)$$

Il reste à calculer cette intégrale. Tout d'abord, remarquons que le cas fermionique, nous avons exigé des conditions aux limites antiperiodiques : $Z_0 = -z_\beta$. Pour cela, nous allons *discrétiser* ce temps imaginaire, en $M-1$ tranches d'épaisseur β/M , et, entre deux tranches de temps, introduire la relation de fermeture des états cohérents (Eq : 8.20). La fonction de partition s'écrit alors :

$$\begin{aligned} Z &= \int \prod_i dz_i^* dz_i e^{-\sum_i z_i^* z_i} \langle -z_0|e^{-\beta H(z_0, z_1)} \int \prod_i dz_{i1}^* dz_{i1} e^{-\sum_{i1} z_{i1}^* z_{i1}} |z_1 \rangle \\ &\quad \langle z_1|e^{-\beta H(z_1, z_2)} \int \prod_{i2} dz_{i2}^* dz_{i2} e^{-\sum_{i2} z_{i2}^* z_{i2}} |z_2 \rangle \langle z_2| \dots \\ &\quad \dots \langle z_{M-1}|e^{-\beta H(z_{M-1}, z_M)} \int \prod_{iM} dz_{iM}^* dz_{iM} e^{-\sum_{iM} z_{iM}^* z_{iM}} |z_M \rangle \langle z_M|z_\beta \rangle \end{aligned} \quad (8.24)$$

Que l'on peut réécrire comme :

$$Z = \int \prod_{k=1}^{M-1} \prod_i dz_{ik}^* dz_{ik} e^{-\sum_{k=1}^{M-1} \sum_i z_{ik}^* z_{ik}} \prod_{k=1}^{M-1} \langle z_k|e^{-\beta H(z)}|z_{k+1} \rangle \quad (8.25)$$

Nous avons considéré une discrétisation, et il reste à passer à la limite continue, ce qui revient à faire tendre l'épaisseur de la tranche de temps vers zéro, ou leur nombre vers l'infini. Dans ce cas, nous pouvons développer l'exponentielle, et ne conserver que les deux premiers termes du développement limité. Ainsi, l'on a donc entre deux intervalles de temps k et $k+1$:

$$\langle z_k | e^{-\beta H(z)} | z_{k+1} \rangle = \langle z_k | 1 - \epsilon H(z, z) + O(\epsilon^2) | z_{k+1} \rangle \quad (8.26)$$

Elle fait donc apparaître le recouvrement entre deux états cohérents des tranches de temps consécutifs : ceci entraîne donc l'apparition d'un terme 'cinétique' :

$$e^{-z_k^* z_k} \langle z_k | z_{k+1} \rangle = z_k^* \frac{(z_k - z_{k-1})}{\epsilon} = z_k^* \frac{\partial}{\partial \tau} z \quad (8.27)$$

La fonction de partition s'écrit donc :

$$Z = \int_0^\beta \mathcal{D}(z^* z) e^{-S} \quad (8.28)$$

Avec la mesure d'intégration :

$$\mathcal{D}(z^* z) = \prod_{k=1}^M \prod_i dz_{i,k}^* dz_{i,k} \quad (8.29)$$

Ainsi que l'action :

$$S = \int_0^\beta d\tau z^*(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} z(\tau) + H(z^*(\tau), z(\tau)) \quad (8.30)$$

Nous venons ainsi de réaliser le passage de la formulation hamiltonienne à la formulation fonctionnelle, que nous allons manipuler dans notre étude de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Ayant remplacé nos 'vieille' formulation 'opérateurs' par des nombres, nous disposons aussi d'un théorème de Wick et donc d'un traitement perturbatif. Ainsi, si nous décomposons l'hamiltonien complet et un terme libre H_0 et un terme d'interaction H_{int} , la fonction de partition s'écrit donc en fonction de la fonction correspondant à l'hamiltonien libre $Z_0 = Tr(e^{-\beta H_0})$ et du terme d'interaction :

$$Z = Z_0 \langle e^{-\int_0^\beta d\tau H_{int}(\tau)} \rangle_0 \quad (8.31)$$

ou $\langle \rangle_0$ signifie que les moyennes ont été prises par rapport à l'hamiltonien H_0 . Ce terme peut alors faire l'objet d'un développement en puissances de l'interaction, du fait du théorème de Wick. Il repose sur la formule (Eq : 8.32), que l'on peut montrer à partir de l'équation (Eq 8.9) en dérivant par rapport aux sources J et J^* en $J(J^*) = 0$:

$$\int \mathcal{D}(z^*, z) z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_n} z_{j_n}^* \dots z_{j_2}^* z_{j_1}^* e^{-\sum_{ij} z_i^* M_{ij} z_j} =$$

$$\int \mathcal{D}(z^*, z) e^{-\sum_{ij} z_i^* M_{ij} z_j} \sum_P (-1)^P M_{i_{Pn}, j_n}^{-1} \dots M_{i_{P1}, j_1}^{-1} \quad (8.32)$$

ou \sum_P signifie la somme sur toutes les permutations. Du fait de l'anticommutation grassmannienne, nous avons, comme dans le cas opérateur, que les contractions de type $z^*(\tau)z^*(\tau')$ et $z(\tau)(\tau')$ seront nulles, si bien que la somme sur les permutations se réduit à la somme sur toutes les contractions possibles. Or ces contractions ne sont rien d'autres que les fonctions de Green, que l'on peut explicitement calculer par les formules d'intégrales gaussiennes que nous venons de rappeler. Nous aurons directement l'occasion de mettre en pratique ce formalisme dans le Monte Carlo en Temps Continu en puissances de l'interaction comme solveur d'impureté dans quelques pages...

Il est aussi utile de signaler *l'approximation de point selle*, qui consiste à déterminer le maximum de l'action, et à approximer la valeur de l'intégrale gaussienne par une fonction rectangulaire, le maximum multiplié par la demi-largeur. cette approximation sera d'autant plus valide qu'il existe un petit paramètre de contrôle, ou, en d'autres termes, que la fonction est d'autant plus 'piquée' autour de son maximum. Il s'agissait de la formulation originelle des bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein [Kotliar Ruckenstein, 1986], présentée sous une approche plus intuitive en termes de condensation des bosons.

Nous en avons assez pour aborder la construction de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, et nous renvoyons la encore à la référence [Negele Orland, 1989] pour des approfondissements.

8.4 La Théorie du Champ Moyen Dynamique : Construction

8.4.1 Autour de la limite de la dimensionalité infinie

Ayant une idée claire du Champ Moyen, nous allons pouvoir cerner les importantes simplifications que va nous apporter le cas de la dimensionalité infinie. Considérons pour cela le modèle d'Ising avec une interaction de portée infinie [Negele Orland, 1989],[Vollhardt, 1992],[Vollhardt, 1994], avec une coordinence Z . Pour maintenir la limite thermodynamique, il est nécessaire de considérer la constante d'échange :

$$J \rightarrow J^* = \frac{J}{Z} \quad (8.33)$$

avec J^* constant, afin de maintenir l'énergie finie. Il faut transposer cette idée à l'hamiltonien de Hubbard, et, en vertu de notre analogie Hubbard/Ising, la quantité à 'rescaler'² est l'amplitude de saut t . Plaçons nous alors sur un

2. désolé pour cet anglicisme, mais l'auteur n'a pas trouvé mieux !

réseau hypercubique de dimension d , et considérons y un hamiltonien non interagissant de type liaisons fortes, avec une amplitude de saut t . On peut montrer, lorsque la dimensionalité tend vers l'infini, que la densité d'états tend vers une gaussienne :

$$D_d(\omega) \rightarrow \frac{1}{2t\sqrt{\pi d}} e^{-\left(\frac{\omega}{2t\sqrt{d}}\right)^2} \quad (8.34)$$

Ainsi, afin de maintenir une limite physique, il apparait que, à l'instar de ce que nous avons présenté sur le modèle d'Ising, que l'amplitude de saut doit être 'rescalé' comme [Vollhardt, 1992],[Vollhardt, 1994] [Metzner, Vollhardt, 1989] :

$$t \rightarrow \frac{t^*}{\sqrt{2d}} \quad (8.35)$$

Ainsi, la densité d'états pour le réseau hypercubique en dimension infinie devient :

$$D(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t^{*2}}} e^{-\frac{1}{2}(\omega/t^*)^2} \quad (8.36)$$

Ou, en d'autres termes, la connexion entre deux sites s'écrit :

$$t_{ij} = t^{|i-j|/2} \quad (8.37)$$

Nous venons de 'rescaler' l'amplitude de saut en dimension infinie. Il est néanmoins important de remarquer que ledit 'rescaling'(Equation 8.35) permet de capturer la Transition Métal-Isolant, car énergie cinétique et énergie de répulsion coulombienne restent du même ordre, ce qui n'aurait pas été le cas avec un 'rescaling' 'classique' du modèle d'Ising (Equation 8.33). Ce constat est la base de la présentation 'Méthode de la Cavité' de la Théorie du Champ Moyen Dynamique [Georges *et al.*, 1996]. Explorons les conséquences physiques de cette approximation : Ceci peut par exemple être illustré en considérant le diagramme, figure 8.3, représentant la self-énergie pour l'hamiltonien de Hubbard au deuxième ordre dans l'espace des positions. Ainsi, du fait du 'rescaling' de l'amplitude de saut contenu dans l'équation 8.35, provenant de la limite $d \rightarrow \infty$, le diagramme se 'replie' donc sur lui même. Ainsi, le problème devient donc purement *local*. Purement local permet donc de cerner les importantes simplifications, c'est à dire que les quantités qui seraient *a priori* dépendantes de k , tel que les self-énergies ou les vertex d'interactions ne vont plus en dépendre [Metzner, Vollhardt, 1989], [Müller-Hartmann, 1989], [Vollhardt, 1992], [Vollhardt, 1992]. Nous venons de formaliser le point-clé de idée intuitive de la dimensionalité infinie. Un site, coordonné à une infinité de voisins, est ainsi au centre d'une sphère, dans laquelle, il n'y a pas de direction privilégiée. D'où l'indépendance en fonction de la direction de propagation, c'est à dire du vecteur d'onde ! Un autre point de vue consiste à dire que si le problème est purement local dans l'espace *réel*, du fait des propriétés de la Transformée de Fourier, il devient indépendant

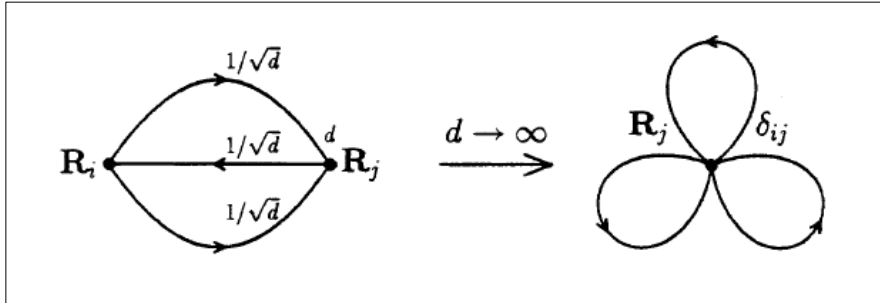


FIGURE 8.3 – Diagrammes de la self-energie du modèle de Hubbard dans l’espace des positions, et son ‘repliement’ (‘collapse’) dans le cas de la dimensionnalité infinie. Les quantités deviennent donc purement *locales* [Vollhardt, 1992], [Vollhardt, 1992].

de la direction dans l’espace réciproque !

Si la densité d’états gaussienne est une limite simple provenant de la dimensionnalité infinie pour le système non-interagissant, il est utile d’en considérer une autre, que nous avons en fait déjà rencontré dans la transition à la Hubbard au chapitre 5 (présentation de l’approximation de Hubbard III), la densité d’états elliptique :

$$D(\omega) = \frac{2}{\pi D^2} \sqrt{D^2 - \omega^2} \theta(D^2 - \omega^2) \quad (8.38)$$

On peut montrer qu’elle dérive d’un réseau de Bethe de dimensionnalité infinie, c’est à dire, un arbre (Cayley tree), ou, en considérant un site particulier du réseau, celui ci est lié à d sites, puis, ces sites de ce premier cercle de coordination sont eux même liés à d autres sites, et ainsi de suite... Cette forme de densité d’états non interagissante est aussi particulièrement utile : déjà, dans le cadre l’approximation de Hubbard III, elle permettait une équation fermée pour la fonction de Green, et donc le calcul de la densité d’états. De la même façon, elle donnera aussi une autocoherence directe pour l’un des ‘solveurs d’impureté’ historiques, la Théorie des Perturbations Itérées [Georges, Kotliar, 1992], [Georges, Krauth, 1993].

8.4.2 Formulation(s)

Il existe plusieurs façons de dériver l’action de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, chacune correspondant finalement à une vision physique différente [Georges *et al.*, 1996]. Elle peut pas exemple être dérivée d’une expansion autour de la limite atomique, dont le germe se trouvait déjà dans les articles originaux de Hubbard [Hubbard, 1966], et reformulée près de 30 ans après [Metzner, 1991]. Une autre dérivation est souvent présentée : celle de

la méthode de la cavité. Elle est la plus proche des concepts de la Physique Statistique et du Champ Moyen, car, elle consiste à isoler un site du réseau, et à construire l'action *effective* des autres sites. Cette action est dérivée en tenant compte du rescaling de l'amplitude de saut, $t_{ij} \rightarrow t^{\frac{|i-j|}{2}}$. Cette action effective, l'effet de l'environnement sur le site considéré, traduit le parcours d'un électron qui va quitter le site, se promener de site en site, puis revenir au site considéré. On peut donc aussi en donner une interprétation physique en terme de *milieu effectif*, dans la même philosophie que l'approximation du potentiel cohérent (CPA) que nous avons rencontré lors de l'étude de l'approximation de Hubbard III. La relation d'autocohérence trouve alors son origine dans la contrainte que le milieu effectif, non interagissant, ne doit pas introduire plus de diffusion que le milieu réel, en interaction.

Néanmoins, pour utiliser les concepts utilisés au long de cet exposé, et ainsi insister sur l'aspect 'Champ Moyen', d'un site couplé à un bain, nous présenterons la dérivation basée sur le modèle d'impureté d'Anderson, plus intuitive [Georges, Kotliar, 1992], [Georges, 2004].

Commençons alors par rappeler le modèle d'impureté d'Anderson, dans sa version la plus simple, avec un seul niveau pour l'impureté, d'énergie ϵ_d . Il s'écrit donc (Eq :8.39) :

$$H = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + U n_\sigma n_{-\sigma} + (\epsilon_d - \mu)(d_\sigma^\dagger d_\sigma + d_{-\sigma}^\dagger d_{-\sigma}) + \sum_{k\sigma} V_{kd}(c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma + d_\sigma^\dagger c_{k\sigma}) \quad (8.39)$$

Ayons néanmoins à l'esprit ce qui va survenir dans le cadre de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, par rapport au simple modèle d'impureté d'Anderson, ou la forme du bain métallique donné par la relation de dispersion ϵ_k était fixe. Ici, du fait de l'autocohérence entre le bain et l'impureté, elle va acquérir une structure en fréquence, qui va se modifier au cours des boucles d'autocohérence DMFT, conduisant ainsi au métal ou à l'isolant.

En utilisant le formalisme des intégrales fonctionnelles nous pouvons donc réaliser le passage de l'hamiltonien à l'action correspondante, et obtenir (Eq 8.40)

$$S = \int_0^\beta d\tau \sum_{k,\sigma} c_{k,\sigma}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \epsilon_k \right) c_{k,\sigma} + \sum_\sigma d_\sigma^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \epsilon_d - \mu \right) d_\sigma + U n_\sigma n_{-\sigma} \\ + \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_{k\sigma} V_{kd} (c_{k\sigma}^\dagger(\tau) d_\sigma(\tau') + d_\sigma^\dagger(\tau) c_{k\sigma}(\tau')) \quad (8.40)$$

Nous allons nous focaliser sur le couplage entre le site et le bain. Pour cela, nous allons 'intégrer les fermions du bain métallique', en utilisant la formule (Eq 8.17) ou le rôle de la matrice H est joué par la partie non interagissante $\frac{\partial}{\partial \tau} + \epsilon_k$ et le vecteur η par le couplage $V_{kd} d_\sigma(\tau')$ entre le site et le bain.

Ainsi, ceci fait apparaître la fonction de partition des fermions du bain, en préfacteur multiplicatif. Ainsi, après cette intégration sur les fermions du bain, l'hybridation, la quantité clé, s'écrit, après une transformée de Fourier temporelle (Eq 8.41) :

$$\Delta(i\omega_n) = \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{i\omega_n - \epsilon_k} \quad (8.41)$$

Nous pouvons déjà intuitiver avec cette équation le point-clé de la Théorie du Champ Moyen Dynamique : la dépendance en fréquence du couplage. Étant donné que la structure du bain va acquérir au fil des boucles d'autocoherence DMFT une dépendance en fréquence, contenue dans ϵ_k , l'hybridation va elle aussi devenir dépendante en fréquence : voilà tout le sens du *Dynamique* ! Après ces opérations, nous arrivons donc à l'action effective pour les électrons sur l'impureté (Eq 9.5) :

$$S = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma d_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') d_\sigma(\tau') + U \int_0^\beta n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) d\tau \quad (8.42)$$

Nous pouvons donc en donner une interprétation physique : le premier terme, avec le propagateur $\mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau')$ correspond à 'l'exploration' du reste du réseau par l'électron. Le second terme, $U \int_0^\beta n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) d\tau$, correspond à la répulsion sur site. La Transformée de Fourier $\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n)$ est donc :

$$\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \epsilon_0 - \Delta(i\omega_n) \quad (8.43)$$

On introduit ensuite la fonction de Green G du système en interaction, ce qui définit donc la self-énergie via une equation de Dyson (Eq : 8.44) :

$$\Sigma_{imp} = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - G^{-1}(i\omega_n) \quad (8.44)$$

Ou encore, en utilisant les quantités que nous venons de manipuler, en particulier afin de faire apparaître la fonction d'hybridation :

$$\Sigma_{imp} = i\omega_n + \mu - \epsilon_0 - \Delta(i\omega_n) - G^{-1}(i\omega_n) \quad (8.45)$$

La fonction de Green du réseau est elle définie de la manière usuelle, et sa transformée de Fourier temporelle et spatiale est donc (Eq 8.46) :

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \epsilon_d - \epsilon_k - \Sigma(k, i\omega_n)} \quad (8.46)$$

Jusqu'ici nous n'avons fait aucune approximation : et même si nous avons intuité la physique en discutant de la fonction d'hybridation, nous avons

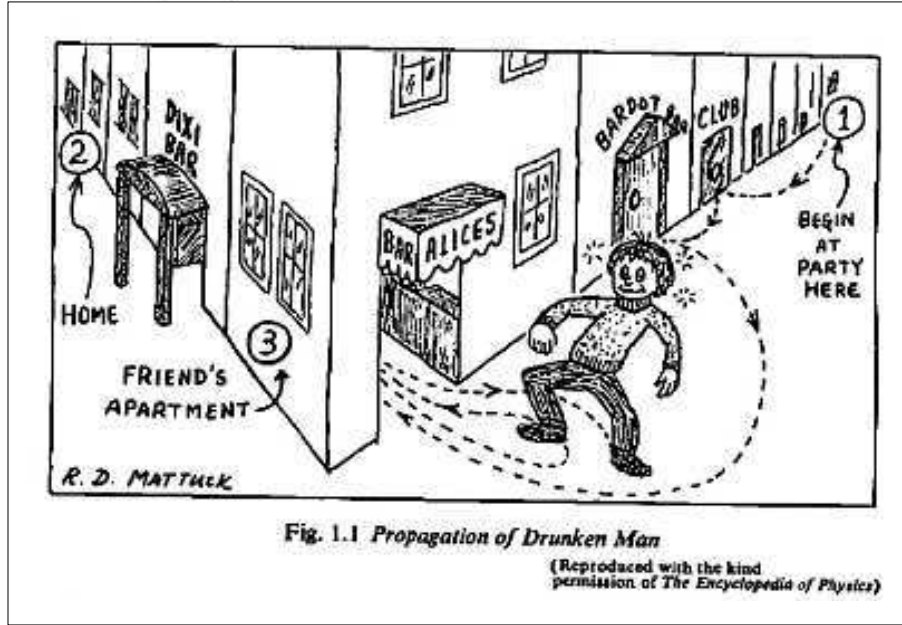


FIGURE 8.4 – illustration du propagateur $\mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau')$: ce propagateur traduit l'exploration du reste du réseau, sauf que dans le cas de la DMFT, le point de départ et le point d'arrivée sont identiques. [Matthuck, 1992]

considéré seulement le modèle d'Anderson, sans tenir compte du fait qu'il s'agissait du mapping du modèle de Hubbard en dimension infinie et de donc de la vision Champ Moyen ! Il reste à faire ce mapping et à utiliser les approximations qui en découlent : l'autocohérence et la localité de la self-énergie devient purement *locale*. Ainsi, *l'approximation* clé consiste à poser que la self-énergie du réseau, coïncide avec la self-énergie de l'impureté, Σ_{imp} et l'on va donc négliger toutes les autres composantes de la self-énergie pour des sites différents.

$$\Sigma_{imp} = \Sigma_{ii} \text{ et } \Sigma_{ij} = 0 \quad (8.47)$$

L'objet sur lequel nous nous étions focalisé était la fonction de Green locale $\langle d_\sigma^\dagger d_\sigma \rangle$ du problème sur réseau. Nous sommes en voie de l'obtenir. En effet, nous avons la fonction de Green du réseau $G(k, i\omega_n)$, et, venons d'identifier self-énergie de l'impureté et self-énergie du réseau : (Eq 8.45). Toute la connaissance de la fonction de Green en découle et pour en prendre la composante locale, il suffit donc de sommer sur k .

$$\sum_k \frac{1}{\Delta(i\omega_n) + G(i\omega_n)^{-1} - \epsilon_k} = G(i\omega_n) \quad (8.48)$$

Ce que l'on peut réécrire en utilisant la densité d'états du système non-

interagissant $D(\epsilon)$, comme :

$$\int d\epsilon \frac{D(\epsilon)}{\Delta(i\omega_n) + G(i\omega_n)^{-1} - \epsilon} = G(i\omega_n) \quad (8.49)$$

Nous voici donc arrivé à l'équation *autocoherente* entre l'occupation du site, mesuré par la fonction de Green locale G , et l'hybridation au bain, mesurée par Δ .

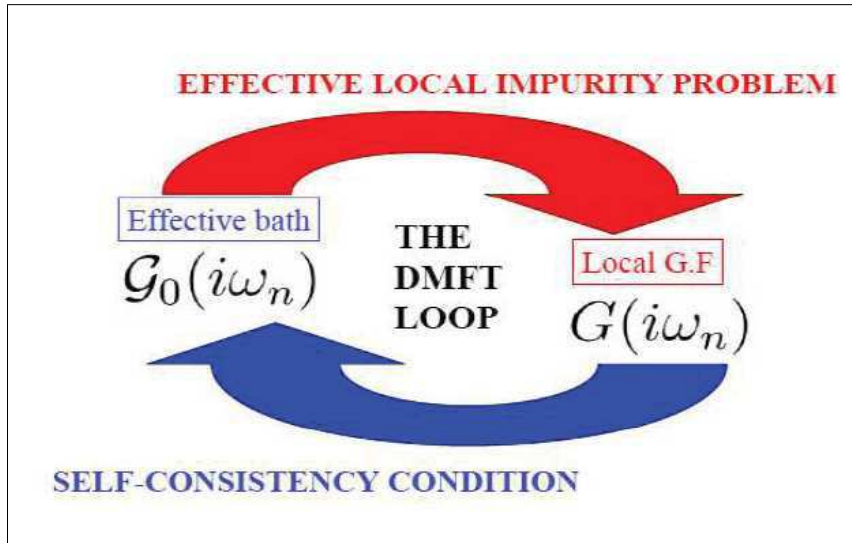


FIGURE 8.5 – Boucle d'autocoherence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. La boucle est amorcée par la proposition d'une fonction d'essai pour la fonction de Green $\mathcal{G}(i\omega_n)$. La self-énergie locale est alors réinjectée dans l'expression de la fonction de green $G(i\omega_n)$, selon l'équation 8.44. Ceci permet de déterminer la fonction de Green du bain, à partir de laquelle $\mathcal{G}(i\omega_n)$ est de nouveau calculé, jusqu'à atteindre la convergence.

8.4.3 Interpolation entre deux limites et interprétation physique

Pour acquérir des images physiques de l'autocoherence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique que nous venons de formuler, et avant d'étudier comment la boucle de la figure (8.5) est résolue, il est instructif d'examiner les deux limites simples du modèle de Hubbard, le cas sans interactions, c'est à dire $U=0$, et la limite atomique : cas sans hybridation, c'est à dire $t=0$.

Considérons le cas $U=0$. Dans ce cas, l'action 8.30 se réduit à celle d'une particule libre : les électrons n'expérimentent pas de répulsion sur le site de l'impureté et la fonction de Green de couplage devient identique à la fonction

de Green du système non interagissant.

Le cas où $t=0$ entraîne : $\Delta(i\omega_n) = 0$, c'est à dire que l'impureté n'est plus hybridée au bain. Ceci revient donc à considérer que la fonction de Green est purement locale, ce qui correspond à l'approximation de Hubbard I.

Enfin, il est instructif de reconsidérer le lien entre la Théorie du Champ Moyen Dynamique et l'approximation de Hubbard III présentée en détail dans le chapitre 5. Ce qui démarquait l'approximation de Hubbard I et l'approximation de Hubbard III était l'inclusion de *corrélations non-locales*, de 'scattering' et de 'resonance'. On peut la voir comme résultat d'une troncature aux temps courts du propagateur $\mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau')$ dans l'action effective. En effet, ces corrélations restaient, du fait du découplage, au premiers voisins, tandis que le propagateur DMFT tien compte de la propagation dans *tout* le réseau : L'approximation de Hubbard III est donc une troncature à haute énergie de l'action de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Il n'est donc pas étonnant qu'elle va manquer le pic de quasi-particules, le coté métallique, que va faire apparaître la DMFT ! On peut déjà le remarquer sur la figure 8.6

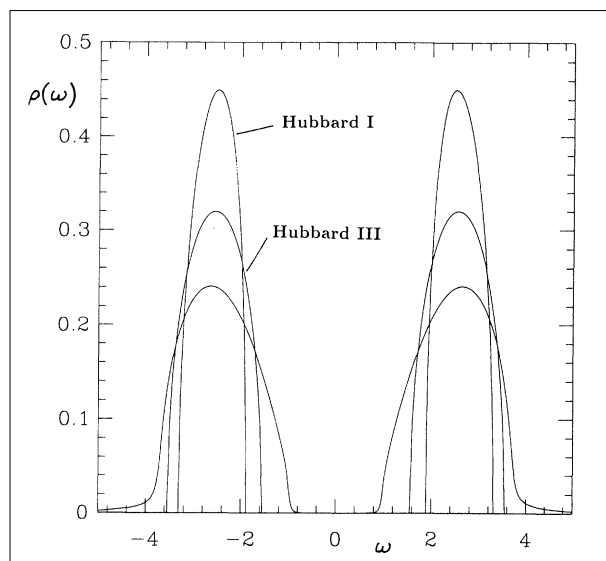


FIGURE 8.6 – Fonction spectrale calculé dans l'approximation de Hubbard I, de Hubbard III, et par la Théorie du Champ Moyen Dynamique en utilisant la Théorie des Perturbations Itérées, sur le réseau de Bethe, pour $U/D=5$ (Isolant de Mott). L'inclusion des corrélations non-locales, croissantes de Hubbard I à la DMFT en passant par Hubbard III entraîne un élargissement des bandes de Hubbard [Georges, Krauth, 1993]

Celle ci présente la fonction spectrale de la phase isolant de Mott ($U/D=5$)

par l'inclusion croissante des corrélations non-locales, de Hubbard I (limite purement atomique) à la Théorie du Champ Moyen Dynamique. On note un élargissement des bandes de Hubbard. Nous en pressentions déjà le fait, étant donné que l'approximation de Hubbard I ne donnait pas de Transition Métal-Isolant, contrairement à l'approximation de Hubbard III.

Nous pouvons aller plus loin dans l'interprétation de cette relation d'auto-cohérence en examinant le comportement à basse fréquence de l'hybridation. En effet, si celui est fini, le saut entre le bain et le site est autorisé, et nous avons bien un régime métallique 'stable'. On peut aussi donner une interprétation en terme d'effet Kondo 'autocohérent' : en effet, si l'on est placé dans le régime métallique, l'écrantage de l'impureté est possible, avec la restauration du liquide de Fermi : cet écrantage donnant existence au métal ! Au contraire, si celui ci est nul, ce qui correspond à un gap dans la densité d'états, c'est à dire un isolant, le saut entre le bain et le site n'est pas possible et on a bien un isolant 'stable' par cette autocohérence.

8.5 'Effets secondaires' : la nécessité d'un 'impurity solver'

L'essence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique consiste donc en un *mapping* d'un modèle de Hubbard en dimension infinie en un modèle d'impureté d'Anderson, avec une hybridation dépendante de la fréquence. Le point clé est donc de résoudre ce problème d'impureté, ce qui nécessite donc un 'impurity solver', ou solveur d'impureté : une procédure pour calculer l'action :

$$S = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma d_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') d_\sigma(\tau') + U \int_0^\beta n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) d\tau \quad (8.50)$$

Ou la boucle rouge de la figure 8.5. La recherche d'un 'impurity solver' est un problème en soi, étant donné qu'il s'agit souvent de techniques numériques³. On peut déjà saisir ce que l'on requiert d'une telle procédure ou d'un tel algorithme, outre un compromis judicieux entre la rapidité, la puissance de calcul nécessaire, l'exactitude et la présence éventuelle 'd'artéfacts numériques'. Nous avons déjà l'idée que nous devons décrire simultanément des phénomènes à haute et basse énergie, et donc le solveur d'impureté ne doit pas tronquer une partie de la physique ! De plus, il n'en existe pas 'd'idéaux', et donc le choix doit être dicté par la situation physique auquel

3. Les techniques analytiques développés sur le modèle Kondo et sur le modèle d'Anderson comme l'anzatz de Bethe sont d'une utilité très limité étant donné qu'elles se fondent sur l'hypothèse d'une bande de conduction plate

on fait face et donc par la connaissance de leurs avantages et de leurs inconvénients respectifs. Il s'agit ici de donner quelques éléments et la philosophie de quelques méthodes. Car, devant un traitement informatique complexe, de la part du non-spécialiste, les résultats pourraient apparaître comme sortant d'une 'boite noire' magique ! Levons donc un coin du voile ...

8.5.1 Théorie des Perturbations Itérées (IPT)

La Théorie des Perturbations Itérées est une méthode semi-analytique et fut le premier solveur d'impureté utilisé. Pour peu de frais, elle a permis de bien cerner en cerner les principaux résultats. Elle repose sur l'observation que, ce que nous avons pressenti même avec l'approximation de Hubbard I, la self-énergie du problème à une bande et au demi-remplissage est exacte à l'ordre 2, si bien qu'un traitement perturbatif reste envisageable [Yamada, Yosida, 1970, 1975]. On a donc pu montrer par la suite que ceci était valide dans le cas du modèle d'Anderson, d'où l'idée d'utiliser la théorie de perturbation à l'ordre 2, pour un champ de Weiss donné, que l'on réinjecte ensuite dans la boucle d'autocohérence. La self-énergie est donc donné par l'équation (8.51), les autres équations correspondant aux équations d'autocohérence.

$$\Sigma(\tau) = U^2 \mathcal{G}_0^3(\tau) \quad (8.51)$$

$$\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n - \Delta(i\omega_n) \quad (8.52)$$

$$G_d^{-1}(i\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n) \quad (8.53)$$

$$\Delta(i\omega_n) = t^2 G_d(i\omega_n) \quad (8.54)$$

On note de plus une simplification dans le cas du modèle de Hubbard sur le réseau de Bethe (Eq : 8.54), et l'autocohérence est 'directe' entre la fonction d'hybridation et l'amplitude de saut.

Du fait de leur structure, l'équation (8.51) apparaissant comme une convolution, leur résolution se fait par l'utilisation de la Transformée de Fourier Rapide.

Cette approximation a donc été le premier solveur d'impureté utilisé. Elle a permis de préciser entre autres le diagramme de phase, du comportement en transport, et l'existence de deux répulsions critiques U_{C1} et U_{C2} , ouverture du gap de Mott puis disparition des quasi-particules de Brinkman-Rice, par annulation du résidu. Pour un cout de calcul très limité (elle revient à une Transformée de Fourier Rapide), elle a donc donné l'image de la coexistence du pic de quasi-particules et des bandes de Hubbard, et donc une première image de la transition, en interpolant entre les limites $U=0$ et $U=\infty$. Néanmoins, il semble difficile de l'étendre hors du cas à une bande, demi-rempli, bien que des extensions aient été proposés dans cette direction [Kajueter *et al.*, 1996], ce qui limite son utilité dans le cas des matériaux réels.

8.5.2 Particules esclaves et *Non-Crossing Approximation*

Les particules esclaves que nous avons introduites au chapitre précédent sont elles aussi utilisables face à ce problème. Illustrons la méthodologie en se focalisant sur reformulation en termes de bosons esclaves de la *Non-Crossing Approximation*, dans une limite de basse énergie, c'est à dire en considérant la limite $U = \infty$, et, afin de simplifier la discussion, dans le cas d'un seul niveau pour l'impureté. Dans ce cas, l'impureté ne peut être que vide ou occupé par un seul électron, si bien que l'on écrit l'opérateur de création d'un électron sur l'impureté comme :

$$c_\sigma^\dagger = f_\sigma^\dagger b \quad (8.55)$$

Ou f_σ^\dagger est un fermion, traduisant l'état occupé, et b un boson, traduisant l'état vide. Afin de garantir que l'impureté sera soit occupé par un seul électron, soit vide, ces opérateurs sont assujettis à la contrainte :

$$\sum_\sigma f_\sigma^\dagger f_\sigma + b^\dagger b = 1 \quad (8.56)$$

Que l'on va, à l'instar des bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein, imposer par un multiplicateur de Lagrange λ . On peut ainsi réécrire l'hamiltonien d'Anderson, à $U=\infty$:

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \epsilon_d f_\sigma^\dagger f_\sigma + \sum_{k\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma} f_\sigma^\dagger b + hc) + \lambda (\sum_\sigma f_\sigma^\dagger f_\sigma + b^\dagger b - 1) \quad (8.57)$$

Ainsi que l'action effective pour les particules esclaves, après une intégration sur les fermions du bain métallique :

$$S_{eff} = \int_0^\beta d\tau \left\{ \sum_\sigma f_\sigma^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \epsilon_d \right) f_\sigma + b^\dagger \frac{\partial}{\partial \tau} b + \lambda_\tau \left(\sum_\sigma f_\sigma^\dagger f_\sigma + b^\dagger b - 1 \right) + \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \Delta(\tau - \tau') f_\sigma^\dagger(\tau) b(\tau') b^\dagger(\tau) f_\sigma(\tau') \right\} \quad (8.58)$$

Nous venons donc de reformuler l'action effective (Eq 9.5). Deux stratégies s'offrent à nous : condenser les bosons, à l'instar de notre traitement des bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein, mais ceci va capturer seulement la physique de basse énergie, et faire apparaître la Transition Métal-Isolant comme une transition de phase : une decondensation du boson. Afin de capturer la physique de haute énergie, la procédure consiste à se focaliser sur le terme d'hybridation :

$$f_\sigma^\dagger(\tau) b(\tau') b^\dagger(\tau) f_\sigma(\tau')$$

dans l'action effective, qui marque physiquement le couplage, 'l'interaction' pourrait t'on dire, entre bosons esclaves et fermions. Ce terme est quartique, et on va donc appliquer une transformation de Hubbard-Stratonovich [Cox,

Ruckenstein, 1993], c'est à dire introduire deux champs conjugués *dépendant du temps*, respectivement au terme $f_\sigma^\dagger(\tau)f_\sigma(\tau')$ et aux terme $b^\dagger(\tau)b(\tau')$. On va ensuite identifier ces champs conjugués au self-énergies, respectivement $\Sigma_b(\tau - \tau')$ et $\Sigma_f(\tau - \tau')$. Le fait de les avoir introduit comme dépendant du temps conserve l'aspect *dynamique*. On obtient donc, en utilisant la définition de la fonction de Green complète pour les fermions et les bosons esclaves :

$$G_{f_\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \lambda - \Sigma_f(i\omega_n)} \quad (8.59)$$

$$G_b(i\omega_m) = \frac{1}{i\omega_m - \lambda - \Sigma_b(i\omega_m)} \quad (8.60)$$

Avec les self-énergies :

$$\Sigma_f(\tau - \tau') = 2\Delta(\tau - \tau')G_b(\tau - \tau') \quad (8.61)$$

$$\Sigma_b(\tau - \tau') = 2\Delta(\tau - \tau')G_f(\tau - \tau') \quad (8.62)$$

La fonction de Green de l'électron physique, du fait de la décomposition (Eq 8.55) s'écrit comme une convolution de la fonction de Green du pseudofermion et du bosons, donc :

$$G_d(\tau) = G_f(\tau)G_b(-\tau) \quad (8.63)$$

Ainsi, le problème revient à considérer deux équations couplées, qui peuvent être résolues soit par itération, soit, la encore, étant des convolutions, par l'usage de la Transformée de Fourier Rapide. Cette méthode est donc assez économe en terme de puissance de calcul. Néanmoins, Si nous l'avons exposé ici sur un seul niveau d'impureté, il s'agit d'une approximation valable dans une limite de grand N, de grande dégénérescence orbitale. Dans cette formulation, son plus grave inconvénient est de souffrir de pathologies non liquide de Fermi [Parcollet, 1988]. Elle peut être étendu à U fini, par l'introduction d'un boson supplémentaire pour traduire la double occupation. Néanmoins, dans des cas multi-orbitaux, elle demande d'introduire un nombre de particules esclaves de l'ordre de 2^N , ce qui devient rapidement intractable. Rappelons enfin l'introduction d'un *rotateur esclave* [Florens, Georges, 2002], [Florens, 2003] dans lequel on tirait profit du spectre quartique d'un rotateur quantique pour compter la charge *globale* de l'impureté, et son traitement par des équations intégrales similaires. Néanmoins, cette méthode, du fait de sa formulation même, ne peut pas tenir compte d'états ou la symétrie entre orbitales est brisée.

Malgré ces limitations et la pathologie non-liquide de Fermi que l'on rencontre souvent dans ce type de formulation, il faut néanmoins remarquer qu'elles restent aussi économes en terme de coup de calcul. Elles ont été abondamment étudiés dans le cadre du modèle d'Anderson ou sur les Fermions Lourds [Hewson, 1997] et sont suffisamment souples pour pouvoir s'adapter à une structure de bandes de matériaux réels, ou, comme on le rencontre maintenant avec les points quantiques, à des modèles hors équilibre.

8.5.3 Monte Carlo Quantique

Passons aux méthodes numériques, et gardons toujours en tête l'idée d'estimer l'action (9.5). Celle ci fait intervenir une intégrale sur le temps imaginaire de 0 à β . On peut alors se tourner vers des méthodes de type Monte-Carlo pour estimer ladite intégrale. Il en existe actuellement deux types : la première, la plus ancienne, est le Monte-Carlo en temps discret, basé sur l'algorithme de Hirsch-Fye [Hirsch, Fye, 1986]. Bien que daté, son exposé va nous permettre de saisir les idées-clé de ce genre d'approches stochastiques. Les méthodes plus récentes sont basées sur des algorithmes en temps continu [Gull et al., 2011], qui reviennent à conduire une expansion diagrammatique de l'action soit en puissances de l'hybridation entre le bain et l'impureté, ou du terme d'interaction, la répulsion U dans le cas à une bande. Rappelons brièvement en quoi consiste le Monte-Carlo.

L'illustration la plus simple est fournie sur la figure (8.7), et il ne s'agit que d'une reformulation de l'expérience de l'aiguille de Buffon pour calculer la valeur de π ! Il suffit de jeter aléatoirement de petits cailloux sur ce dessin, un cercle inclus dans un carré, puis, après un grand nombre de lancers, de faire le rapport entre le nombre total de lancers et ceux qui seront tombés dans le cercle. Le rapport donnera alors l'aire du cercle et donc la valeur de π .

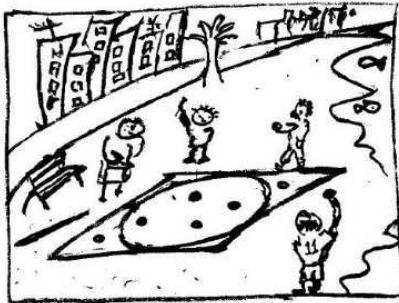


FIGURE 8.7 – Illustration du plus élémentaire des algorithmes Monte Carlo. En jetant des petits cailloux et en comptabilisant ceux tombent dans le cercle, on aboutit à une valeur de la surface du disque et donc à la valeur de π [Krauth, 2006]

Néanmoins, dans cette expérience, les lancers sont totalement décorrélés, et donc, parcourir tout le carré et ainsi converger vers la valeur de π peut prendre un temps quasi-infini. Ainsi, afin de 'guider' les lancers, il est bon de conserver une 'mémoire' entre deux acceptations de lancers successifs. Ainsi, le passage d'une configuration à laquelle est associé une probabilité $P(x)$ à une autre à laquelle est associé une probabilité $P(x+1)$ se fera par

l'algorithme de Metropolis (Eq 8.64) :

$$P(x \rightarrow x+1) = \min\{1, \frac{P(x+1)}{P(x)}\} \quad (8.64)$$

Ainsi, si la configuration décrite par $P(x+1)$ est 'favorable' par rapport à la configuration décrite par $P(x)$, le passage $P(x) \rightarrow P(x+1)$ se fera avec certitude, tandis que si la configuration décrite par $P(x+1)$ est défavorable par rapport à la configuration décrite par $P(x)$, on conserve la configuration décrite par $P(x)$. C'est ainsi que, au lieu de parcourir le carré dans lequel est inclut le cercle de la figure 8.7, nous allons explorer les différentes configurations physiques de notre problème d'impureté :

Rappelons en l'action effective :

$$S = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma d_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') d_\sigma(\tau') + U \int_0^\beta n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) d\tau \quad (8.65)$$

La première étape consiste à trancher le temps imaginaire de 0 à β en L tranches d'épaisseur $\Delta\tau = \beta/L$. L'action, qui était une intégrales continue, est maintenant une somme discrète :

$$S = \sum_{\tau, \tau'} d\tau' \sum_\sigma d_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') d_\sigma + U \sum_\tau n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) \quad (8.66)$$

Le terme d'interaction est un terme *quartique* en fermions. Pour pouvoir se ramener à une forme *quadratique*, il est nécessaire de découpler ce terme d'interaction par une transformation de Hubbard-Stratonovich :

$$e^{-\Delta\tau U(n_\uparrow n_\downarrow - (n_\uparrow + n_\downarrow)/2)} = \frac{1}{2} \sum_{S_i = \pm 1} e^{\lambda S_i (n_\uparrow - n_\downarrow)} \quad (8.67)$$

Avec λ :

$$\lambda = \text{arcosh}[\exp(1/2\Delta\tau U)] \quad (8.68)$$

Ceci fait apparaître un pseudospin S_i , dépendant du temps. Nous avons donc réduit le problème en interaction, contenu dans le terme quartique, à un problème des 'particules libres', donc un terme quadratique, se déplaçant dans un champ de pseudospin fluctuant, dépendant du temps. C'est ce champ de pseudospin vu par la 'particule libre' qui mime donc les interactions⁴. Par cette transformation, l'action discrétisée (Eq 8.66) se ramène donc à :

$$S = \sum_{\tau, \tau'} \sum_\sigma d_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') d_\sigma + \lambda (\sum_\tau n_\uparrow(\tau) - n_\downarrow(\tau)) \quad (8.69)$$

4. Nous avons, grâce à cette transformation de Hubbard-Stratonovich, à nouveau ramené un problème en interaction en un problème à 'un site' voyant un champ : à nouveau une réminiscence du concept de Champ Moyen !

Ainsi, l'action est maintenant une forme quadratique, gaussienne, et une somme sur toutes les configurations de pseudospins. Nous pouvons donc utiliser les formules que nous avons présentées plus haut concernant le calcul de ce types d'intégrales. Le problème revient donc à calculer la fonction de Green, L'action se réécrit donc :

$$S = \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{\tau, \tau'} \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{\dagger}(\tau) G_{\sigma}^{-1}(\tau - \tau') d_{\sigma} \quad (8.70)$$

Avec G_0^{-1} qui contient donc la variable de pseudospins σ de type Ising :

$$G_{\sigma}^{-1}(\tau_l, \tau'_l) = \mathcal{G}_0^{-1}(\tau_l, \tau'_l) + \sigma \lambda S_{\tau} \delta_{\tau} \delta_{\tau'} \quad (8.71)$$

A ce point va intervenir l'algorithme de Métropolis, qui va sonder le passage d'une configuration de pseudospins à une autre. le poids des différentes configurations est donc donné par le déterminant, qui résulte de l'intégration de l'équation (Eq 8.70), en utilisant la formule (Eq 8.17) :

$$\rho = \det G_{\uparrow}^{-1}(S) \det G_{\downarrow}^{-1}(S) \quad (8.72)$$

Où S est une configuration du champ de pseudospins. L'algorithme de Metropolis intervient donc pour décider du passage d'une configuration S de poids ρ à une configuration S' de poids ρ' selon (Eq 8.73) :

$$P(S \rightarrow S') = \min\{1, \left| \frac{\rho'(S')}{\rho(S)} \right|\} \quad (8.73)$$

On peut donc parcourir ainsi tout l'espace des différentes configurations de pseudospins, qui encodent les corrélations, et ainsi reconstruire la fonction de Green.

Les deux limites de cette méthodologie apparaissent alors. Tout d'abord, le difficile *problème de signe*, car les probabilités qui seront sondées seront des déterminants, et, du fait de l'anticommutation fermionique, car, excepté pour le cas à une bande demi-rempli, rien n'assure que les probabilités soient positives! L'autre limitation, est inhérente à l'approche en temps discret : la première étape consistait à trancher l'intervalle de temps imaginaire $[0, \beta]$, avec $\beta = 1/T$. Donc un calcul à basse température nécessite un grand nombre de tranches de ce temps imaginaire, et la résolution est donc limitée par la discrétisation. Enfin, dans le cas d'interactions multi-orbitales, il faut introduire un grand nombre de champs de Hubbard-Stratonovich auxiliaires.

L'essence des méthodes de Monte Carlo en Temps Continu n'est plus de trancher le temps, mais de conduire une expansion diagrammatique soit en puissances de l'hybridation, soit en puissances de l'interaction, et d'utiliser l'approche stochastique pour sonder les différentes configurations, chaque correspondant à un ordre dans la perturbation donnée. On peut donc considérer l'hamiltonien d'Anderson (Eq 8.39) comme la somme de deux termes :

un terme H_0 , principal, et un terme H_{pert} , terme perturbatif que l'on va développer diagrammatiquement. Ainsi, l'écriture la plus générale de cette expression perturbative de la fonction de partition sera :

$$Z = Tr T_\tau e^{-\beta H_0} exp[-\int_0^\beta d\tau H_{pert}(\tau)] \quad (8.74)$$

Et en développant l'exponentielle contenant le terme perturbatif, la fonction de partition devient :

$$Z = \sum_k (-1)^k \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k Tr [e^{-\beta H_0} H_{pert}(\tau_k) \dots H_{pert}(\tau_1)] \quad (8.75)$$

Pour notre hamiltonien d'Anderson, deux points de vue duaux sont possibles : le point de vue *atomique*, avec le terme de repulsion coulombienne $H_0 = H_{int} = U n_\sigma n_{-\sigma}$ comme hamiltonien principal, et l'hybridation $H_{pert} = H_{hybrid} = \sum_{k\sigma} V_{k\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma + d_\sigma^\dagger c_{k\sigma})$ comme le terme perturbatif [Werner et al., 2006], ou bien choisir pour H_0 le terme d'hybridation H_{hybrid} , et H_{int} comme terme perturbatif [Rubtsov, Lichtenstein, 2004], [Rubtsov et al., 2005]. Nous présenterons la version en puissance d'interaction, étant donné que le terme perturbatif est un terme d'interaction de type 'à deux corps', donc plus facile à appréhender avec la présentation classique dont nous avons rappelé quelques éléments du développement diagrammatique, et que l'on peut plus facilement connecter à la Théorie des Perturbations Itérées. Pour cela, considérons l'action du modèle d'Anderson, après intégration des fermions du bain métallique :

$$S = S_0 + S_{pert} = \sum_\sigma \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' d_\sigma^\dagger \mathcal{G}_\sigma^{0-1}(\tau - \tau') d_\sigma + U \int_0^\beta d\tau n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) \quad (8.76)$$

Où l'on retrouve le propagateur *non-interagissant*, traduisant le passage d'un électrons de l'impureté au bain métallique au temps τ puis son retour sur l'impureté au temps τ' . Sa Transformée de Fourier temporelle est : $\mathcal{G}_\sigma^0(i\omega_n) = (i\omega_n - \epsilon_d - \Delta(i\omega_n))^{-1}$, l'intégration du bain métallique ayant été réabsorbé dans le paramètre $\Delta(i\omega_n)$. Ce propagateur, quadratique, va jouer le rôle de fonction de Green libre, la brique élémentaire, dans le développement perturbatif.

On peut ainsi développer le terme d'interaction en puissance de U :

$$Z = Z_0 + 1 + \frac{-U}{1!} \int_0^\beta d\tau_1 \langle n_\uparrow(\tau_1) n_\uparrow(\tau_1) \rangle + \frac{(-U)^2}{2} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle n_\uparrow(\tau_1) n_\uparrow(\tau_1) n_\uparrow(\tau_2) n_\uparrow(\tau_2) \rangle \dots \quad (8.77)$$

Ou les moyennes sont prises par rapport à l'ensemble non interagissant, avec l'action libre S_0 . On va alors employer le théorème de Wick. En effet, le terme d'interaction que nous venons de développer est un terme d'interaction local à deux particules, donc quatre opérateurs. Nous pouvons donc le réduire à la somme sur toutes les contractions des fonctions de Green non-ineragissantes, prises entre les temps $\tau(i)$ et $\tau(j)$: $\mathcal{G}^0(\tau(i) - \tau(j))$. Ainsi, un terme du développement d'ordre k va s'écrire :

$$\langle n_{1\uparrow}(\tau(1))n_{1\downarrow}(\tau(1))n_{2\uparrow}(\tau(2))n_{2\downarrow}(\tau(2))\dots n_{k\uparrow}(\tau(k))n_{k\downarrow}(\tau(k)) \rangle_0 = \det \mathbf{D}_k^\uparrow \det \mathbf{D}_k^\downarrow \quad (8.78)$$

Avec $(D_k^\sigma)_{ij} = \mathcal{G}_\sigma^0(\tau(i) - \tau(j))$ la fonction de Green non interagissante prise entre les temps $\tau(i)$ et $\tau(j)$. Ainsi, le développement perturbatif s'écrit :

$$\frac{Z}{Z_0} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-U)^k}{k!} \int_0^\beta d\tau(1)\dots d\tau(k) \left(\prod_{\sigma} \det \mathbf{D}_k^\sigma \right) \quad (8.79)$$

Nous tenons la un développement diagrammatique. A chaque diagramme, on peut, par analogie avec la configuration de pseudospin S de l'algorithme en temps discret de poids ρ , affecter un poids statistique, et l'évaluation stochastique va se faire cette fois ci, en introduisant un vertex d'interaction, et en étudiant le passage entre la configuration initiale et celle résultant de l'insertion d'un vertex, comme symbolisé sur la figure 8.8. Le gain de temps

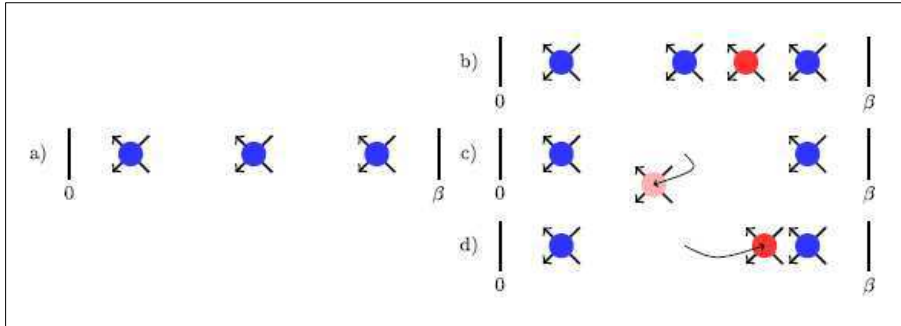


FIGURE 8.8 – Illustration des processus Monte-Carlo dans le cas du Monte Carlo Quantique en Temps Continu dans sa version puissances d'interaction [Gull *et al.*, 2011]. (a) Configuration initiale des vertex d'interaction dans l'intervalle de temps imaginaire $[0, \beta]$. (b) Addition d'un vertex par rapport à la configuration initiale en (a). (c) Soustraction d'un vertex par rapport à la configuration initiale en (a). (d) Déplacement d'un vertex par rapport à la configuration initiale. Le choix Monte-Carlo va donc décider des passages $(a) \rightarrow (b)$, $(a) \rightarrow (c)$, $(a) \rightarrow (d)$

est considérable par rapport à l'algorithme Hirsch-Fye [Gull *et al.*, 2007], et l'adaptation à des modèles multi-orbitaux est plus aisée. Néanmoins, le problème de signe fermionique demeure, son importance dépend de l'algorithme

et du modèle considéré, si bien que connaître son influence sur les résultats finaux est affaire 'd'empirisme numérique'. Néanmoins, que cela soit dans la formulation en temps discret ou bien en temps continu, le principal inconvénient de ces algorithmes est de fonctionner en *temps imaginaire*. Or, les quantités expérimentalement mesurables sont définies sur l'axe *réel*. Il faut donc procéder au prolongement analytique $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$ ce qui est un problème mathématiquement mal posé.

8.5.4 Diagonalisation exacte

L'idée clé est de reconsidérer l'action (eq 9.5), et de vouloir se ramener à un hamiltonien discret que l'on puisse diagonaliser exactement [Caffarel, Krauth, 1994]. Comme la fonction d'hybridation $\Delta(i\omega_n)$ est une intégrale continue, la première étape sera de discretiser le bain métallique en un nombre fini d'orbitales n_s . La fonction de Green est donc :

$$\mathcal{G}_0^{n_s-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \epsilon_0 - \sum_{n_s} \frac{V_l}{i\omega_n - \epsilon_l} \quad (8.80)$$

Ce qui correspond à un hamiltonien d'Anderson à n_s 'sites', que l'on peut soit décrire dans une configuration linéaire, ou bien dans une configuration 'étoilée'. Il faut bien noter qu'il s'agit bien d'une *représentation du bain métallique*, et que cela ne correspond pas à une discrétisation du réseau !

On diagonalise ensuite exactement cet hamiltonien, généralement par l'algorithme de Lanczos. Celui-ci se base sur l'idée simple que, pour une matrice \mathbf{A} , avec \mathbf{x}_0 un vecteur quelconque, en itérant l'application de la matrice \mathbf{A} sur ce vecteur, tel que $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{A}\mathbf{x}_n$, pour n grand, le rapport $\mathbf{x}_n / \|\mathbf{x}_n\|$ va tendre vers le vecteur propre associé à la plus grande valeur propre de cette matrice. Une fois cette valeur propre et ce vecteur propre extraits, il suffira d'appliquer cette procédure à la matrice tronquée de cette valeur propre.

Une fois l'hamiltonien d'Anderson à n_s diagonalisé, il reste à injecter la relation d'autocoherence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, c'est à dire déterminer le paramètre d'hybridation. L'on va tout d'abord 'rescoter les morceaux', les fonctions de Green *discrètes* $\mathcal{G}_0^{n_s-1}(i\omega_n)$ pour obtenir une fonction de Green continue $\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n)$ et ainsi retrouver une structure continue pour le bain métallique. Ceci peut se faire soit par les approximants de Padé, ou bien en utilisant des fractions continues. La boucle d'autocoherence sera ensuite traduite par la minimisation de la distance (Eq 8.81) entre la fonction de Green continue et son approximation par les fonctions de Green discrétisées :

$$d = \frac{1}{n_{max} + 1} \sum_{n=0}^{n_{max}} \|\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - \mathcal{G}_0^{n_s-1}(i\omega_n)\|^2 \quad (8.81)$$

Avantages et limites de cette méthode apparaissent alors : les principaux tiennent au fait que le bain est discrétisé, et donc le pas de discrétisation

induit une résolution finie, et la taille des matrices à diagonaliser croît *exponentiellement* avec le nombre d'orbitales, ce qui limite son intérêt pour des cas multi-orbitaux. Vu qu'elle repose sur une minimisation, elle fournit essentiellement des résultats à température nulle, et peut donc se démarquer du Monte Carlo Quantique à basse température. Mais son principal avantage est de fournir des résultats directement sur l'axe réel.

8.5.5 Solveurs d'impureté : lequel choisir ?

L'expertise dans les solveurs d'impureté est un domaine en soi. Nous en savons juste suffisamment pour saisir leur point-clé, avoir conscience qu'il n'en existe pas d'idéaux, et donc avoir une idée du choix à faire face à la situation physique à laquelle on fait face. Un comparatif de leur principaux avantages et inconvénients est résumé sous forme du tableau 8.1 Il ressort

Solveur d'impureté	Principaux avantages et inconvénients
Théorie des Perturbations Itérées (IPT)	<ul style="list-style-type: none"> -Simple, rapide, economique -Capture l'essentiel de la transition -Limité hors du cas une bande demi-rempli
Particules esclaves et Non-Crossing Approximation	<ul style="list-style-type: none"> -Simple, rapide, economique -S'adapte aux matériaux réels -Pathologies non liquide de Fermi
Monte Carlo Quantique en temps discret (Hirsch-Fye)	<ul style="list-style-type: none"> -Limité à basse température -Complexité et problème de signe dans les cas multiorbitaux -Problème du retour sur l'axe réel
Monte Carlo Quantique en Temps Continu	<ul style="list-style-type: none"> -Efficacité par rapport au Hirsch-Fye -Traitements des cas multiorbitaux -Problème de signe -Problème du retour sur l'axe réel
Diagonalisation Exacte	<ul style="list-style-type: none"> -Traduit bien (mais y est cantonné) les basses températures -Des résultats directement sur l'axe réel -Spectre discrétisé -Sensible à un grand nombre d'orbitales

TABLE 8.1 – Tableau comparatif des avantages et inconvénients des différents solveurs d'impureté, pour mieux faire son 'marché' !

néanmoins de ce comparatif deux grands tendances : les méthodes semi-analytiques telles que la Théorie des Perturbations Itérées et les particules esclaves ont certes des limitations face aux cas complexe des matériaux réels, que cela soit le cas multibande pour l'IPT ou les pathologies non liquides de Fermi pour les particules esclaves, mais leur coup 'computationnel' est faible : elles permettent donc à peu de frais de se faire une première idée de l'importance des corrélations dans un matériau ! De l'autre, si les méthodes plus numériques semblent plus précises, elles sont généralement gourmandes en puissance de calcul, et elles aussi sont mises à l'épreuve par la complexité du matériau ! Bref, il peut être pertinent d'utiliser les deux types d'approches de manière complémentaire.

8.6 Théorie du Champ Moyen Dynamique et Transition Métal-Isolant

Nous pouvons maintenant examiner les principaux résultats de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, en insistant sur ceux qui illustrent la réconciliation de la schizophrénie électronique à la source de la Transition Métal-Isolant. Ceci aussi bien par considérations macroscopiques, comme le diagramme de phase ou les mesures de transport, que par des considérations spectroscopiques, comme l'image des quasi-particules donné par la fonction spectrale. Résumons avant, dans un court 'dictionnaire' : le tableau 8.9, les analogies qui nous ont guidé jusqu'ici, la Théorie du Champ Moyen Dynamique et le Champ Moyen classique.

Quantum Case	Classical Case	
$-\sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i H_{atom}(i)$	$H = -\sum_{(ij)} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i$	Hamiltonian
$G_{ii}(i\omega_n) = -\langle c_i^{\dagger}(i\omega_n) c_i(i\omega_n) \rangle$	$m_i = \langle S_i \rangle$	Local Observable
$H_{eff} = H_{atom} + \sum_{l\sigma} \bar{\epsilon}_l a_{l\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} + \sum_{l\sigma} V_l (a_{l\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} + h.c)$	$H_{eff} = -h_{eff} S$	Effective single-site Hamiltonian
$\Delta(i\omega_n) = \sum_l \frac{ V_l ^2}{i\omega_n - \bar{\epsilon}_l}$ $\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) \equiv i\omega_n + \mu - \Delta(i\omega_n)$	h_{eff}	Weiss function/Weiss field
$\sum_{\mathbf{k}} [\Delta(i\omega_n) + G(i\omega_n)^{-1} - \epsilon_{\mathbf{k}}]^{-1} = G(i\omega_n)$	$h_{eff} = \sum_j J_{ij} m_j + h$	Self-consistency relation

FIGURE 8.9 – 'Dictionnaire' Théorie du Champ Moyen Dynamique-Ising [Georges, 2004]

On peut aller encore plus loin dans l'interprétation physique et faire une analogie entre la Transition Métal-Isolant et la Transition Liquide-Gaz, résumée sur le tableau 8.10 [Florens, 2003][Castellani *et al.*, 1979]. La Transition Liquide-Gaz fait apparaître une transition entre une phase à haute densité : le liquide, et à basse densité : le gaz. Ainsi, si nous considérons la densité

molaire, ou 'locale' : la phase de haute densité dans le cas de la Transition Métal-Isolant, sera bien le métal. L'analogie entre la pression (hydrostatique) dans le cas de la Transition Liquide-Gaz et la largeur de bande pour la Transition Métal-Isolant est donc naturelle. Et il est amusant de se souvenir que la pression hydrostatique sur un matériau augmente la largeur de bande et donc la tendance à la métallicité! Alors nous pouvons avec cette analogie qualitative comprendre l'apparition d'une zone de coexistence, et avoir une première image du point critique terminal dans le plan (U-T), ou l'on passait sans discontinuité du métal à l'isolant, rencontré par exemple dans le diagramme de phase expérimental de V_2O_3 .

Transition Liquide-Gaz	Transition de Mott
Pression hydrostatique	Largeur de bande (D)
Température	Température
Densité molaire	Double occupation
Liquide	Métal
Gaz	Isolant

FIGURE 8.10 – Analogies entre la Transition Métal-Isolant et la Transition Liquide-Gaz [Florens, 2003][Castellani *et al.*, 1979].

8.6.1 Diagramme de phase et transport

On peut donc, en résolvant les équations de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, obtenir une image du diagramme de phase dans le plan (U-T), à comparer avec un diagramme de phase expérimental. Un tel diagramme de phase est présenté figure (8.11) et comparé face à un diagramme de phase expérimental obtenu sur un isolant de Mott organique, fortement compressible.

Focalisons nous d'abord sur ce qui advient à température nulle : apparaissent répulsions critiques, U_{C1} et U_{C2} . U_{C2} correspond à la répulsion critique qui entraîne la disparition du résidu de quasi-particules du métal fortement corrélé, dans l'image de la transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice. La répulsion U_{C1} correspond à l'ouverture du gap de Mott, dans une image de la transition à la Hubbard. Entre ces deux répulsions existe une zone de coexistence où les deux solutions sont permises. Ainsi, du fait de cette coexistence, la transition à U_{C2} est du premier ordre. À température finie, cette ligne de transition (ligne rouge de la figure 8.11) se prolonge, jusqu'à un point critique.

On peut maintenant discuter des différents régimes à température finie, en relation avec le transport DC et sa généralisation à fréquence finie, la conductivité optique. Disons quelques mots sur le formalisme : Ces fonctions de

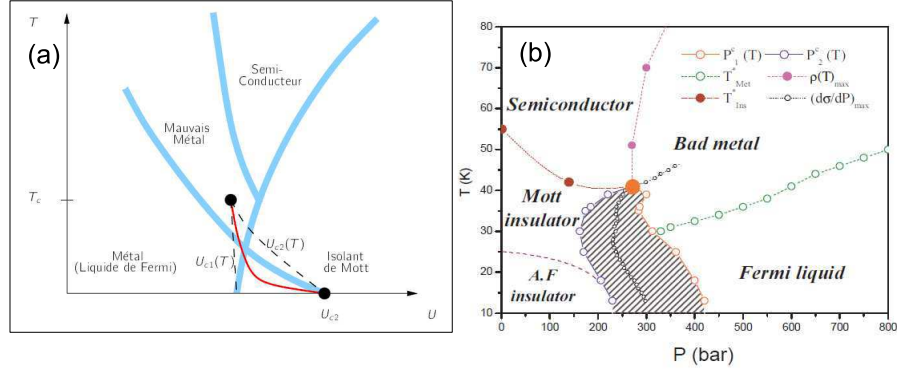


FIGURE 8.11 – Diagramme de phase dans le plan (U-D)(normalisé à la largeur de bande) et comparaison face au diagramme de phase experimental obtenu par les mesures de transport sur κ BEDT-TTF [Florens, 2003], [Limelette *et al.*, 2003]

réponses sont accessibles via la formule de Kubo [Mahan, 2000] . Elle font apparaitre un correlateur courant-courant, et celui ci se réduit un diagramme ‘bulle’, faisant intervenir les fonctions de Green complètes, correspondant à une excitation particule-trou. De plus, on peut alors tenir compte du fait que les corrections de vertex disparaissent dans la limite de la dimensionnalité infinie. Ainsi, la conductivité dépendante de la fréquence s’écrit alors [Rozenberg *et al.*, 1995] :

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{2e^2 t^2 a^2}{\nu \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \rho^0(\epsilon) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} A_\epsilon(\omega') A_\epsilon(\omega' + \omega) [n_f(\omega') - n_f(\omega' + \omega)] \quad (8.82)$$

Avec e la charge de l’électron, a le pas du réseau et ν le volume de la maille. On peut donner une interprétation physique à cette équation en remarquant qu’il s’agit d’une convolution de la fonction spectrale, pondérée par les facteurs de Fermi. Elle contient donc les *transitions* entre des états occupés et vacants. Gardons cette image ‘à la règle d’or de Fermi’ pour discuter maintenant la physique :

La région métallique correspond à un liquide de Fermi, avec comme signature dans le transport DC une résistivité en T^2 , même si on peut s’attendre à, du fait des interactions, un préfacteur important. Si nous considérons maintenant la conductivité optique, la fonction spectrale d’un liquide de Fermi est voisine d’un delta de Dirac, et sera d’autant plus élargie que les interactions seront fortes. Ainsi, la conductivité optique montrera alors un pic à basse fréquence, *le pic de Drude*.

Du fait des fortes interactions, cet état métallique est fragile. Rappelons qu’un liquide de Fermi est une description *de basse énergie*, caractérisé par échelle d’énergie : une température de cohérence. Au dessus de cette tempé-

rature de cohérence le système entre alors dans un régime de mauvais métal. ‘Métal’ car la résistivité est encore croissante avec la température, ‘mauvais’, car le libre parcours moyen est plus faible que la distance interatomique, et donc la résistivité est supérieure à la limite de Ioffe-Riegel-Mott. Le pic de Drude, va ainsi s’effacer.

Enfin, dans le cas isolant, la résistivité sera elle décroissante avec la température. Au niveau de la conductivité optique auront lieu des transitions entre la bande de Hubbard inférieure et la bande de Hubbard supérieure, ce qui donnera lieu à un massif élargi, à haute énergie. Évidemment, subsiste le cas intermédiaire, avec coexistence entre le pic de quasi-particules et les bandes de Hubbard. Ceci se traduira donc par la coexistence du pic de Drude, ainsi que de transitions entre le pic de quasi-particules et les bandes de Hubbard, et enfin entre les bandes de Hubbard. Ainsi, la Transition Métal-Isolant se signalera donc par un transfert de poids spectral, du pic de Drude à basse énergie vers un massif à haute énergie. Ceci est résumé sur la figure 8.12 (a).

Nous pouvons maintenant considérer la résistivité DC. Plusieurs courbes de résistivité en fonction du rapport U/D sont présentés figure 8.12 (b). Elles correspondent à balayer horizontalement le diagramme de la figure 8.11 pour différentes valeurs de U . Pour U/D grand, la résistivité décroît avec la température, signature du comportement isolant, pour U/D petit, elle croît avec la température, signature du métal corrélé. Enfin, la courbe bleue correspond elle à l’intersection de la zone de coexistence, et l’hystérèse observée témoigne alors d’une transition de premier ordre.

8.6.2 Fonctions spectrales

Les mesures de transport et de conductivité optiques sont des mesures relativement légères à conduire sur un matériau. Néanmoins, elles donnent une information indirecte sur la structure électronique. Par contre, si elle est bien plus lourde expérimentalement, la photoémission donne elle un accès direct à la fonction spectrale, donnant à voir ces quasi-particules. Elle va donc nous permettre de pouvoir de valider cette prévision de la coexistence pour des répulsions intermédiaires du pic de quasi-particules et des bandes de Hubbards, que nous inférons déjà via le diagramme de phase et le transport. Examinons d’abord la fonction spectrale calculée par la Théorie du Champ Moyen Dynamique, pour différentes valeurs de U/D , figure 8.13.

Nous tenons la une image ‘visuelle’ de la réconciliation entre l’approche à la Hubbard et l’approche de Gutzwiller-Brinkman-Rice. En effet, si nous parcourons la figure par valeurs de U/D croissantes, nous voyons un rêtrecissement, un ‘pincement’, du pic de quasi-particules. Ceci est bien le témoignage de la renormalisation par les interactions dans l’image de Gutzwiller-Brinkman-Rice. Nous observons simultanément une diminution du poids spectral transporté par ce pic de quasi-particules, au profit des bandes de Hubbard, les exciations atomiques élargies par l’hybridation avec les autres

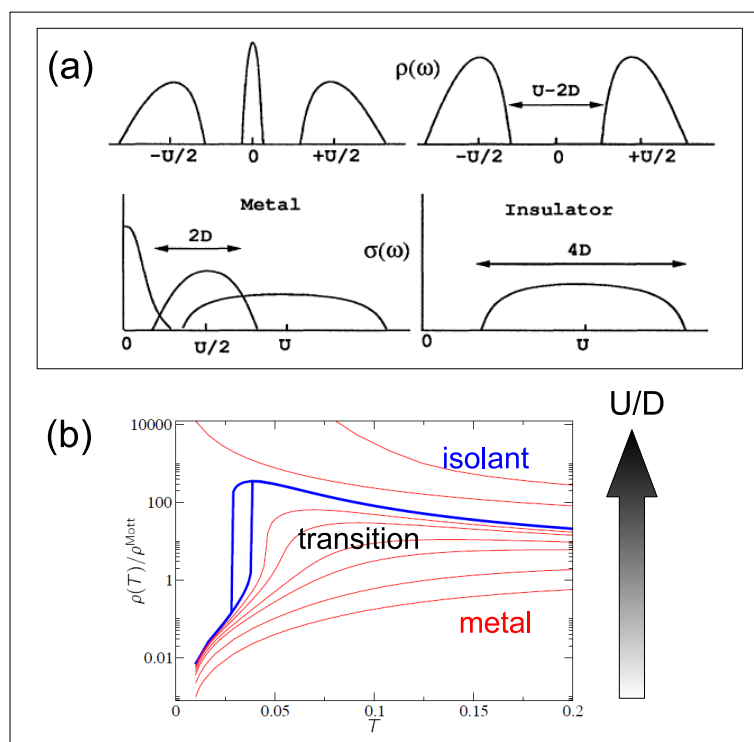


FIGURE 8.12 – Théorie du Champ Moyen Dynamique et conductivité à fréquence finie et à fréquence nulle. (a) Allure de la densité d'états et conductivité optique correspondante. Cas métallique : la présence du pic de quasi-particules entraîne l'existence d'un pic de Drude à basse énergie, de transitions entre ce pic de quasi-particules et la bande de Hubbard supérieure, et enfin, un massif résultant des transitions entre les deux bandes de Hubbard. Cas isolant : le pic de quasi-particules ayant disparu, ne subsiste que le massif résultant des transitions entre bandes de Hubbard [Rozenberg *et al*, 1995] (b) Conductivité DC en fonction de la température, calculée par la Théorie des Perturbations Itérées, pour différentes valeurs du rapport U/D . On note le régime isolant (Résistivité décroissant avec la température) La transition Métal-Isolant avec la coexistence des deux régimes ainsi que l'hystérèse caractéristique d'une transition de premier ordre, et enfin le régime métallique [Florens, 2003]

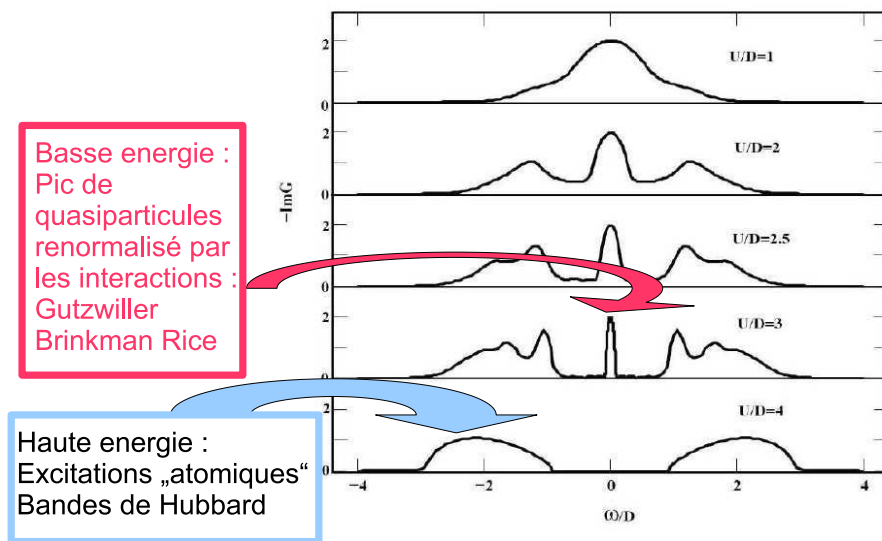


FIGURE 8.13 – Fonction spectrale calculée en DMFT pour différentes valeurs de la répulsion coulombienne, par IPT sur le réseau de Bethe. On note pour U/D la présence de bandes de Hubbard (Comportement isolant, excitations atomiques) puis l’émergence d’un pic de quasi-particules (Comportement métallique, type Gutzwiller-Brinkman-Rice) [Georges *et al.*, 1996]

sites du réseau. Il est donc possible de situer les deux répulsions critiques U_{C1} (Ouverture du gap de Mott) et U_{C2} (disparition du pic de quasi-particules).

Enfin, il nous reste à vérifier ces prédictions avec l’expérience! Rappelons les mesures sur les pérovskites d^1 présentées au début de ce document [Fujimori *et al.* 1992]. Si elles montraient bien l’insuffisance des méthodes type DFT-LDA pour appréhender les spectres expérimentaux obtenus sur ces matériaux corrélés, la qualité de surface et la maturité expérimentale n’étaient pas suffisante pour mettre en évidence clairement ces structures. De plus, comme nous l’avons évoqué, la faible dimensionnalité renforce l’effet des corrélations, et donc l’aspect isolant. La surface peut donc sembler plus isolante que le volume, au risque de masquer le pic de quasiparticules recherché⁵! Par la suite, des mesures ont été conduites sur les pérovskites au vanadium $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ [Inoue *et al.*, 1995]. Le vanadium est au degré d’oxydation +IV, donc d^1 et la transition Métal-Isolant est bien contrôlée par la largeur de bande. En effet, nous nous trouvons dans la cas ‘électrons’ par rapport aux nickélates RNiO_3 . La substitution du strontium par le calcium, plus petit, entraîne un effondrement de la structure, une diminution du recouvrement entre orbitales et donc de la largeur de bande. On observe

5. Par contre, cet effet est beaucoup moins prononcé pour la conductivité optique

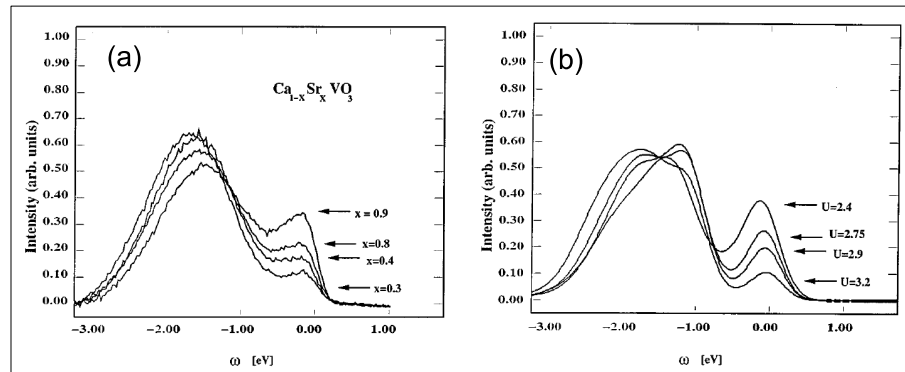


FIGURE 8.14 – (a) Mesures de photoémission sur la perovskite SrVO_3 (Vanadium V +IV, d^1) montrant la coexistence du pic de quasi-particules et des excitations à haute énergie de type bandes de Hubbard, ainsi que le transfert de poids spectral du pic de quasi-particules vers les bandes de Hubbard avec l'augmentation de la teneur en calcium [Inoue *et al.*, 1995]. (b) Spectre calculé par la Théorie des Perturbations Itérées, pour différentes valeurs du rapport U/D , convolué avec une gaussienne pour tenir compte de la résolution expérimentale [Georges *et al.*, 1996]

surtout que, au fur et à mesure que la concentration en calcium croît, du poids spectral est transféré du pic de quasi-particules à basse énergie vers les bandes de Hubbard à haute énergie, comme résumé sur la figure 8.14.

Nous sommes maintenant en position de faire un lien intéressant entre les propriétés de transport et la fonction spectrale. La figure 8.15 présente la résistivité en fonction de la température, pour une valeur de $U/D=2.4$ proche de la transition Métal-Isolant ainsi que la fonction spectrale pour les différentes températures. À basse température, nous sommes dans le régime liquide de Fermi, avec une résistivité croissante avec la température et un pic de quasi-particules bien défini dans la fonction spectrale. Lorsque la température augmente, on entre dans le régime de mauvais métal : la température atteint la température de cohérence du liquide de Fermi. Ceci se traduit par un affaiblissement du pic de quasi-particules, et un transfert de poids spectral au profit des bandes de Hubbard à haute énergie. Néanmoins, la résistivité reste encore croissante avec la température. Enfin, à haute température, les quasi-particules sont détruites, si bien que ne subsiste plus que les bandes de Hubbard, et le gap de Hubbard étant partiellement occupé du fait de la température : le comportement de la résistivité est donc de type isolant, ci *décroissant* avec la température.

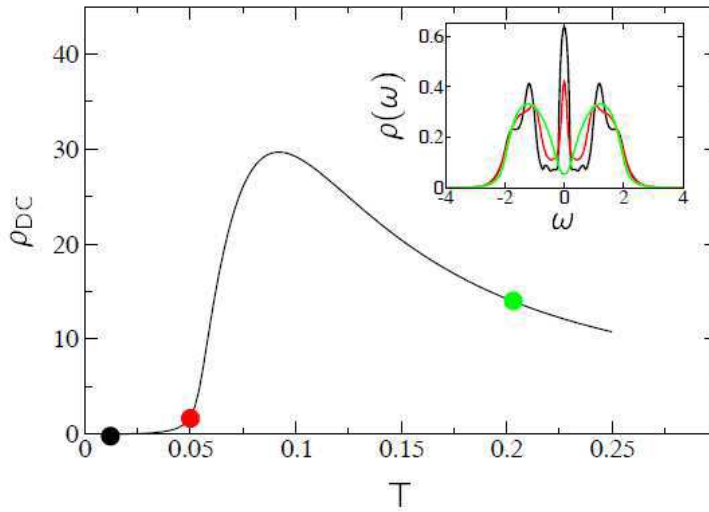


FIGURE 8.15 – Résistivité en fonction de la température calculée par IPT pour $U/D=2.4$, et connexion avec la fonction spectrale. Point noir, basse température : régime métallique. Point rouge : régime de mauvais métal : l'énergie thermique devient à la température de cohérence, d'où un transfert de poids spectral vers les excitations à haute énergie de type bandes de Hubbard. Point vert : haute température. Disparition des quasi-particules, comportement isolant : la fonction spectrale présente un pseudogap [Florens, 2003].

8.6.3 Transition Métal-Isolant et dopage

Nous avons discuté dans un certain détail le cas à une bande, demi-rempli, mais la Théorie du Champ Moyen Dynamique permet aussi d'appréhender l'effet du dopage, donnant ainsi un cadre plus précis aux idées intuitives que nous avons développés et le lien avec les quantités spectroscopiques ainsi que les quantités thermodynamiques comme la masse effective.

Cette transition fut étudiée dès les débuts des développements de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, en particulier par une extension de la Théorie des Perturbations Itérées. Il fut développé [Kajueter *et al.*, 1996] une extension *ad hoc* de la self-énergie au demi-remplissage (Eq 8.51) tenant compte du dopage fini en analogie avec la discussion sur les approximations de Hubbard. En effet, nous avons extrait la forme générale de la self-énergie dans l'approximation du Hubbard I (Eq 5.2), puis sa valeur au demi-remplissage (Eq 5.2). Il suffit alors de suivre le chemin inverse pour réintroduire la dépendance en dopage dans la self-énergie dans la Théorie des Perturbations Itérées.

Les premiers calculs de fonctions spectrales sont présentés sur la figure 8.16. On note toujours les excitations à haute énergie, les bandes de Hubbard, mais apparaît un pic de quasi-particules à basse énergie. A faible dopage (en trous), ce pic apparaît légèrement au dessus de la bande de Hubbard inférieure, puis se fond avec la bande de Hubbard inférieure, au fur et à mesure que le dopage augmente. Il y a donc un *transfert de poids spectral* de la bande de Hubbard vers ce pic de quasi-particules, aboutissant à fort dopage à la métallicité.

On peut, par analogie au cas demi-rempli, en donner une interprétation physique. Partons de l'isolant de Mott et abaissons le potentiel chimique jusqu'à pénétrer dans la bande de Hubbard inférieure, remplie. Nous trouvons la des états disponibles. Ainsi, l'hybridation entre le site de l'impureté et le bain est permise. Or, c'est bien le comportement du bain à basse énergie, au voisinage du niveau de Fermi, qui détermine par l'autocohérence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, la présence du poids spectral à cette énergie. Plus le dopage sera important, et plus nous trouverons d'états disponibles, plus l'hybridation sera forte et donc la tendance à la métallicité. On peut reprendre l'image pour le métal de 'l'effet Kondo autocohérent' : plus le dopage et donc les porteurs seront nombreux, plus facile sera l'écrantage Kondo, donnant lieu à ce pic de quasi-particules, puis à fort dopage, sa fusion avec la bande de Hubbard et la métallicité.

Ceci permet de calculer un diagramme de phase, dans le plan $\mu - U$ (Figure 8.17). On peut définir, comme dans le cas demi-rempli, deux répulsions critiques U_{C1} et U_{C2} , correspondant à l'ouverture du gap de charge et à la disparition du pic de quasi-particules, ainsi que la région de coexistence. Le fait le plus marquant et que, lorsque nous nous écartons du demi-remplissage, la région métallique s'étend pour des valeurs de la répulsion bien plus grande. Ceci n'est pas étonnant vu nos considérations intuitives : en injectant des sites libres, nous dégelons le mouvement des porteurs, mouvement d'autant plus aisé que le dopage sera important, et donc la répulsion nécessaire pour 'scotcher' ces porteurs doit être importante. Nous avons d'ailleurs obtenu dans l'image à la Gutzwiller-Brinkman-Rice que dans le cas à $U = \infty$, le résidu était proportionnel au dopage. Il reste à comparer ces résultats avec l'expérience, sur un système le plus 'modèle' possible. Un tel exemple nous est fourni par la perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. En effet, la coordinence du réseau est grande : 6 pour un octaèdre TiO_6 , donc 'presque' infinie, Y^{3+} et Ca^{2+} ont des rayons ioniques similaires, si bien que l'on introduit pas de distorsions structurales et que la transition peut bien être attribué à l'effet du dopage. Rappelons que LaTiO_3 ($\text{Ti}^{3+} : d^1$) est l'isolant de Mott et que SrTiO_3 ($\text{Ti}^{4+} : d^0$) est l'isolant de bande : le dopage correspond donc directement à la concentration en calcium. La figure 8.18 présente l'évolution du coefficient linéaire de la chaleur spécifique et de la susceptibilité, calculés en fonction du dopage, comparé aux résultats expérimentaux et au résidu

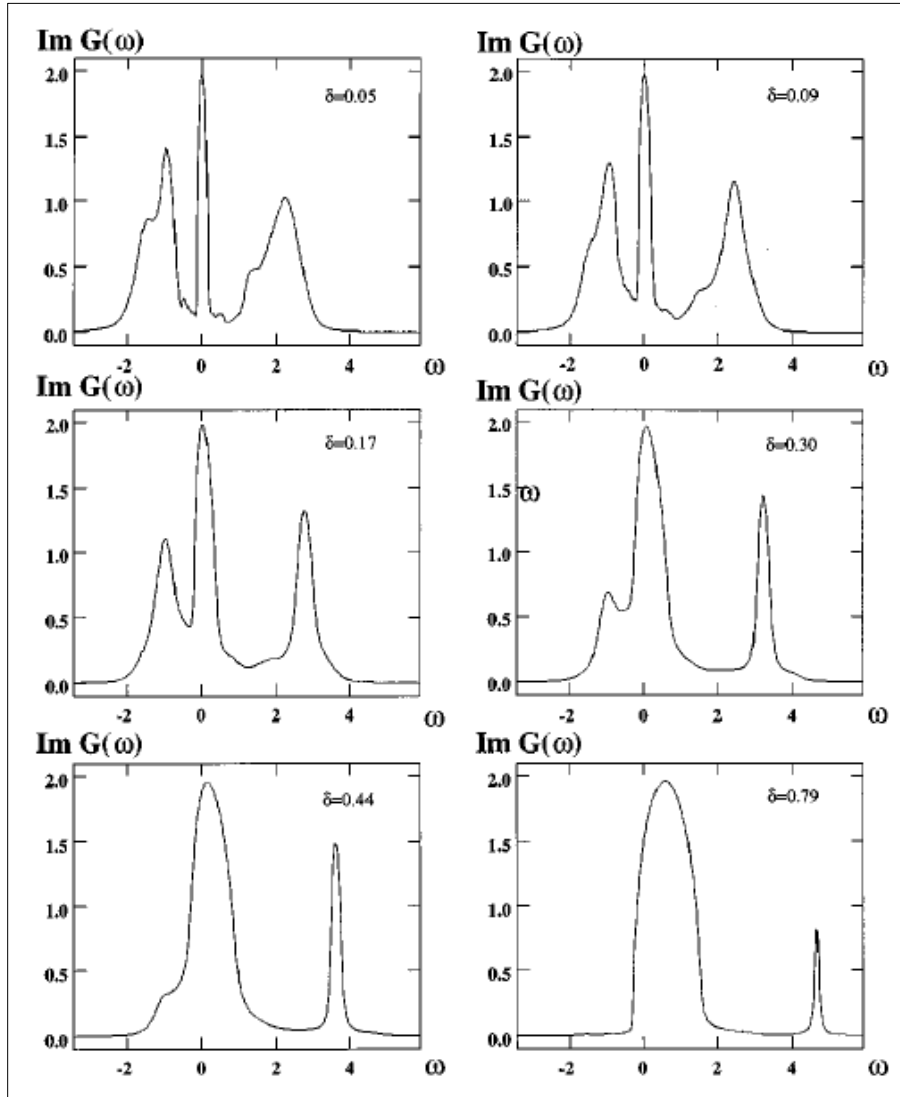


FIGURE 8.16 – Évolution de la fonction spectrale calculée pour différents dopages, par l’extension de la théorie des perturbations itérées. Le pic de quasi-particules croît et se développe lorsque le dopage augmente, signe de l’apparition de la métallicité [Kajueter *et al.*, 1996]

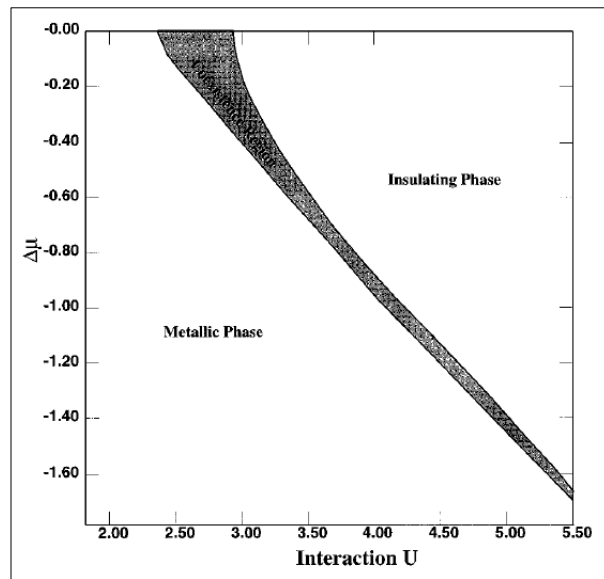


FIGURE 8.17 – Diagramme de phase dans le plan $\mu - U$ de l'isolant de Mott dopé. On note à nouveau une région de coexistence, bordée par les répulsions critiques U_{C1} et U_{C2} . La Transition Métal-Isolant est repoussé à de plus grandes valeurs de U par rapport au cas demi-rempli [Kajueter *et al.*, 1996]

calculé.

Évidemment, qui pense à l'isolant de Mott dopé pense aux cuprates ! Les cuprates sont fortement *bidimensionnels*, et nous sommes restés ici dans le cadre de l'approximation de la dimensionnalité infinie, et confrontés ces calculs face à un matériau *tridimensionnel*. Attendons donc le chapitre suivant pour traiter des cuprates !

8.7 Théorie du Champ Moyen Dynamique : en conclusion

Nous venons de faire un pas très important dans la résolution de la schizophrénie électronique de la Transition Métal-Isolant qui nous obnubilait depuis le début ! Le problème bien posé, nous avons pu pertinément utiliser les concepts du Champ Moyen, et en extraire les importantes simplifications qui en découlaient, ce qui nous a permis ce *mapping* du modèle de Hubbard en un modèle d'Anderson avec une hybridation dépendante de la fréquence : le point-clé pour tenir compte des deux échelles d'énergie, comme résumé sur la figure 8.19.

Il fallait pouvoir résoudre ce modèle, et l'effet secondaire' restait les *sol-*

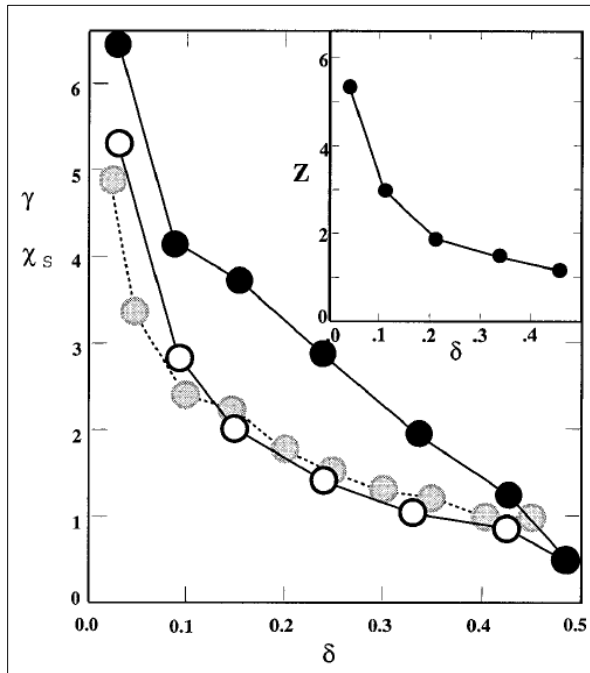
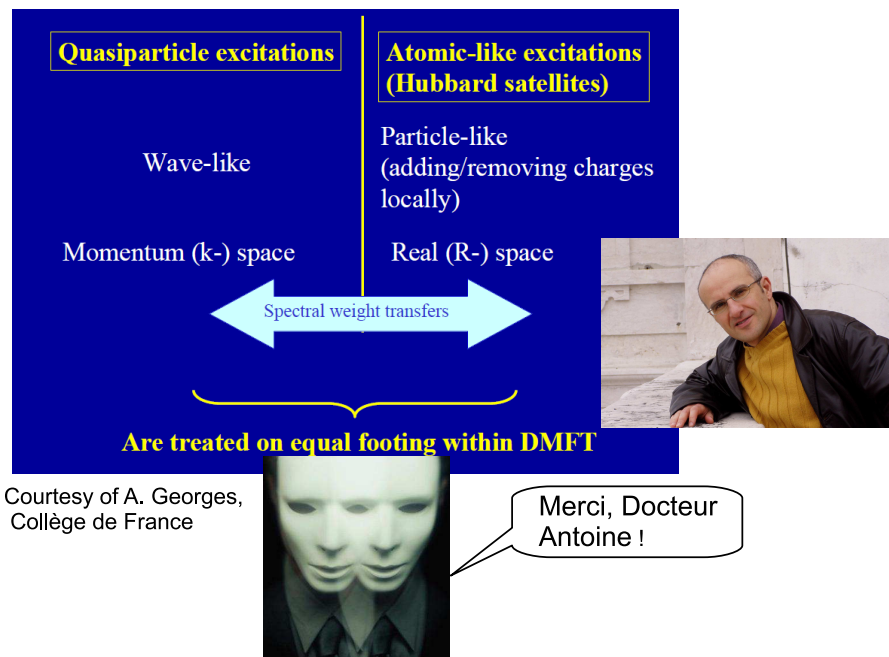


FIGURE 8.18 – Évolution du coefficient linéaire de la chaleur spécifique (cercles blancs), de la susceptibilité (cercles noirs) calculés en fonction du dopage pour $U/D=3$ et $\beta D=32$. Les cercles gris représentent les données expérimentales obtenues sur $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [Tokura *et al.*, 1993]. Inset, masse effective (ou inverse du résidu (Attention à la typo : Z^{-1} au lieu de Z !)) en fonction du dopage [Rozenberg *et al.*, 1994]

veurs d'impuretés sur lequel nous avons ouvert la boîte pour les non-initiés, façon de mentionner qu'il n'en n'existait pas d'idéaux et que leur choix devait être guidé par la situation physique à laquelle on fait face⁶! Enfin, nous avons confronté nos prédictions sur la Transition Métal-Isolant aux résultats expérimentaux sur les matériaux, mais dans ce cadre, nous les avons donc choisis comme test d'une théorie, donc, dans une certaine mesure, les considérant comme 'idéaux', en particulier supposant leur grande dimensionnalité. Nous avons donc les outils pour revenir vers les matériaux en les considérant tels qu'ils sont, avec leur complexité *réelle* : leur structure de bande non-interagissante n'est pas gaussienne ou elliptique! Deux pistes s'ouvrent maintenant : avoir une idée de la structure de bande non-interagissante du matériau par les méthodes de type DFT, puis brancher les corrélations en utilisant la Théorie du Champ Moyen Dynamique : cela sera l'esprit de la

6. On pourrait se permettre un parallèle amusant avec les méthodes de synthèse des matériaux : selon le matériau à préparer, sa méthode de synthèse! Le cheminement est similaire avec le choix du solvant d'impureté



Courtesy of A. Georges,
Collège de France

FIGURE 8.19 – ‘DMFT in the nutshell’, illustrant la réconciliation entre les excitations atomiques à courte distance et à haute énergie, et les excitations de type quasi-particules à longue distance et à basse énergie. (Courtoisie d’Antoine Georges, Collège de France)

‘DFT-DMFT’. Nous pouvons aussi songer à abaisser la dimensionnalité, ce qui va nous obliger à renoncer à d’importantes simplifications, comme l’indépendance en k de la self-énergie, et la disparition des corrections de vertex. Mais si le cas unidimensionnel est ‘simple’, dans le sens où il existe des solutions exactes⁷ et que l’on pourrait dire que ‘ $3 \approx \infty$ ’, qu’en est-il de la dimension 2? Ceci nous conduira à la Cluster-DMFT...

7. Comme l’*ansatz* de Bethe et la bosonisation, que nous avons déjà évoqués, même si ces formalismes restent d’une complexité redoutable!

Chapitre 9

Vers des calculs quantitatifs de structure électronique

Nous sommes sur le point d'apporter la dernière pièce du puzzle et de contempler notre panorama. En effet, nous sommes partis de l'image des électrons non-interagissants, et de l'une de ses dérivés, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, puis avons branché les interactions, formulant clairement l'enjeu de la description de la Transition Métal-Isolant. Nous avons entrevu que la complexité des matériaux *réels*. Nous avons accompli de grands progrès avec la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Mais elle est strictement exacte dans le cas idéalisé de la dimension infinie, et à ce moment, nous avons regardé les matériaux comme idéaux, comme tests de cette théorie... Nous avons maintenant le regard suffisamment aiguisé pour regarder les matériaux tels qu'ils sont ! Ceci nous conduira d'abord vers l'union de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Puis, motivé par des observations expérimentales, à nouveau nous reviendrons vers le matériau et lèverons une des approximations de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, conduisant à la 'Cluster DMFT'.

9.1 DFT+DMFT

9.1.1 Philosophie

Présentée au début de ce document, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est devenue la méthode standard des calculs de structures électroniques, et elle est efficace pour les matériaux faiblement corrélés. Elle peut donc nous fournir un point de départ, d'une part. D'autre part, la Théorie du Champ Moyen Dynamique permet de traiter les fortes corrélations, par le mapping du modèle de Hubbard en dimension infinie en un modèle d'impureté d'Anderson avec une hybridation fonction de la fréquence. L'idée clé du mariage de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et de de la la Théorie

du Champ Moyen Dynamique est en quelque sorte de considérer la structure de bande issue de la DFT comme notre bain métallique non interagissant du modèle d'Anderson, puis de brancher les corrélations en l'injectant dans une boucle d'autocohérence DMFT.

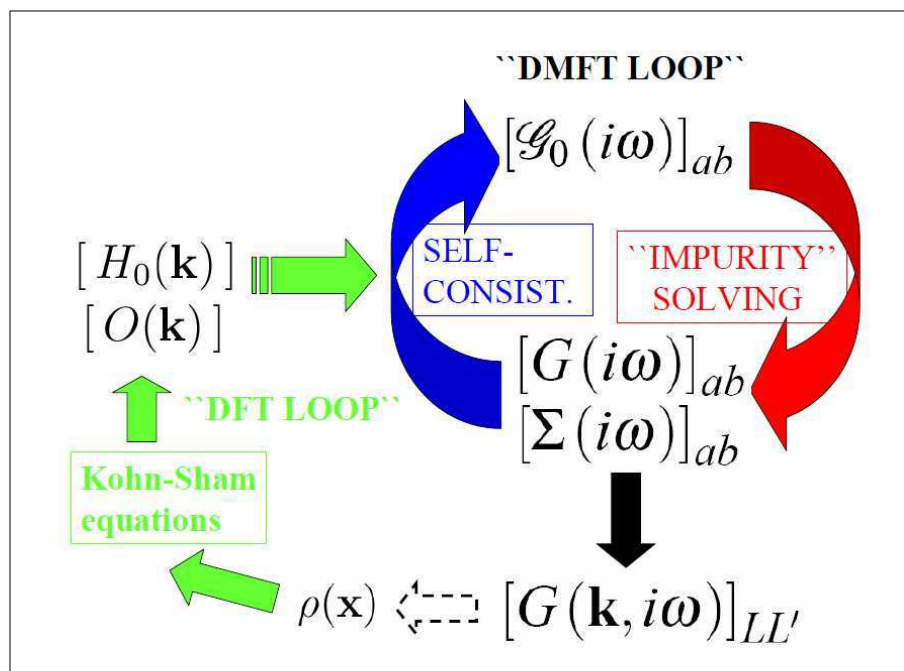


FIGURE 9.1 – Boucle DFT-DMFT : Dans un premier temps, on résout par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité les équations de Khon-Sham, fournissant une structure électronique (dispersions des bandes, densités d'états et densités électroniques) traitant approximativement des corrélations. Puis, à l'instar des densités d'états modèles utilisés dans la formulation de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, celles ci sont injectés dans la boucle d'autocohérence DMFT. Il est alors possible, à l'issue de cette boucle, soit de stopper le calcul, soit à nouveau de le réinjecter dans une boucle DFT.[Georges, 2004]

La figure (9.1) formalise un peu plus cette idée. Dans un premier temps (boucle verte) on résout par DFT les équations de Khon-Sham, obtenant notre structure de bande 'non interagissante'. On l'injecte ensuite dans la boucle d'autocohérence DMFT. A l'issue de cette boucle, on obtient donc une nouvelle structure de bande, et donc, via le théorème de Hohenberg-Khon, une nouvelle densité électronique. On peut stopper le calcul à ce stade, ou bien réinjecter ces nouvelles densités électroniques à nouveau dans la boucle DFT, et ainsi de suite, selon la précision souhaitée et la puissance de calcul dont on dispose...

9.1.2 Réalisation

Il reste à mettre ces idées générales en pratique, en suivant la méthodologie de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Précisons les ingrédients nécessaires ainsi que la recette :

(1) : Boucle DFT et fonctions de Wannier

Le point de départ pour la structure de bande, approximativement ‘non interagissante’ ; Il sera fourni par la DFT. Néanmoins, les corrélations étant traitées *en partie* par la DFT, il va être nécessaire de procéder à des corrections pour éviter un double comptage des corrélations, et donc leur surestimation.

Il faut déjà remarquer que DFT fournit aisément une solution du problème en termes d’ondes de Bloch, dans l’espace réciproque. Or, la DMFT étant basé sur un problème d’impureté dans l’espace réel, il faut donc réaliser un passage espace réciproque/espace réel et construire les fonctions de Wannier¹ [Lechermann *et al.*, 2006]. Ceci comporte néanmoins une subtilité, que nous allons illustrer dans le cas des supraconducteurs à base de fer. Quelles ondes de Bloch, ou en d’autres termes, quelle *fenêtre d’énergie* choisir pour construire lesdites fonctions de Wannier ? Évidemment, les bandes issues des orbitales où siègent les fortes corrélations, proches du niveau de Fermi seront à prendre en compte, mais il faut aussi tenir compte de leur environnement et des ligands ! Ceci est à déterminer par l’intuition physique, ou bien en étudiant la structure de bandes fournie par la DFT. En effet, on peut penser que des orbitales très profondes ou très hautes en énergie seront peu hybridés avec celles au voisinage du niveau de Fermi, et donc qu’elles joueront un rôle négligeable dans la physique de basse énergie et la construction d’un modèle effectif.

(2) : Calcul de U

La répulsion est le paramètre crucial, étant donné que c’est lui qui va déterminer la Transition Métal-Isolant. De plus, dans nos matériaux réels, il s’agit d’une matrice, couplant les différentes orbitales entre elles, avec l’apparition du couplage de Hund. Dans un premier temps, cette paramétrisation peut être introduite ‘à la main’, dans l’esprit de la DFT+U, et rechercher quelle est la matrice de répulsion qui traduit le mieux les résultats expérimentaux. Ceci a été la voie d’approche de BaVS₃. Néanmoins, des méthodes plus récentes que nous allons appliquer sur les supraconducteurs à base de fer, permettent de l’estimer ‘ab-initio’, en se basant sur l’approximation de la phase aléatoire. Il est de plus possible dans ce cadre d’introduire une *dépendance en fréquence* de la répulsion.

1. il est d’ailleurs assez amusant de noter ici la filiation conceptuelle avec la première étape de la fonction d’onde de Gutzwiller !

(3) : Solveur d'impureté

Le problème est maintenant posé et prêt à entrer dans la boucle DMFT. Alors, quel solveur d'impureté choisir, ayant en tête leurs avantages et inconvénients résumés dans le tableau 8.1 ? La principale contrainte est de pouvoir s'adapter aisément à un cas multi-orbital, ce qui exclut à priori la Théorie des Perturbations Itérées, construite sur le cas à une bande, et la plupart des particules esclaves, qui prolifèrent dramatiquement avec le nombre de degrés de liberté. Enfin, la Diagonalisation Exacte est elle aussi très sensible à l'accroissement de l'espace de Hilbert. L'on s'est donc tourné vers le Monte-Carlo Quantique, moins sensible à l'accroissement des degrés de liberté et pouvant traiter plus aisément les interactions multi-orbitales, d'abord dans sa version en temps discret (à la Hirsch-Fye) sur BaVS_3 , puis sur sa version en temps continu, en puissance de l'hybridation, dans le cas des supraconducteurs à base de fer.

(4) : Calcul des quantités observables

Le solveur d'impureté fournit des résultats en temps imaginaire : il est donc nécessaire de retourner sur l'axe réel des fréquences pour obtenir des résultats comparables à l'expérience, comme les fonctions spectrales. Ceci est un point délicat, car il s'agit d'un problème mathématiquement mal posé. Une des méthodes est la maximalisation de l'entropie. L'idée générale consiste à introduire et optimiser une fonction spectrale qui reproduise l'information contenue dans la fonction de Green en temps imaginaire [Gubernatis *et al.*, 1991][Sandvik, 1998].

Ce cadre maintenant posé, illustrons le sur nos deux exemples de matériaux : BaVS_3 et les supraconducteurs à base de fer. Le but n'est pas d'entrer dans tous les détails de la modélisation, mais bien de dégager les conséquences physiques et le lien avec les résultats expérimentaux qui apparaissent lors de la prise en compte des fortes corrélations.

9.2 Transition(s) Métal-Isolant dans BaVS_3

BaVS_3 , préparé et étudié dès 1969 [Gardner *et al.*, 1969], présente une physique particulièrement riche, illustration de l'intrication d'un grand nombre de liberté électroniques et structuraux. Il s'agit d'un matériau quasi-unidimensionnel, ce qui va donc renforcer l'effet des corrélations. De plus, ce type de système est particulièrement sensible au couplage entre le fluide électronique et le réseau, donnant ainsi lieu aux *ondes de densité de charge*, ou transitions de Peierls [Peierls, 1955]. Cette transition se produit lorsque un vecteur du réseau réciproque va relier deux portions de la surface de Fermi, ou *nesting*. Dans le cas unidimensionnel, non interagissant et demi-rempli, la surface de

Fermi se réduit à deux plans, distants de 2 fois le vecteur d'onde de Fermi, k_F . Ainsi, cette chaîne va avoir tendance à se dimériser, avec une modulation périodique de la charge de vecteur de modulation $q = 2k_F$, et l'ouverture d'un gap dans la densité d'états. Mais BaVS_3 est plus complexe que cette chaîne de Peierls, car plusieurs orbitales d du vanadium sont impliqués au niveau de Fermi. Ainsi, BaVS_3 présente en fonction de la température plusieurs transitions, associés ou non à des transitions structurales, ou des anomalies dans la résistivité ou la susceptibilité. Le but était alors de préciser l'importance des corrélations, tenter d'identifier les 'forces motrices' des différentes transitions, et donc de desintriquer ces différents degrés de liberté. Considérons d'abord les résultats expérimentaux.

9.2.1 Présentation du matériau

Si la structure de BaVS_3 est quasi-unidimensionnelle, elle dérive en fait d'une structure compacte, type NiAs, dans laquelle on rencontre des chaînes d'octaèdres partageant les faces. Dans la structure NiAs, ces chaînes sont assemblées de façon compacte. Ainsi, pour aller de NiAs à BaVS_3 , il suffit 'd'éclater' la structure dans le plan ab , de façon à conserver ces chaînes d'octaèdres. Ainsi, la structure de BaVS_3 consiste en des chaînes d'atomes de vanadium dans des octaèdres de soufre, parallèlement à l'axe c , séparés entre elles dans le plan ab par des atomes de baryum. La distance entre atomes de vanadium *intra*-chaîne est de l'ordre de 2.80 Angstroms, tandis que la distance *inter*-chaîne, entre deux atomes de vanadium dans le plan ab , est de 6,73 Angstroms [Ghedira *et al.*, 1981].

L'architecture générale de la structure est posée, entrons maintenant dans les détails. BaVS_3 présente en effet une transition structurale à 240 K, entre une phase hexagonale (à haute température) et une phase orthorhombique (à basse température). Dans la phase hexagonale, La distance entre les atomes de vanadium est de 2.81 Angstroms, et l'ocatèdre VS_6 est régulier, avec des distances vanadium-soufre $d_{V-S} = 2.385$ Angstroms. Dans la phase orthorhombique, la distance entre deux atomes de vanadium est de 2.80 Angstrom, mais on note une distorsion de l'octaèdre, un abaissement de symétrie, et l'apparition de deux distances vanadium-soufre $d_{V-S_1} = 2.340$ Angstroms, $d_{V-S_2} = 2.364$ Angstroms. Déjà, on peut intuitivement que cela pourrait avoir des conséquences sur la physique, étant donné que cette distorsion va lever la dégénérescence orbitale. De cette phase orthorhombique naît encore en refroidissant une phase distordue à 70 K [Fagot *et al.*, 2003], donc l'occurrence est marquée par une forte remontée de la résistivité, donnant la première indication pour un mécanisme 'à la onde de densité de charge' qu'il va s'agir de préciser...

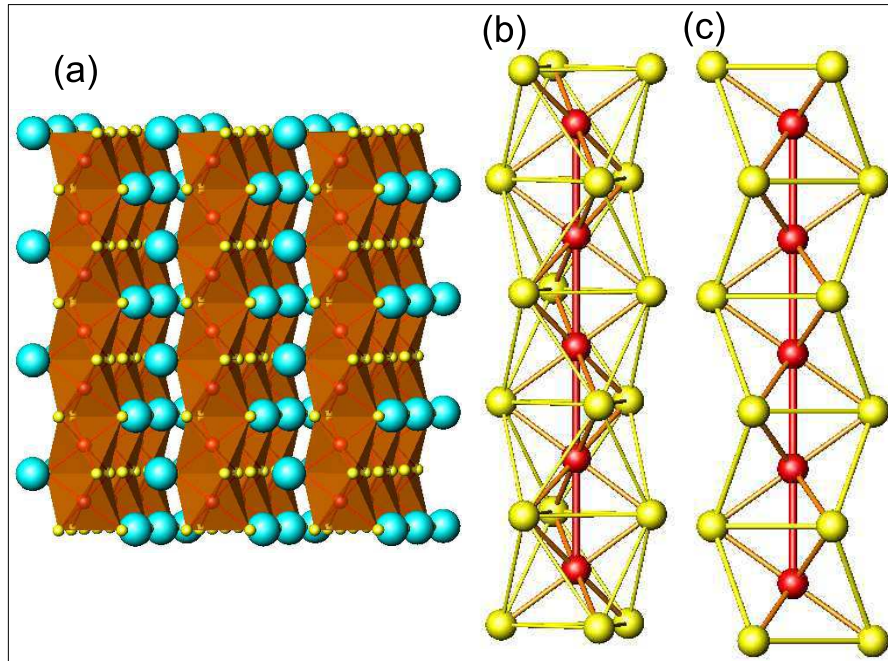


FIGURE 9.2 – Structure cristalline de BaVS₃. (a) Structure hexagonale (haute température) : Les chaînes, parallèles à l’axe c , sont constitués par des octaèdres VS₆ partageant les faces, séparées par les atomes de baryum. (b) : chaîne VS₃ de la forme hexagonale, haute température. Les distances V-S sont égales dans l’octaèdre ($d_{V-S}=2.385$ Angstroms)[Ghedira *et al.*,1981] . (c) : Chaîne VS₃ de la forme orthorhombique (basse température)[Ghedira *et al.*,1986] : les distances V-S deviennent différentes ($d_{V-S_1}=2.340$ Angstroms, $d_{V-S_2}=2.364$ Angstroms), entrainant une levée de dégénérescence des orbitales d du vanadium.

9.2.2 Données expérimentales

Après ces considérations sur la structure, étudions les différentes transitions électroniques qui vont survenir lors du refroidissement en partant de la température ambiante. BaVS₃ y est métallique, et présente sa structure hexagonale. La transition structurale vers la phase orthorhombique, à 240 K affecte peu la résistivité. Continuons le refroidissement, et à 70 K, on note une Transition Métal-Isolant, avec une phase isolante à basse température et une anomalie marquée dans la susceptibilité [Graf *et al.*, 1995], suggérant un ordre antiferromagnétique [Massenet *et al.*, 1979][Matsuura *et al.*, 1991]. Cette transition qui peut être supprimée sous une pression hydrostatique [Graf *et al.*, 1995]. Enfin, en abaissant encore la température, on note encore une autre transition structurale, d’orthorhombique à monoclinique, la susceptibilité décroît jusqu’à 25 K, où elle présente un minimum, avant de

remonter vers les très basses températures. De plus, l'équivalent au sélénium, BaVSe_3 reste lui métallique dans toute la gamme de températures.

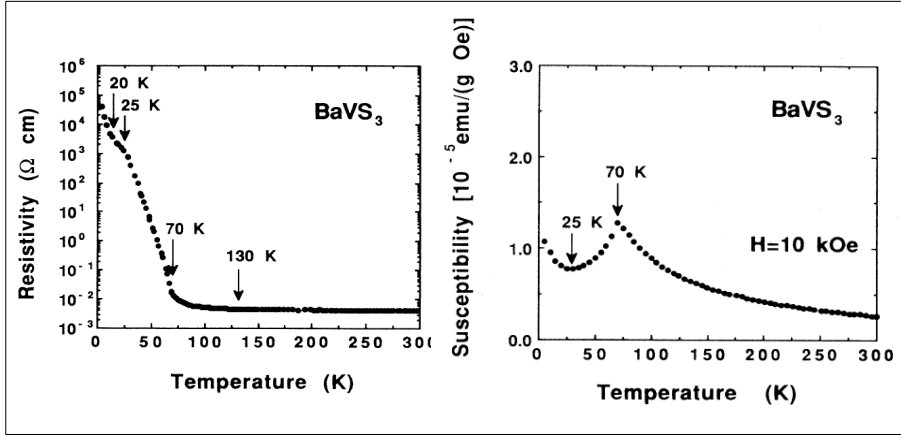


FIGURE 9.3 – Résistivité et susceptibilité magnétique de BaVS_3 en fonction de la température [Matsuura et al., 1991]

9.2.3 Modélisation

Avant de brancher les corrélations, faisons nous une idée intuitive, avec des concepts simples de type ‘liaisons fortes’ de la structure électronique de BaVS_3 et examinons les orbitales atomiques du vanadium au voisinage du niveau de Fermi. Le vanadium est en coordinence octaédrique, son degré d’oxydation est +IV, si bien qu’il est en configuration électronique d^1 . Dans le champ cristallin octaédrique, les 5 orbitales d sont éclatés en un triplet t_{2g} et un doublet à plus haute énergie e_g . Ainsi, Pour notre modèle effectif de basse énergie, on ne va retenir que les orbitales du triplet t_{2g} . Celui comprend donc deux états E_g et un état A_{1g} . Les orbitales correspondantes sont représentées figure 9.4, donnant donc lieu à trois bandes. Étant donné que les octaèdres partagent les faces, la bande la plus large, du fait du fort recouvrement selon l’axe z , dérivera des orbitales A_{1g} , et les deux bandes dérivant des orbitales E_g seront plus étroites. Ainsi, les effets multiorbitaux auront lieu entre des bandes de largeur différentes.

Les calculs DFT-LDA [Whangbo et al., 2003] [Mattheiss, 1995] [Nakamura et al., 1994] rendent compte de la forte hybridation entre les orbitales d du vanadium et les orbitales p du soufre, rendant compte de la faible anisotropie. Ils renforcent aussi l’idée ‘liaisons fortes’ d’une bande large remplie, et deux deux bandes étroites quasi-vides. Néanmoins, il existe un désaccord entre le vecteur de modulation prédit par la DFT-LDA ($2k_F^{LDA} \approx 0,94\mathbf{c}^*$) [Mattheiss, 1995], et celui observé expérimentalement [Fagot et al., 2003] ($\mathbf{q} \approx 0,5\mathbf{c}^*$). Ceci témoigne donc que la surface de Fermi de la bande prin-

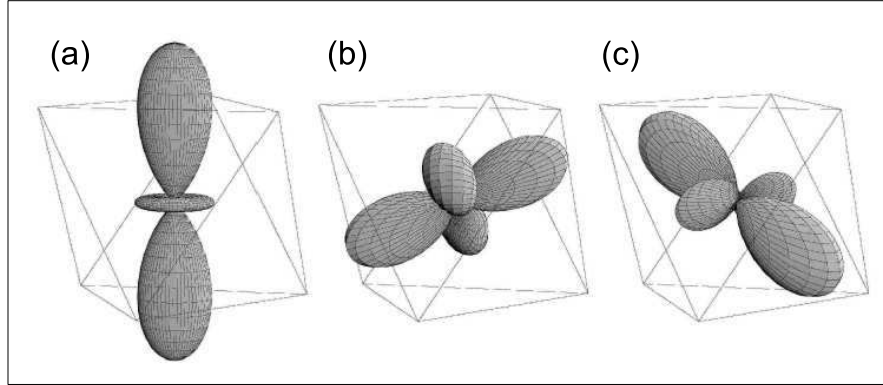


FIGURE 9.4 – Orbitales du vanadium en coordinnence octaédrique impliqués au voisinage du niveau de Fermi dans BaVS₃ : (a) Orbitale A_{1g} , (b) et (c) : orbitales dégénérées E_g [Fazekas *et al.*, 2007]

cipale est plus petite du fait des fortes interactions que celle calculée en DFT-LDA.

L'on peut déjà avoir une idée intuitive de l'effet de la répulsion coulombienne entre deux électrons dans les orbitales A_{1g} : en effet, si la répulsion au sein de ces orbitales est forte, cela va avoir tendance à dépeupler cette bande, ou en d'autres termes de *transférer* de la densité électronique vers les bande E_g , avec donc les conséquences sur la surface de fermi, et donc l'onde de densité de charge et la modulation.

Nous avons le problème bien posé pour brancher les corrélations et faire notre calcul DFT-DMFT [Lechermann *et al.*, 2005] [Lechermann *et al.*, 2007]. D'abord dériver les orbitales de Wannier, en utilisant une fenêtre d'énergie de telle sorte à accommoder tous les électrons provenant des atomes de vanadium, ainsi que les électrons provenant des orbitales basses vacantes des ligands soufre. Ainsi, les fonctions de wannier ont une contribution significative des orbitales p du soufre.

Le modèle effectif de basse énergie est ensuite construit sur ces fonctions de Wannier dérivant du secteur t_{2g} . Il reste ensuite à paramétriser l'interaction, en particulier le couplage inter-orbitales. Ainsi, nous retrouvons la paramétrisation adaptée à une telle symétrie pour le terme d'interaction :

$$H_{int} = U \sum_m n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} + \sum_{m < n\sigma} [(U-2J)n_{m\sigma} n_{n\sigma} + (U-3J)n_{m\sigma} n_{n\sigma}] - J \sum_{m < n} [d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow} d_{n\uparrow}^\dagger d_{n\downarrow} + d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow}^\dagger d_{n\downarrow} d_{n\uparrow}] \quad (9.1)$$

Afin de dégager une image physique de l'effet de U et de J sur les transfert électroniques inter-orbitaux, une large gamme du rapport J/U a été étudié. Néanmoins, les ordres de grandeur sont de quelques eV pour la répulsion coulombienne U et une centaine de milli-eV pour le couplage de Hund J . Enfin,

le solveur d'impureté a été le Monte Carlo Quantique en Temps Discret à la Hirsch-Fye, avec une température effective de 390 K, et une centaine tranches de temps.

Une fois ces quelques mots sur la technique, nous pouvons maintenant discuter des conséquences sur la physique du matériau. Pour ce faire, considérons la figure 9.5.

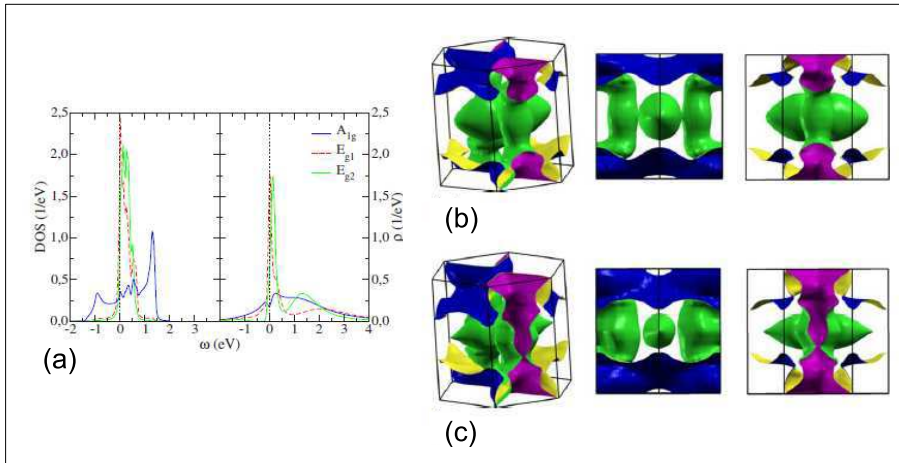


FIGURE 9.5 – (a) Comparaison de la densité d'états résolue en orbitales pour BaVS_3 dans la structure orthorhombique, calculée en DFT-LDA (à droite) et en LDA-DMFT (à gauche) (b) Surface de Fermi calculée en DFT-LDA pour la structure orthorhombique (c) Surface de Fermi calculée en LDA+DMFT pour la structure orthorhombique [Lechermann et al., 2005] [Lechermann et al., 2007]

Ainsi, du fait de l'inclusion des corrélations, on note donc un transfert de poids spectral vers les hautes énergies pour toutes les bandes, ainsi qu'un élargissement des pics dans la densité d'états par rapport au cas LDA. Nous retrouvons l'image physique des quasi-particules mal définies du fait des corrélations. La comparaison des surfaces de Fermi calculées par DFT-LDA (Figure 9.5 (b)) et par LDA-DMFT (Figure 9.5 (b)) va nous permettre d'acquérir une image de ce transfert électronique entre bandes : de la bande A_{1g} au profit des bandes E_g . En effet, la distance dans l'espace réciproque entre les feuillettes bleus, correspondant à la bande A_{1g} diminue, au profit du 'gonflement' des lobes verts correspondant à la bande E_g . Or, c'est principalement le *nesting* selon l'axe c qui contrôle l'onde de densité de charge. Ainsi, du fait de ce transfert électronique entre bandes due à la répulsion coulombienne, ce vecteur de modulation est diminué, et donc la modulation dans l'espace réel plus grande.

9.3 Importance des corrélations dans les supraconducteurs à base de fer

9.3.1 introduction

Sans doute par ‘sérendipité’, la supraconductivité avec une température critique de 26 K a été découverte dans $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x=0.05-1.12$) [Kamihara *et al.*, 2008], bien qu’elle avait été mise en évidence dans l’équivalent au phosphore, LaOFeP , mais avec une T_C bien plus basse, de l’ordre de 5K [Kamihara *et al.*, 2006]. Une telle température critique, de l’ordre de la limite de 20 à 30K que l’on attend pour un supraconducteur BCS conventionnel, a immédiatement entraîné un ‘rush’, par certains aspects réminiscent du début des cuprates, que nous allons retracer en quelques lignes. Il est important de préciser les analogies et les différences entre ces deux classes de matériaux. Combien il fut tentant, du moins au début, de plaquer directement sur ces matériaux à base de fer les concepts qui émanaient des oxydes de cuivre !

Leur étude s’est développée selon trois voies complémentaires, avec une vitesse et une puissance que n’avaient pas atteinte en leur temps les cuprates² :

Il est rapidement apparu que le plan électroniquement actif de ces matériaux, l’analogie du plan CuO_2 , était le plan FeAs , et le plan LaO un réservoir de charge. Le but était donc de varier autour de ce plan FeAs , en le couplant à différents plans réservoirs de charge, soit avec une complexité croissante, comme $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$ [Ogino *et al.*, 2010], soit au contraire des matériaux plus simples comme BaFe_2As_2 . Le plan réservoir de charge contrôle le dopage, et il était donc possible de doper le composé parent par la substitution de l’oxygène par le fluor, des lacunes d’oxygène, ou bien encore dans BaFe_2As_2 la substitution du baryum par le potassium [Rotter *et al.*, 2008] ou le fer par le cobalt [Sefat *et al.*, 2008]. Une autre stratégie a consisté à associer le plan FeAs à un alcalin tel que le lithium, comme LiFeAs [Wang *et al.*, 2008]. Dans FeAsLaO , le lanthane est trivalent, et le degré d’oxydation du fer est donc voisin de +II. Devant la toxicité de l’arsenic, on s’est tourné vers des matériaux présentant une géométrie similaire au plan FeAs et avec un degré d’oxydation du fer voisin de +II, mais sans arsenic. Ceci a abouti à la découverte de la supraconductivité dans les simples chalcogénures de fer, le séléniure de fer FeSe [Hsu *et al.*, 2008] dont la T_C pouvait être contrôlé par une substitution du sélénium par le tellure ou le dopage par un alcalin [Guo *et al.*, 2010]. Les records de T_C sont actuellement de l’ordre de 55 K, par exemple dans $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ ($T_C=43\text{K}$) [Chen *et al.*, 2008] et $\text{SmFeAsO}_{0.85}$ ($T_C=55\text{K}$) [Ren *et al.*, 2008]

Leur étude expérimentale a bénéficié des avancées des techniques : parallèle-

2. On notera aussi, à l’intention des historiens et sociologues des sciences, la prééminence des pays asiatiques, et en particulier la Chine, dans l’étude de ces matériaux

ment aux mesures légères et généralement volumiques, comme la résistivité, le magnétisme, la chaleur spécifique..., l'expérimentation 'lourde' comme l'ARPES et le STM, donnant directement accès à des quantités à une particule, comme la fonction spectrale, a considérablement progressé par rapport à l'époque des cuprates. Ceci a donc donné lieu à un immense volume de résultats expérimentaux, en particulier directement comparables aux calculs théoriques.

Enfin, au niveau théorique, se posait la question d'une supraconductivité non conventionnelle, et de l'importance des corrélations électroniques dans ces matériaux. Le cadre conceptuel tel que la Théorie du Champ Moyen Dynamique que nous avons posé est alors mature, tandis que ces concepts étaient encore balbutiants au début des cuprates.

Ainsi, devant cet immense volume de travail (plusieurs milliers de publications en quelques années! L'article original [Kamihara *et al.*, 2008] étant cité près de 3000 fois!) Le temps n'a peut être pas encore fait son tri, bien qu'émergent des articles de revues, tels que : [Stewart, 2011]. Le but est bien d'illustrer les concepts, à la fois sur les matériaux et sur leur modélisation.

9.3.2 Présentation des matériaux

Après la prise de conscience que le plan responsable de la supraconductivité était le plan FeAs, s'en est donc ensuivi une large gamme de variation autour de ce plan, aboutissant à des matériaux plus ou moins complexes. Il était tentant de jouer, comme sur les cuprates, sur l'influence des paramètres cristallochimiques, dopage, écartement entre plans, pression chimique ou hydrostatique, sur la supraconductivité. Ceci a abouti ainsi à quatre grandes familles [Stewart, 2011] : les '1111' dérivant de LaOFeAs, les '122', dérivant de BaFe₂As₂, les '11' dérivant de FeSe et les '111' dérivant de LiFeAs. Concernant l'introduction des porteurs de charge, il est soit possible de les introduire via des substitutions dans les plans réservoir de charge, mais ces matériaux se montrent plus 'tolérants' par rapport aux cuprates face à des substitutions dans le plan électroniquement actif, tel que la substitution du sélénium par le tellure dans FeSe ou la substitution du fer par le cobalt dans BaFe_{2-x}Co_xAs₂. Il est donc possible de doper ces matériaux aussi bien en électrons qu'en trous.

La figure (9.6) illustre une partie de ces concepts sur deux supraconducteurs. Dans le cas de SmFeAsO_{0.95} et SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}, le dopage est introduit par des lacunes d'oxygène, ou bien la substitution de l'oxygène par le fluor tandis que la substitution du sélénium par le tellure, dans le second cas, a lieu à l'intérieur des plans électroniquement actifs.

Interrogeons maintenant les analogies et différences entre ces matériaux et les cuprates. Dans les deux cas, nous sommes face à des structures composées, et le plan supraconducteur contient des éléments de transition. Néan-

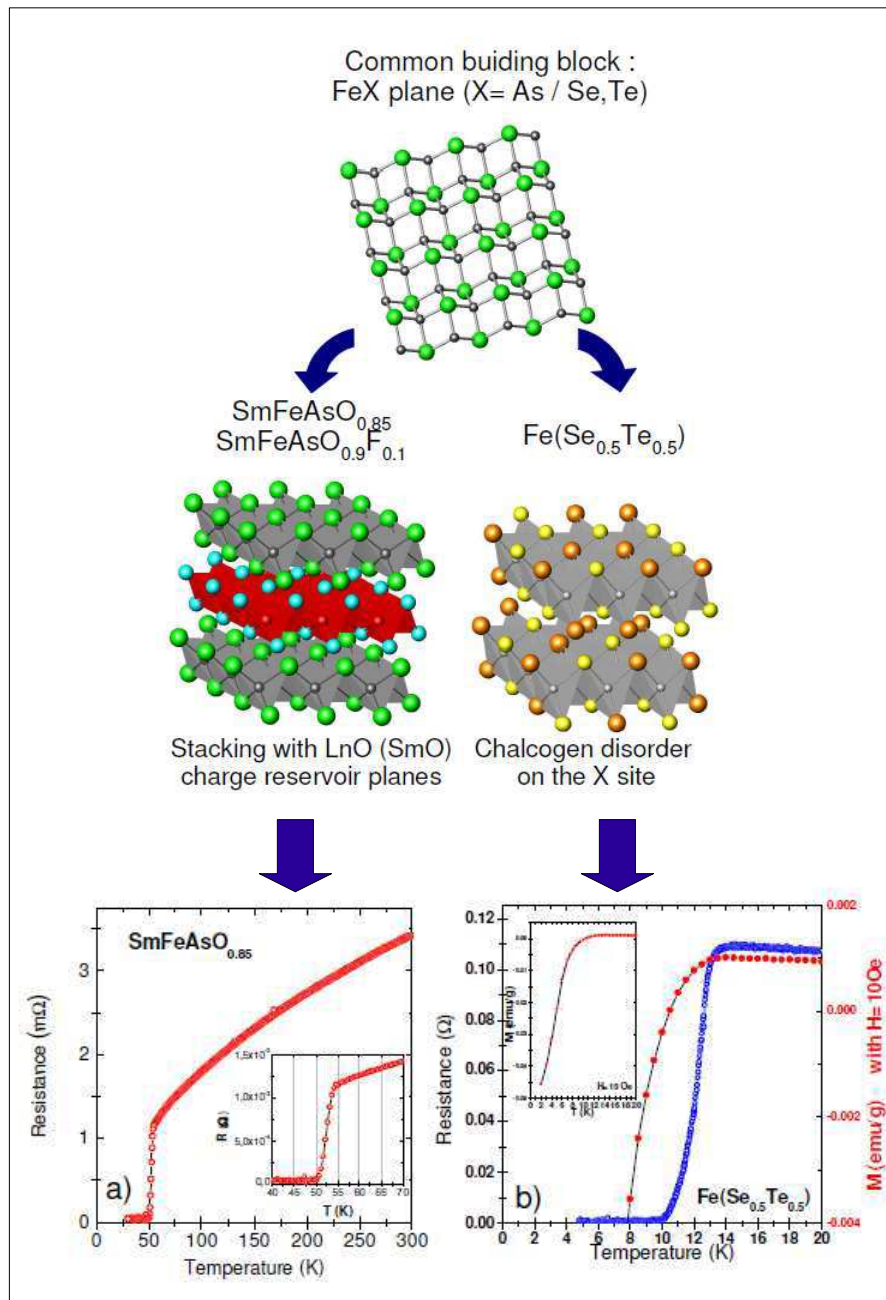


FIGURE 9.6 – Illustration de la cristalochimie et des propriétés supraconductrices des supraconducteurs à base de fer. Ces matériaux ont pour élément commun un plan FeX, avec X pnictogène ou chalcogène, dans lequel le fer est en coordinence tétraédrique aplatie. Ce bloc peut ensuite être combiné avec un plan LnFO réservoir de charge, cas de X=As, avec SmFeAsO_{0.95} et SmFeAsO_{0.9}F_{0.1} ou X=Se/Te, cas de Fe(Se_{0.5}Te_{0.5}). Dans le premier cas, la substitution F/O ou les lacunes d’oxygène dans le plan réservoir de charge induit un dopage du plan FeAs, tandis que dans le cas de FeSeTe, la substitution Se/Te induit un désordre. Mesures de résistivité montrant la transition supraconductrice dans les deux types de composés [Noat *et al.*, 2010].

moins, il faut souligner le fait que le 'plan' FeAs n'est pas plan à proprement parler ! En effet, le fer y est en coordinence tétraédrique aplatie, et on peut se représenter ces plans comme résultant du partage des arêtes par des tétraèdres FeAs₄. Ainsi, l'angle de la liaison Fe-As-Fe, le degré d'aplatissement du tétraèdre, est un paramètre cristallochimique important, contrôlant le recouvrement entre les orbitales, donc le rôle des corrélations. D'ailleurs, il est apparu rapidement que la valeur de cet angle avait une grande influence sur la température critique. Une autre différence par rapport au cuprates est la nature de l'état parent. Un diagramme de phase température dopage, assez générique dans ces grandes lignes, est présenté figure 9.7. Il fait apparaître que à bas dopage, ce qui tenait lieu pur les cuprates d'isolant de Mott antiferromagnétique est maintenant un état de type onde de spin.

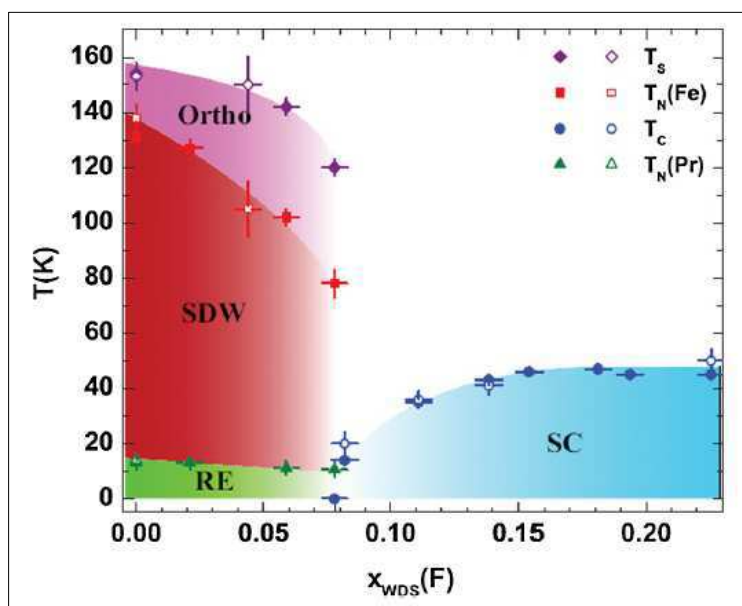


FIGURE 9.7 – Diagramme de phase température-dopage de PrFeAsO_{1-x}F_x montrant le dome supraconducteur, la région ondes de spin (SDW) ainsi que la transition structurale [Stewart, 2010]

Quelques mots sur la synthèse

Comme tous les matériaux fortement corrélés, la synthèse, en particulier celles de mono-cristaux, est cruciale si l'on veut avoir accès aux propriétés intrinsèques. De plus, ces matériaux sont lamellaires, si bien que la préparation de mono-cristaux est la clé des expériences de photoémission et de STM. Les premiers échantillons polycristallins, en particulier dans le cas des oxyprunicures 1111, ont été préparés simplement en chauffant les poudres des

précurseurs [Kamihara *et al.*, 2008]. Les chalcogénures sont eux plus aisés à préparer, par simple fusion du fer et du chalcogène. Des échantillons centimétriques peuvent être préparés. La rupture qui a permis la synthèse de mono-cristaux a été l'utilisation de la croissance en flux. des mono-cristaux de l'ordre du dixième de millimètre de $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ont pu être préparés dans un flux de NaCl/KCl sous pression (3 GPa) [Zhigadlo *et al.*, 2008], et par la suite, à pression ambiante, des cristaux millimétriques de $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ dans un flux de NaAs , qui a l'avantage d'être soluble dans l'eau [Yan *et al.*, 2009]. Les mono-cristaux des composés du type 122, tels que BaFe_2As_2 , ont d'abord été préparés en utilisant des flux d'étain Sn [Ni *et al.*, 2008]. Mais si il est facile d'extraire les cristaux du bain d'étain du fait du bas point de fusion de ce métal, le principal inconvénient de cette méthode est la possibilité d'inclusion d'étain dans ces cristaux, et l'étain est lui aussi supra-conducteur. Enfin, ces composés ont été préparés en utilisant un flux réactif, ou 'self-flux' : FeAs [Wang *et al.*, 2009]. Cette méthodologie permet de faire croître des cristaux plurimillimétriques à centimétriques, comme illustré sur la figure 9.8.

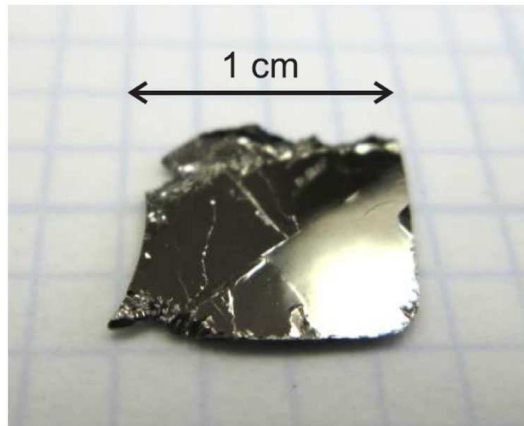


FIGURE 9.8 – Monocristal de SrFe_2As_2 préparé par la méthode en flux de FeAs . Noter la qualité des surfaces ainsi que la taille centimétrique, limitée par celle du creuset [Saha *et al.*, 2009].

9.3.3 Quelques résultats théoriques

Précisons les questions que ces matériaux ont posé aux théoriciens : Quelle était l'importance des corrélations ? Avait-on affaire à des métaux corrélés, ou bien avaient-ils des analogies plus profondes avec les cuprates, fortement corrélés au point d'être souvent modélisés par un hamiltonien $t - J$? Étant donné que plusieurs bandes dérivant des orbitales d du fer semblaient être présentes au niveau de Fermi, quelle serait l'importance des effets multiorbitaux comme le couplage de Hund ? Pourrais-t-on faire des

prédictions presque *quantitatives* avec des données expérimentales comme celles issues de la photoémission ? Pourrais t'on faire des comparaisons entre les différents types structuraux et établir des tendances *chimiques* de la force des corrélations, en fonction des substitutions et du parcours de la Classification Périodique ? Mettons ces considérations en pratique sur deux exemples : LaOFeAs et FeSe.

Formalisme et LaOFeAs

La première étape de la modélisation a consisté à calculer la structure de bandes en LDA en utilisant un code commercial, nommé *Wien2K*. Elle donne déjà une idée et permet de reconnaître 4 grands types de bandes : les bandes vides du lanthane, très hautes en énergie, puis au voisinage du niveau de Fermi les bandes provenant des orbitales *d* du fer, et enfin les bandes provenant des orbitales *p* de l'oxygène et de l'arsenic.

Il s'agit ensuite de construire les fonctions de Wannier, et donc de sélectionner une fenêtre d'énergie pertinente. Le choix s'est porté sur considérer, outre les orbitales *d* du fer, les orbitales *p* de l'oxygène et de l'arsenic, et d'exclure les bandes du lanthane. Ceci semble intuitivement, ou du moins 'chimiquement' au vu de la structure de bande fournie en DFT-LDA et au fait que le lanthane est bien situé dans une unité cristallochimique distincte de celle du fer. On peut donc en attendre une influence mineure.

On peut maintenant formuler un hamiltonien effectif de basse énergie, qui tienne compte de la répulsion coulombienne, aussi bien inter- et intra-orbitales, car 5 bandes du fer participent au niveau de Fermi, ainsi que du couplage de Hund, se basant sur la structure de bande fournie par la DFT-LDA. Il prend la forme :

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{im\sigma} (H_{im,i'm'}^{LDA} - H_{im,i'm'}^{doublecounting}) a_{im\sigma}^\dagger a_{i'm'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{im\sigma} \sum_{i'm'\sigma'} U_{mm'}^i n_{im\sigma} n_{i'm'\sigma'} \\
 + \frac{1}{2} \sum_{im\sigma} \sum_{i'm'\sigma'} (U_{mm'}^i - J_{mm'}^i) n_{im\sigma} n_{i'm'\sigma'} \quad (9.2)
 \end{aligned}$$

le premier terme correspond à l'hamiltonien décrivant la structure de bande LDA, auquel on a effectué une correction du double comptage : les corrélations étant déjà partiellement prises en compte par la DFT-LDA, le second terme correspond à la matrice de répulsion coulombienne sur site, entre orbitales occupés par des électrons aux spins opposés, et enfin le troisième terme inclut le couplage de Hund. Il reste maintenant à calculer ces éléments de matrice. Pour cela, on considère les éléments de matrice de la répulsion coulombienne et du couplage de Hund pris sur les fonctions de Wannier, la transformée de Fourier des ondes de Bloch fournies par la DFT-LDA après

le filtrage en énergie.

$$U_{mm'} \sim V_{Coulomb} = e^2 \int \frac{|\Phi_{m\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 |\Phi_{m'-\sigma}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (9.3)$$

Mais que, du fait de l'environnement, celle ci sera, à basse énergie, *écrantée* par tous les processus ayant lieu du fait de l'environnement cristallin. Ceci amène donc à inclure une fonction diélectrique, *a priori* dépendante de la fréquence $\epsilon(\omega)$ et donc à utiliser comme élément de matrice :

$$U_{mm'}(\omega) \sim V_{Coulomb} = e^2 \int \frac{|\Phi_{m\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\epsilon^{-1}(\omega)|^2 |\Phi_{m'-\sigma}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (9.4)$$

En incluant l'écrantage dans le calcul de U, il devient ainsi *dynamique* : à priori *dépendant de la fréquence* [Aryasetiawan et al., 2004] [Casula et al., 2012], mais à haute fréquence, il tend vers sa valeur statique. Pour évaluer l'élément de matrice, l'on va maintenant déterminer en utilisant l'approximation de la Phase Aléatoire, qui consiste en une relation d'autocohérence entre la réponse de la 'petite goutte électronique' qu'est la fonction de Wannier et la polarisabilité.

A ce stade, le problème est bien posé et prêt à entrer dans la boucle DMFT. Il ne reste plus qu'à choisir un solveur d'impureté : le Monte-Carlo Quantique en temps continu, dans sa version en puissance de l'hybridation, étant donné que ce genre de méthodes 'supporte' la surcharge d'un grand nombre d'orbitales. Enfin, le retour sur l'axe réel et donc le calcul des densités d'états et des fonctions spectrales résolues en k se fera par maximalisation de l'entropie.

Examinons maintenant les résultats sur LaOFeAs, présentés figure (9.9) comme la densité d'états et la fonction spectrale résolue en k, calculées par DFT-DMFT, comparées à celle directement issue de la DFT. En comparant les deux structures de bandes, après donc avoir branché les corrélations par la Théorie du Champ Moyen Dynamique, il apparait que celles ci ont un effet non négligeable ! Au voisinage du niveau de Fermi, dérivant essentiellement des orbitales *d* du fer, les bandes sont renormalisées, avec un facteur de renormalisation, en d'autres termes l'inverse du résidu, de l'ordre de 2. Si l'effet des corrélations est significatif, ce matériau reste cependant un métal modérément corrélé. On peut aussi remarquer que les bandes dérivant des orbitales *p* de l'oxygène sont modérément affectés, ce qui renforce bien l'idée physique que le plan LaO est bien un plan réservoir de charge, sans fort couplage avec le plan FeAs.

L'effet des corrélations va aussi se manifester dans la fonction spectrale résolue en k, elle complète l'image d'un métal modérément corrélé, étant donné qu'au voisinage du niveau de Fermi, l'intensité de la fonction spectrale est significative, et donc les quasi-particules bien définies. On note à plus haute énergie une disparition de ces quasi-particules ('damping') qui affecte une

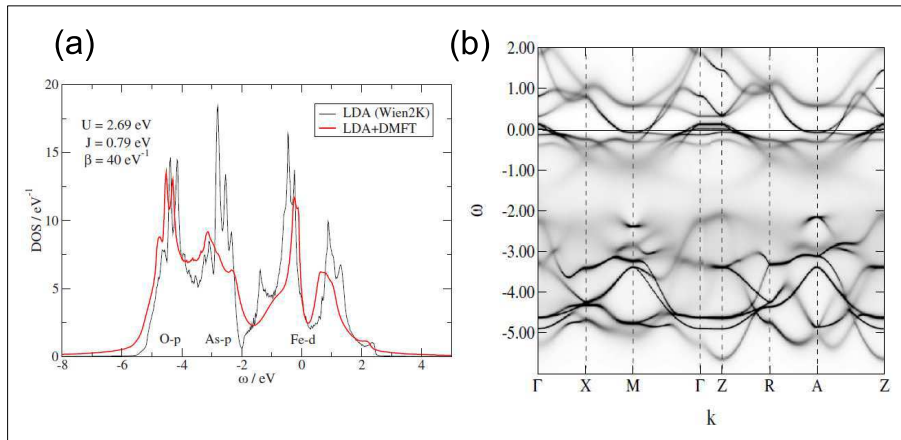


FIGURE 9.9 – (a) Comparaison de la densité d’états calculée par DFT-LDA, et celle calculée par LDA+DMFT, par la procédure décrite dans le texte. On note une renormalisation modérée des bandes au voisinage du niveau de Fermi, provenant essentiellement des orbitales d du fer, du fait de l’inclusion des corrélations. (b) Fonction spectrale résolue en k , calculée par DFT-DMFT. Les quasi-particules sont bien définies au voisinage du niveau de Fermi, consistant avec l’idée d’un métal modérément corrélé. elles sont par contre mal définies à plus haute énergie. [Aichhorn *et al.*, 2009]

partie des bandes dérivant des orbitales d du fer, et celles dérivant des orbitales p de l’arsenic. Les bandes p de l’oxygène, relativement profondes, ne sont que peu affectés.

On peut également remarquer que l’inclusion des corrélations a aussi un effet non négligeable sur la description de la structure cristallographique du matériau, par rapport à ce qu’elle serait par un calcul DFT, en particulier l’angle Fe-As-Fe [Aichhorn *et al.*, 2011].

FeSe : un mauvais métal.

La même méthodologie a été appliquée sur FeSe [Aichhorn *et al.*, 2010], et il en ressort que l’effet des corrélations y est plus important. En effet, la répulsion coulombienne calculée dans FeSe est de l’ordre de 4 eV tandis qu’elle est de l’ordre de 2 eV dans LaOFeAs. Ceci a donc des conséquences physiques, comme illustré sur la figure 9.10. La comparaison de la densité d’états calculée en DFT-LDA et en DFT-DMFT montre la encore une renormalisation des bandes au voisinage du niveau de Fermi, mais de manière plus significative que dans le cas de LaOFeAs. Mais ceci est un effet de *basse énergie*. L’effet des corrélations se prolonge dans les structures à plus haute énergie, avec l’apparition d’une bande de Hubbard inférieure. Enfin, la fonction spectrale définie en k montre que les quasi-particules sont bien dé-

finies seulement dans une fenêtre d'énergie très restreinte : leur durée de vie diminue très rapidement lorsque l'on dévie du niveau de Fermi. Nous avons bien l'image d'un métal incohérent, discuté dans le chapitre précédent.

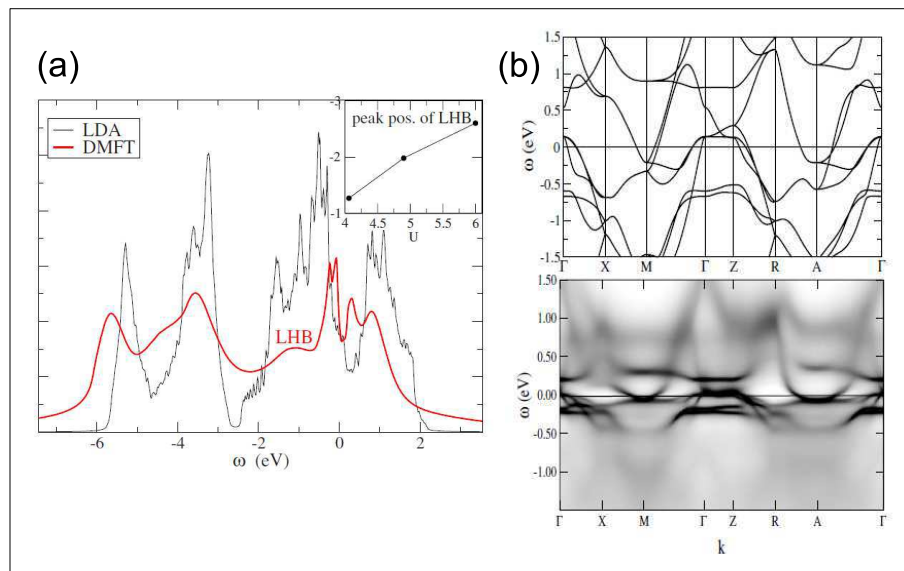


FIGURE 9.10 – (a) Comparaison de la densité d'états calculée par DFT-LDA, et celle calculée par LDA+DMFT, par la procédure décrite dans le texte. On note une forte renormalisation des bandes au voisinage du niveau de Fermi, provenant essentiellement des orbitales d du fer, du fait de l'inclusion des corrélations, ainsi que l'apparition d'une bande de Hubbard inférieure, non décrite par la DFT-LDA (b) Fonction spectrale résolue en k , calculée par DFT-DMFT. Les quasi-particules sont bien définies au voisinage du niveau de Fermi, mais mal définies dès que l'on s'éloigne du niveau de Fermi. [Aichhorn et al., 2010]

Pour conclure sur les études théoriques de cette classe de matériaux, il est bon de signaler que la prise en compte de l'effet *dynamique* sur le calcul de la répulsion coulombienne a permis de rendre compte du fort effet du dopage en trous sur BaFe_2As_2 à travers la substitution du baryum par le potassium. Ces résultats, montrent que lorsque le dopage en potassium croît, les structures de la fonction spectrales, bien définies à bas dopages, sont brouillées jusqu'à disparaître à fort dopage, signe que le dopage induit un régime incohérent [Werner *et al.*, 2012]. Nous sommes alors bien loin d'une image de 'bandes rigides', ou le dopage ne ferait que transférer des électrons dans le plan électroniquement actif. Ceci n'est pas surprenant, si l'on considère que l'image 'chimique' des bandes rigides s'appuie sur une image 'à un électron'. Ainsi, Il semble donc que l'on puisse avoir un cadre théorique dans l'appréhension de la force des corrélations dans ces matériaux.

9.4 Cluster DMFT

Une des *approximations* les plus importantes de la Théorie du Champ Moyen Dynamique à *un site*, c'est à dire une seule impureté ponctuelle consiste à dire que la self-énergie est purement *locale* dans l'espace réel. Ainsi, si l'on considère sa transformée de Fourier spatiale, celle ci est donc indépendante de k : tout simplement, la transformée de Fourier d'un delta de Dirac est une fonction constante ! Ceci conduisait à d'intéressantes simplifications. Mais qu'en est t'il des matériaux réels ? ceci est pertinent pour des matériaux bien tridimensionnels, mais pour d'autres, il est nécessaire de tenir compte d'une dépendance en k de la self-énergie. Ceci est le cas des cuprates : franchement bidimensionnels, ils montrent une différentiation dans l'espace des k . Comment alors, en suivant le cadre conceptuel de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, réintroduire une dépendance en k de la self-énergie ? Nous pouvons déjà avoir une première intuition, revenant au fait que l'espace réel et l'espace des k sont duaux par une transformée de Fourier : si la transformée de Fourier d'un delta de Dirac dans l'espace réel est une fonction constante dans l'espace réciproque, si nous voulons obtenir une dépendance en k dans l'espace réciproque, il ne faudra donc plus considérer un site ponctuel dans l'espace réel, mais bien un site qui présente une extension spatiale³. D'abord, revenons au matériau pour choisir un tel site...

9.4.1 Motivations expérimentales

L'élément clé des cuprates est ce plan CuO_2 , les atomes de cuivre étant aux nuds d'un réseau carré, et les atomes d'oxygène au milieu des cotés, dérivant de la structure perovskite par un débitage parallèlement aux plans (100). Ce plan CuO_2 est ensuite combiné à des plans réservoirs de charge qui en contrôlent la densité de porteurs (dopage). Nous en avons présenté le diagramme de phase température/dopage au chapitre 3. Il fait apparaître pour un dopage en trous, outre l'isolant antiferromagnétique et un dôme supraconducteur, une région de type liquide de Fermi, et une région de type 'pseudogap', dont une ces questions actuelles a été de savoir si une telle phase était un précurseur de la supraconductivité ou bien en compétition avec elle. Ainsi, la phrase 'the pseudogap is the key to the understanding of High Tc superconductivity' a du apparaître des centaines ou des milliers de fois dans la littérature ! La proximité de l'isolant de Mott antiferromagnétique suggère l'importance des corrélations électroniques dans l'origine de cette supraconductivité, si bien qu'ils sont souvent modélisés par un modèle t-J. Un des

3. Notons que l'extension 'cluster' de la DMFT peut aussi se faire dans l'espace réciproque, avec un découpage de la zone de Brillouin [Ferrero *et al.*, 2009]. Néanmoins, l'approche dans l'espace réel présentée ici est plus intuitive et en contact avec le matériau

faits qui les distinguent le plus des supraconducteurs BCS conventionnels est la symétrie du paramètre d'ordre, dont il a été établi qu'elle était de type *d*-wave, contrairement au cas BCS, avec une attraction médiée par les phonons, quasi-isotrope dans l'espace des k , de type *s*-wave. Ceci suggère déjà une anisotropie dans l'espace des k !

Ainsi, la photoémission résolue en angle devenait l'outil de choix pour étudier la dépendance en k de la structure électronique des cuprates, en particulier de l'état 'normal' d'où émergeait la supraconductivité. De plus, ces matériaux sont pour la plupart lamellaires et se prêtent donc bien à la préparation de surfaces par clivage sous vide.

Examinons quelques résultats récents obtenus sur $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Dans ce matériau, les plans CuO_2 sont bien séparés, comme en témoigne une forte anisotropie de résistivité ρ_{ab}/ρ_c de l'ordre de 10^4 . Le dopage en trous est contrôlé par la substitution $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$. La température critique pour $x=0.10$ est $T_C = 13$ K, celle pour $x=0.12$ est $T_C = 22$ K, proche du composé optimalement dopé ($T_C = 28$ K), tandis que pour $x=0.05$, le composé n'est pas supraconducteur. Examinons maintenant les spectres de photoémission résolues en angle obtenues sur ces trois compositions, présentés sur la figure 9.11.

Ainsi, le fait le plus marquant de ces mesures est l'existence de quasi-particules bien définies, de longue durée de vie, pour certaines directions de l'espace réciproques, tandis que ces quasi-particules sont mal définies à inexistantes pour d'autres. Or, rappelons que la durée de vie des quasi-particules est directement relié à la self-énergie : pour réintroduire cette dépendance en k , nous n'allons plus utiliser un site atomique ponctuel mais bien un site spatialement étendu, un *cluster*, et suivre pas à pas le cadre conceptuel de la Théorie du Champ Moyen Dynamique à un site pour aboutir à son extension, la Cluster-DMFT. Enfin, le choix de ce site sera guidé par la structure du matériau.

9.4.2 Formalisation

Le point-clé réside dans l'introduction de l'extension spatiale du site, un *cluster* [Kotliar *et al.*, 2001] [Civelli *et al.*, 2005], [Civelli, 2006]. Ainsi, les quantités-clés de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, telles que la fonction de Green locale sur l'impureté, la self-énergie ou encore le champ de Weiss sont maintenant des *matrices*. On peut donc déjà représenter l'allure de la boucle d'autocohérence de la *Cluster-DMFT*, avec le passage du réseau, cas à un site, au superréseau, cas du site étendu.

Nous pouvons alors transposer l'action effective, le champ de Weiss mi-

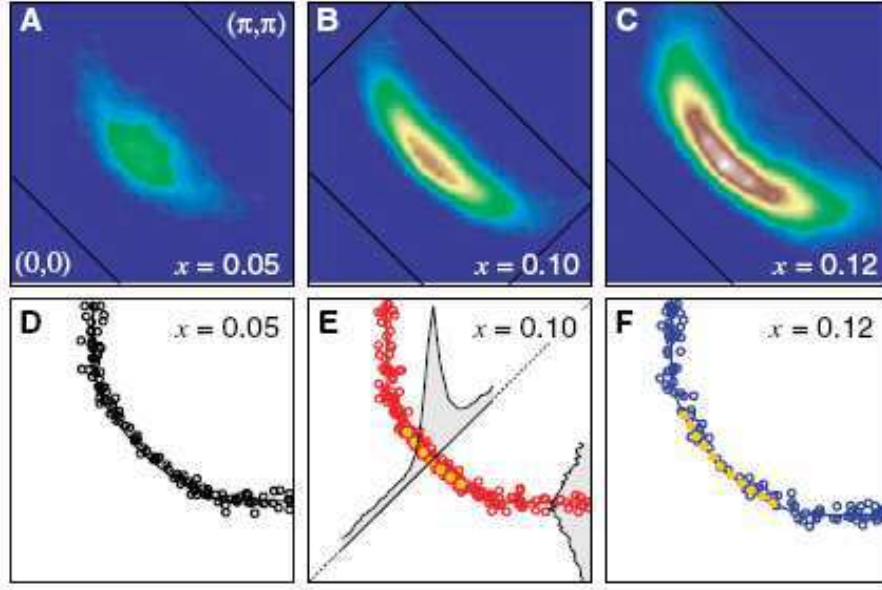


FIGURE 9.11 – ‘Arcs de Fermi’ : Spectre de photoémission résolu en angle obtenus pour différentes valeurs du dopage x dans $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. (Fenêtre d’énergie d’acquisition : ± 10 meV autour du niveau de Fermi, énergie du photon incident $h\nu = 25.5$ eV, température d’acquisition 15 K) Au fur et à mesure que x augmente, l’intensité spectrale croît autour de $(\pi/2, (\pi/2))$. Elles restent bien définies dans cette direction, d’autant plus que le dopage augmente, mais mal définies pour $(0, \pi)$, signe d’une différenciation dans l’espace des k [Shen et al., 2005]

mant l’action du bain sur le cluster, de la DMFT un site (Eq 9.5)

$$S = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma d_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') d_\sigma(\tau') + U \int_0^\beta n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) d\tau \quad (9.5)$$

à notre cas matriciel. Ce champ de Weiss devient une matrice de fonctions de Green de taille N^*N , ou N est le nombre de sites du cluster, et μ et ν sont les coordonnées sur le cluster. Il comprend donc, comme illustré sur la figure 9.12 toutes les relations possibles entre le bain et le cluster. L’action effective est donc :

$$S = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_{\sigma\mu\nu} c_{\sigma\mu}^\dagger \mathcal{G}_{\sigma\mu\nu}^{-1}(\tau - \tau') c_{\sigma\nu} + U \int_0^\beta d\tau \sum_\mu n_{\uparrow\mu}(\tau) n_{\downarrow\mu}(\tau) \quad (9.6)$$

La fonction de Green locale $-T_\tau < c_{i\sigma}^\dagger(\tau) c_{i\sigma} >$ de la DMFT-1 site, devient elle aussi naturellement une matrice N^*N . Le terme ‘local’ va maintenant signifier ‘à l’intérieur du cluster’ :

$$G_{\sigma\mu\nu} = - < T_\tau c_{\sigma\mu}^\dagger c_{\sigma\nu} > \quad (9.7)$$

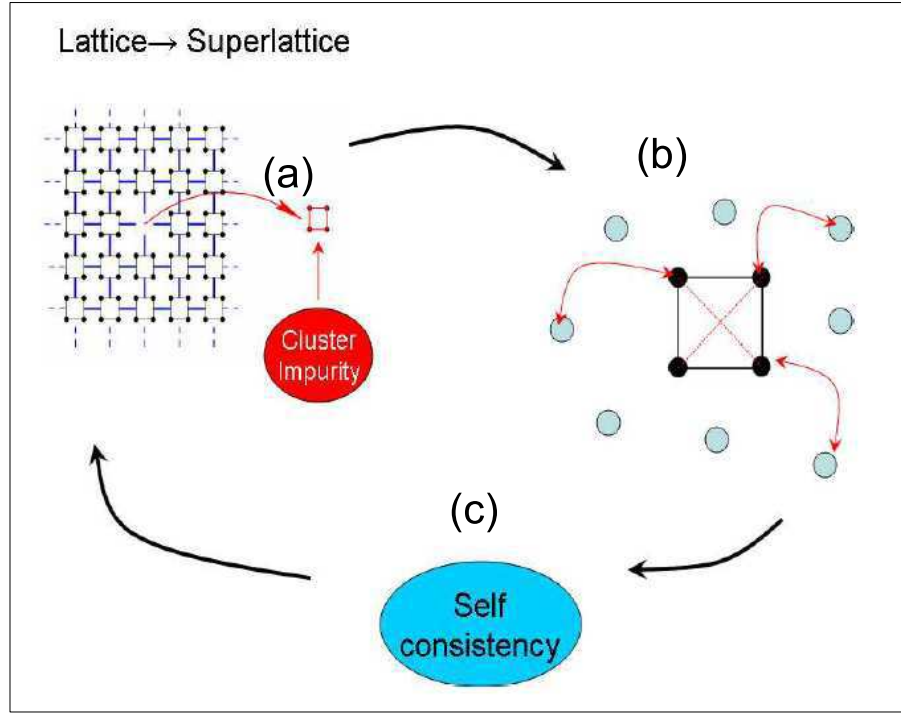


FIGURE 9.12 – Extension de la boucle d’autocohérence DMFT au cas d’un *cluster* : Au lieu d’un site atomique, du réseau est extraite une plaquette spatialement étendue (a). C’est sur cette plaquette que l’action du bain sera mimée (b), conduisant à l’autocohérence (c)[Civelli, 2006].

Ainsi, la self-énergie devient encore une matrice $\Sigma_{\mu\nu}$, ce que nous avons intuité dès le début. Il reste à la construire. Pour cela considérons la fonction de Green du superréseau :

$$\hat{G}(K, i\omega_n)^{-1} = (i\omega_n + \mu)\hat{1} + \hat{t}_K - \hat{\Sigma}(K, i\omega_n) \quad (9.8)$$

Où K est un vecteur réciproque du superréseau, la zone de Brillouin étant maintenant, par rapport au cas 1 site, replié. Enfin, la notation $\hat{\cdot}$ rappelle que nous avons affaire à des matrices : Ainsi, $\hat{1}$ est la matrice identité N^*N , et \hat{t}_K est la transformée de Fourier spatiale de l’amplitude de saut du système non interagissant, c’est à dire la relation de dispersion définie maintenant sur les différentes directions du superréseau. On peut donc calculer la partie locale, à l’intérieur du cluster, en sommant sur la zone de Brillouin (RBZ) du superréseau :

$$\hat{G}_{loc}(i\omega_n) = \sum_K \hat{G}(K, i\omega_n) = \int_{RBZ} \frac{1}{(i\omega_n + \mu)\hat{1} + \hat{t}_K - \hat{\Sigma}(K, i\omega_n)} \frac{dK^d}{2\pi^d} \quad (9.9)$$

La self-énergie, matricielle, s'extrait donc via une equation de Dyson, entre le champ de Weiss et la fonction de Green locale.

$$\Sigma_{\mu\nu}(i\omega) = \mathcal{G}_{\sigma\mu\nu}^{-1} - G_{\sigma\mu\nu}^{loc}{}^{-1} \quad (9.10)$$

Nous avons donc tous les outils pour revenir vers le matériau et choisir une modélisation minimale pour le site d'impureté étendu. Reconsidérons le plan-carré CuO_2 des cuprates, et nous voyons que la modélisation minimale consiste à isoler un carré de quatre atomes de cuivre, aux sommets de ce carré, et quatre atomes d'oxygène au milieu des cotés. Bien sur, il est possible pour raffiner, de prendre des sites encore plus étendus ! Mais cette modélisation va déjà nous permettre de capturer la physique du problème. Cette petite plaquette CuO_2 (Figure 9.13) peut maintenant être modélisé par 4 sites de Hubbard, les atomes de cuivre, et deux amplitudes de saut possible, médiés par les oxygène, selon les cotés et les diagonales du carré. La transformée de Fourier spatiale de la self-énergie matricielle peut mainte-

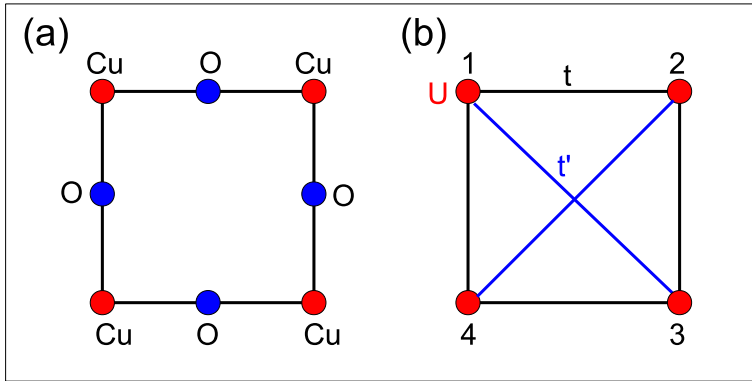


FIGURE 9.13 – Illustration de la Cluster DMFT appliqué au cas des cuprates : (a) : plan CuO_2 des cuprates. (b) : modélisation minimale par un cluster à 4 sites, avec deux amplitudes de saut possibles t et t' . La self-énergie peut maintenant avoir une dispersion parallèlement aux cotés du carré et aux diagonales.

nant avoir une dispersion, en particulier selon les diagonales et les cotés du carré : En tenant compte des symétries, elle s'écrit donc :

$$\Sigma(K, i\omega_n) = \Sigma_{11}(\omega) + \Sigma_{12}(\omega)(\cos k_x + \cos k_x) + \Sigma_{13}(\omega)\cos k_x \cos k_x \quad (9.11)$$

Il reste ensuite à résoudre le problème d'impureté ainsi reformulé. Parmi les différents solveurs d'impureté que nous avons entrevu, celui qui permet d'appréhender ce problème le plus aisément est la diagonalisation exacte. En effet, un cluster à quatre site est encore d'une taille raisonnable, et nous pouvons tirer profit de la capacité de cette méthode à traiter plus aisément les

basses températures et les fortes répulsions, et enfin l'accès à fournir directement des résultats en fréquences réelles, étant donné que nous voulons les confronter directement à la photoémission. Nous n'entrerons pas plus dans les détails du formalisme, pour se focaliser sur les résultats physiques.

9.4.3 Quelques résultats

Après ce travail, nous obtenons les fonctions spectrales représentés sur la figure 9.14 pour différents remplissages.

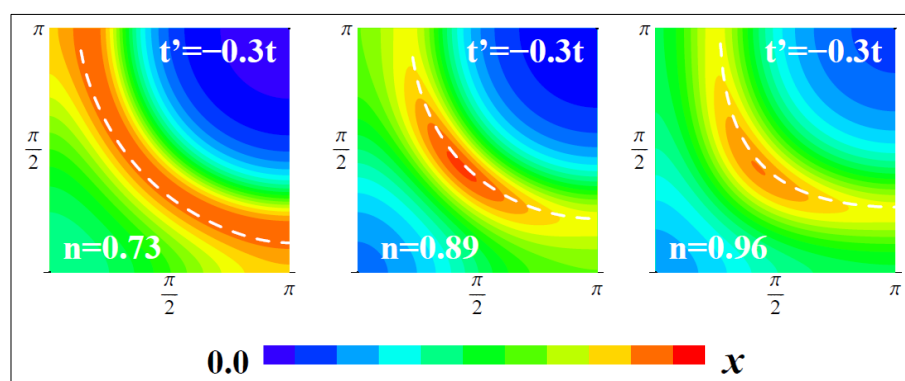


FIGURE 9.14 – Fonction spectrale $A(k, \omega = 0+)$ calculée par CDFMT dans le premier quadrant de la zone de Brillouin, pour différents remplissages. Échelle de couleur : $x = 0.28, 0.22, 0.12$. [Civelli *et al.*, 2005]

Le fait le plus marquant est que l'on capture bien cette différenciation dans l'espace réciproque, avec des quasi-particules bien définies pour certaines directions, donnant ainsi lieu à de l'intensité spectrale, et mal définies pour d'autres. Ainsi, le point clé, la conjecture naturelle serait de penser que la supraconductivité d -wave, anisotrope dans l'espace des k , émerge de ces quasi-particules 'pathologiques'...

La prise en compte d'un site spatialement étendu dans la Cluster-DMFT a déjà permis, avec le modèle minimal pour le plan CuO_2 de capturer l'un des points centraux des cuprates, la différenciation des quasi-particules dans l'espace des k . Il reste à raffiner cette méthode, et des travaux récents concernent l'influence de la taille du cluster [Civelli, 2009] [Sakai *et al.*, 2012].

9.5 DFT-DFMT et Cluster-DMFT : en conclusion

Nous sommes sur le point de refermer notre voyage, en revenant aux sources. Nous avons pu, après un long passage par l'abstraction, jusqu'au cadre idéalisé de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, revenir vers les

matériaux réels, avec la possibilité de faire d'intéressantes prédictions et comparaisons avec l'expérience. Concernant la DFT-DMFT, il resterait à raffiner ces méthodes selon deux directions :

Un des points délicats de cette méthode tient à la formulation intrinsèque de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, où le potentiel coulombien et la densité électronique sont intriqués. La correction de double comptage reste alors approximative. L'idée est alors de se retourner vers d'autres modélisations développées sur les systèmes faiblement corrélés, en particulier les semi-conducteurs. Parmi elle le GW, qui consiste à tronquer le développement diagrammatique en puissances de l'interaction coulombienne au premier ordre. Dans ce cas, l'interaction coulombienne étant bien définie dans un traitement perturbatif, il peut être possible de la calculer explicitement, et donc de la soustraire de la structure de bandes prise comme point de départ [Biermann et al., 2003].

L'autre fait marquant est que l'on peut espérer, à moyen terme, une 'démocratisation' de ces méthodes, qu'elles deviennent accessibles et utiles à des non-spécialistes, comme ce fut le cas pour la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Des développements dans cette direction sont en cours [Parcollet, Ferrero, 2013]. Il restera à les utiliser 'intelligemment', donc avoir une idée claire de la physique qu'ils traduisent et de leurs limites. Soyons clairs, c'est l'un des objectifs de ce document !

Le concept de la Cluster-DMFT a lui été développé sur le réseau plan carré, avec les cuprates en lignes de mire. Mais il est surtout intéressant car il montre que l'on peut lever l'approximation-clé de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, ce qui nous ramène en fait à un abaissement de dimensionnalité, du 3 presque infini, à 2 ! Mais il faut surtout remarquer que les matériaux bidimensionnels intéressants ne se résument pas aux seuls cuprates. Il existe quantité, soit sur le papier, soit parfois des réalisations expérimentales, d'intéressantes *topologies* dans le domaine du magnétisme quantique. On peut déjà noter l'utilisation des concepts de la Théorie du Champ Moyen Dynamique sur le réseau Kagomé [Georges *et al.*, 2001]. Le concept de la Cluster-DMFT a aussi été appliqué sur le réseau triangulaire [Galanakis *et al.*, 2009] [Kyung, 2007] , avec en tête les cobaltates, aux riches propriétés physiques : thermoélectricité, supraconductivité... Ce ne sont là que deux exemples...

Dans ces deux cas, que cela soit dans la recherche, la synthèse de nouveaux matériaux, guidé de manière *raisonnée*, l'étude et l'interprétation des données expérimentales, la maturité du cadre théorique fait que le couplage entre l'expérience et la théorie n'a peut-être jamais été aussi fort. Nous disposons d'un cadre conceptuel qui va utilement seconder et prolonger l'*intuition chimique* et les images physiques. Nous pourrions commencer à songer, enfin, à une *autocohérence* !

Chapitre 10

Conclusion

Nous sommes arrivés au terme de ce voyage dans la matière condensée. Que de chemin parcouru depuis que nous avons quitté les bancs de l'École, le cadre confortable mais étriqué du gaz d'électrons indépendants ! Nous sommes partis de ce cadre élémentaire, des débuts de la Mécanique Quantique, pour arriver aux concepts les plus récents. Deux idées nous ont guidés dans ce voyage, jusqu'à l'obsession. Tout d'abord, résoudre cette dualité conceptuelle entre l'espace réciproque et l'espace réel, qui est ainsi le point clé de la Transition Métal-Isolant. Pour cela, nous avons dû interroger les images mentales, l'inconscient collectif jusqu'à leur fondements : la vision atomique de Hubbard et ses bandes, ou le gaz d'électrons fortement corrélé de Brinkman Rice. Ceci était nécessaire pour les dépasser, et ainsi les réconcilier, le *tour de force* de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. L'autre idée fut celle de la complexité, des interactions et des matériaux, avec laquelle nous avons dû *jouer* : osciller entre savoir adopter une image simple pour capturer de la physique, et entre savoir faire appel à des traitements sophistiqués quand le besoin se faisait sentir. Nous pressentons enfin comment jouer avec ces deux complexités, car nous les avons partiellement desintriqués.

Après avoir lu¹ ce 'Guide Michelin' ou ce 'Guide du routard' nous avons une connaissance plus aigüe des interaction entre électrons et le regard aiguisé pour retourner et *agir*, dans une idée *pragmatique*, sur le matériau, de plusieurs manières. Tout d'abord, le *contrôle* : Longtemps, nous avons laissé faire la Nature nous livrer ses compositions chimiques et ses édifices. Nous n'en avons probablement pas exploité toute la richesse ! Mais nous pouvons maintenant aller *contre* avec pour but l'élaboration de nouveaux édifices et donc de nouvelles propriétés. Nous l'avons entrevu dès le second chapitre, ou l'utilisation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité était utilisé pour 'simuler' une réaction chimique. Dans le quatrième chapitre,

1. ou rédigé !

nous avons vu comment, même une connaissance encore assez modeste de la Transition Métal-Isolant, secondé par des progrès techniques, nous pourrions mieux contrôler le matériau, à travers l'exemple des hétérostructures d'oxydes et de la Transition sous champ électrique, presque à l'échelle atomique, ou du moins nanométrique. Ceci nous fait donc changer de regard sur le matériau. Il est trivialement 'fait d'atomes', mais il devient nécessaire de ne plus considérer sa brique de base comme l'atome isolé, mais un bloc structural étendu, chaque bloc ayant une 'saveur', contribuant à la propriété globale. Il reste ensuite à préciser la 'communication', souvent par un 'commerce' électronique, entre ces blocs. L'exemple bien connu des cuprates est particulièrement représentatif : le plan CuO_2 contient les fortes interactions, mais le composé non dopé est isolant, associé au réservoir de charge, contrôlant le remplissage, émerge de l'ensemble la supraconductivité.

Ainsi, ce regard aiguisé, par la prise en compte de la complexité, va nous permettre d'exploiter plus en profondeur et de faire des rapprochements intéressants avec les développements récents de la chimie organique ou supramoléculaire, ou les idées de blocs fonctionnels, de rétrosynthèse, ou d'édifices complexes sont bien établis [Lehn, 1997]. Nous ouvrons la un champ propices à d'intéressantes transpositions. Mais de la trans-ition à la trans-position, cela ne s'arrête pas la...

Ces connaissances, vont aussi nous permettre de prospecter des matériaux qui justement pourraient être encore pathologiques, qui pourraient sortir du cadre établi : on ne peut sortir du cadre que si l'on en a cerné les limites ! Ceci parfois justement par une 'bonne fausse idée' ! Illustrons le à nouveau sur le cas des cuprates, qui a l'avantage d'être connus de tous. Berdnoz et Muller n'ont pas étudié ces oxydes de cuivre car un génial théoricien avait 'prédit' la complexité de ces matériaux ! Ils se sont en fait tourné vers ces matériaux, oxydes de cuivre, car ils s'attendaient à une supraconductivité polaronique ou le couplage entre les électrons et le réseau serait renforcé du fait de l'effet l'effet Jahn-Teller siégeant sur les atomes de cuivre, comme illustré sur la figure 10.1, extraite de leur conférence Nobel. De plus, les premiers échantillons l'ont été par des moyens assez simples, pour ne pas dire 'modestes' : la précipitation puis la calcination d'oxalates. Mais c'est justement leur connaissance des oxydes de type perovskite qui leur a permis ce cheminement, par lequel ils sont sortis du paradigme BCS sur le couplage électron-phonon. On connaît la suite...

D'ailleurs dans cette voie, au vu de l'engouement actuels que ces matériaux connaissent, il ne serait pas inintéressant de savoir ce qui a conduit à étudier les supraconducteurs à base de fer. En particulier, le type de structure ThCr_2Si_2 est connu depuis bien longtemps, ainsi que les simples chalcogénures de fer ! Combien de temps ont t'ils attendus la découverte de leur supraconductivité ? Combien en restent t'il encore ? Outre la compétition scientifique, ces matériaux fascinent bien parce qu'ils semblent briser des pa-

The Concept

The guiding idea in developing the concept was influenced by the Jahn-Teller (JT) polaron model, as studied in a linear chain model for narrow-band intermetallic compounds by Höck *et al.* [1.12].

The Jahn-Teller (JT) theorem is well-known in the chemistry of complex units. A nonlinear molecule or a molecular complex exhibiting an electronic degeneracy will spontaneously distort to remove or reduce this degeneracy. Complexes containing specific transition-metal (TM) central ions with special valency show this effect. In the linear chain model [1.12], for small JT distor-

FIGURE 10.1 – Extraits de la conférence Nobel de Bednorz et Müller, montrant la piste polaronique basé sur l'effet Jahn-Teller [Bednorz, Müller 1988].

radigmes, celui de l'antagonisme entre la supraconductivité et le magnétisme.

Nous pressentons ainsi que nous avons les outils pour réaliser une synthèse, *synt-èse*. La synthèse est l'acte *créatif* quotidien du chimiste, qui en mêlant des éléments *simples*, fait alors *émerger* des propriétés nouvelles : ainsi, nous ne sommes plus bien loin de la trans-mutation alchimique ! Ne plus transformer le plomb en or, mais l'or de la physique existe bien encore, et c'est l'art du chimiste de manipuler les éléments vils pour l'atteindre...

Trans-ition, trans-position, trans-mutation. Il nous faut maintenant interroger plus en profondeur ce trans-, qui nous a guidé durant tout ce document. Pour être 'à travers', il nous faut, au moins deux pôles. Évidemment, l'étude de la matière complexe auquel nous nous sommes initié requiert une complémentarité 'triviale' : il est évident que le physicien expérimentateur a besoin d'un chimiste qui prépare le matériau, et que le physicien théoricien a besoin des résultats de l'expérimentateur pour construire son modèle, et que ses résultats vont retro-agir sur la synthèse du matériau et le design de l'expérience, c'est à dire sur les 'boutons de réglage' du matériau ! Pourtant, elle est bien difficile à mettre en uvre au quotidien ! Mais la complexité du matériau en exige une à un tout autre niveau, par rapport à ce que ce qui est, somme toutes, une conception tayloriste, fordiste, du travail scientifique ! La complémentarité se doit d'être, ou devraient être conceptuelle. C'est un, sinon le, message-clé de ce document, de construire des *recouvrements*, donc des *intégrales d'échanges* entre les univers mentaux.

Cette idée d'une approche pluridisciplinaire, ou plus encore *diagonale*, n'est pas nouvelle, elle a même fait l'objet d'un plaidoyer [Caillois, 1970] :

La connaissance scientifique, ramené à l'infini, est aujourd'hui parcel-laire. Elle constitue un immense puzzle dont chacun connaît un élément bi-

zarrement et souvent arbitrairement, sinon malignement découpé. Toutefois, presque personne ne peut distinguer ni même soupçonner la physionomie générale, l'image cohérente qui donnerait à l'ensemble unité et signification. Il n'en saurait être autrement. Il reste que, pour la recherche elle-même, il n'est pas sans inconvénient que chacun, en taupe efficace et myope, limitée à son corridor particulier, opère en franc-tireur absolu, en mineur qui approfondit sa galerie dans l'ignorance quasi complète des découvertes que des ouvriers fraternels ont pu faire dans des galeries voisines, à plus forte raison des résultats acquis dans des chantiers lointains. Il faudrait qu'il existât à tout niveau des relais, des anastomoses, des postes de coordination, non seulement où le butin se trouverait rassemblé, mais surtout où les démarches seraient confrontés. Dans l'investigation rigoureuse, le génie consiste presque toujours à emprunter ailleurs une méthode éprouvée ou une hypothèse fertile, et à les appliquer là où personne encore n'avait imaginé qu'elles pouvaient l'être

Si un écrivain en a parlé, un physicien aussi comme illustré sur la figure 10.2! Qui fera la *synthèse* de ce que chaque *taupe efficace et myope* percevra?

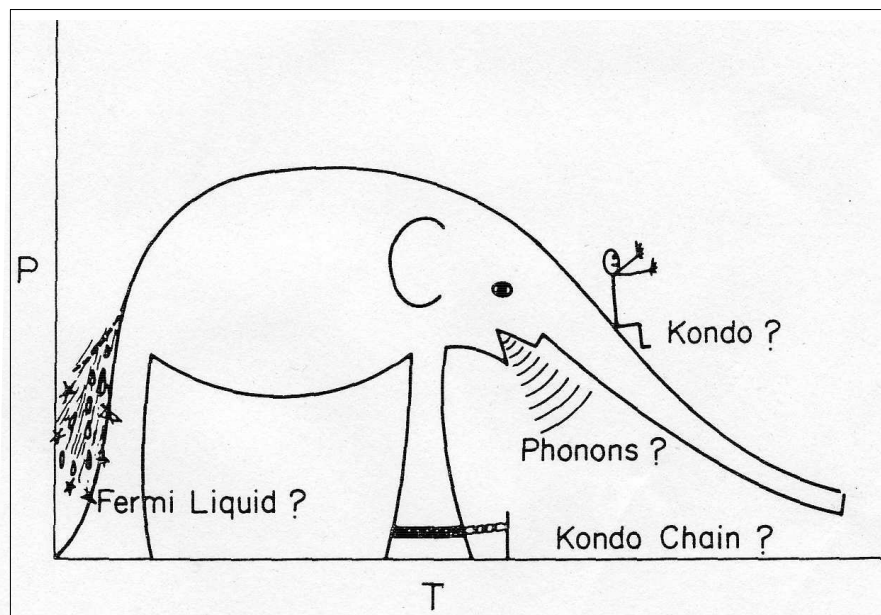


FIGURE 10.2 – Résistivité en fonction de la température typique d'un alliage de Fermions Lourds, discuté de façon 'cartoonesque' par P. W. Anderson [Anderson, 2004] (p656)

'Emprunter ailleurs', c'est à dire transposer. Établir alors des *analogies*. Les exemples fructueux dans la matière condensée sont légions! Par exemple, si l'on revient à l'article original de la solution de l'hamiltonien Kondo par

l'anzatz de Bethe, elle provient directement de la diagonalisation d'un modèle de Théorie Quantique des Champs, l'hamiltonien de Gross-Neveu chiral. N'est il pas fascinant de lier alors cette remontée de résistivité et saturation de la susceptibilité rencontré dans de la physique du solide 'dure' et les éthers de la théorie des champs? Citons encore le maintenant celèbrissime 'boson de Higgs', mais dont le mécanisme trouve son origine pour expliquer l'effet Meissner dans la supraconductivité : qui aurait pu, en considérant le concept de rigidité de la fonction d'onde de London, l'entrevoir? Dans le Magnétisme Quantique, les systèmes unidimensionnels, on rencontre à nouveau des problèmes similaires, et la physique du solide à basse énergie est décrite par les outils de Théorie Quantique des champs à haute énergie : On rencontre alors bien souvent des invariances de Lorentz, et des 'vitesses de la lumière' qui sont maintenant des vitesses de Fermi ou des vitesses d'ondes de spin. Ceci est le cas pour le graphène, pourtant un matériau somme toutes chimiquement assez simple, pouvant être modélisé par une approche assez élémentaire de type 'liaisons fortes', mais qui doit tenir une grande partie de son intérêt actuel à ses cônes de Dirac!

Ce qui nous aura fait débiter ce voyage est somme toutes, une simple *'leçon de choses'*, dans l'esprit de l'École Élémentaire : prendre un matériau et interroger pourquoi il était conducteur ou isolant. Nous devons maintenant tirer la *leçon des choses*. Devant une telle, à nouveau, complexité, ce que l'on pourrait définir comme une certaine 'logique *floue*' : l'importance des transpositions, des analogies, de l'intuition est fondamentale. La nature est telle qu'elle met à l'épreuve et limite le raisonnement purement déductif, froidement logique, nous rappelant la puissance de l'*imaginaire*².

2. On ne saurait ainsi que trop recommander au lecteur arrivé à ce point de lire le recueil : 'Sciences et imaginaire', sous la direction de Ilke Angela Maréchal, Sciences d'aujourd'hui, bibliothèque Albin Michel, Sciences (1994)

Chapitre 11

Bibliographie

[Abd-Elmeguid, 2004] Abd-Elmeguid M. M. , Ni B., Khomskii D. I., Pocha R., Johrendt D., Wang X., Syassen K., Transition from Mott Insulator to Superconductor in GaNb_4Se_8 and GaTa_4Se_8 under High Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 126403, (2004)

[Abrikosov *et al.*, 1975] Abrikosov A. A., Gorkov L. P., Dzyaloshinsky I. E., Methods of quantum field theory in statistical physics, Dover, (1975). Un des ouvrages de référence sur le problème à N corps, 40 ans après sa première édition en 1963, il reste un ‘classique’. Néanmoins, il peut être au premier abord un peu difficile. Il présente de façon détaillée la phénoménologie du liquide de Fermi (Chapitre 1) le développement diagrammatique à température nulle (Chapitre 2) et à température finie (Chapitre 3) ainsi que la théorie microscopique du liquide de Fermi (Chapitre 4)

[Aichhorn *et al.*, 2009] Aichhorn M., Pourovskii L., Vildosola V., Ferrero M., Parcollet O., Miyake T., Georges A., Biermann S., Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework : Assessing électronique correlations in the iron pnictide LaFeAsO , *Phys. Rev. B* **80**, 085101, (2009)

[Aichhorn *et al.*, 2010] Aichhorn M., Biermann S., Miyake T., Georges A., Imada M., Theoretical évidence for strong correlations and incoherent metallic state in FeSe , *Phys. Rev. B* **82**, 064504, (2010)

[Aichhorn *et al.*, 2011] Aichhorn M., Pourovskii L., Georges A., Importance of électronique correlations for structural and magnetic properties of the iron pnictide superconductor LaFeAsO , *Phys. Rev. B* **84**, 054529 (2011)

[Anderson, Hasegawa, 1955] Anderson P. W., Hasegawa H., Considerations on Double Exchange, *Phys. Rev.*, **100**, 675, (1955)

[Anderson, 1961] Anderson P. W., Localized Magnetic States in Metals, *Phys. Rev.*, **124**, 41, (1961)

[Anderson, 1970] Anderson P. W., A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem, *Journal of Physics C, Condensed Matter*, **3**, 2436, (1970)

[Anderson, 1973] Anderson P. W., Resonating Valence bonds : A new kind of insulator? *Material Research Bulletin*, **8**, 153, (1973)

[Anderson, 1978] Anderson P. W., Local moments and localized states, *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 191, (1978)

[Anderson, 1987] Anderson P. W., The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity, *Science*, **235**, 1196, (1987)

[Anderson, 2004] Anderson P. W., A career in theoretical physics, second edition, World Scientific Series in 20th Century Physics, Vol 35, (2004). Une importante compilation, assortie de commentaires personnels, des travaux de P. W. Anderson. Permet d'avoir accès à des textes difficilement accessibles, et de suivre le cheminement des idées de ce grand physicien, et son rapport à la *complexité*, à la *localité*, et enfin pour les matériaux! On pourra par exemple lire, pour avoir une idée du développement conceptuel autour des fortes corrélations et de la Transition Métal-Isolant (p 723) : 50 Years of the Mott Phenomenon, Magnets, Solids, and Superconductors as Aspects of Strong-Repulsion-Theory : *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi' Course IV*, eds. R. A. Broglia and J. R. Schrieffer (North Holland, Amsterdam, 1988) p1

[Andrei, 1980] Andrei N., Diagonalization of the Kondo Hamiltonian , *Phys. Rev. Lett* **45**, 379, (1980)

[Andrei, *et al.*, 1983] Andrei N., Furuya K., Lowenstein J. H., Solution of the Kondo problem, *Rev. Mod. Phys.*, **55**,331, (1983)

[Andrei, 1994] Andrei N., Integrable models in condensed matter physics, ICTP summer course on **low-dimensional quantum field theories for condensed matter physicists**, Trieste 1992, cond-mat 9408101 (1994)

[Aryasetiawan *et al.*, 2004] Aryasetiawan F., Imada M., Georges A., Kotliar G., Biermann S., Lichtenstein A. I., Frequency-dépendent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations, *Phys. Rev. B*, **70**, 195104, (2004)

[Auerbach, 1994] Auerbach A., Interacting electrons and quantum magnetism, Graduate texts in contemporary physics, Springer, (1994)

[Azuma *et al.*, 1994] Azuma M., Hiroi Z., Takano M., Ishida K., Kitaoka Y., Observation of a Spin Gap in SrCu₂O₃ Comprising Spin- $\frac{1}{2}$ Quasi-1D Two-Leg Ladders, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3463, (1994)

[Bauer *et al.*, 2002] Bauer E. D., Frederick N. A., Ho P.-C., Zapf V. S., Maple M. B., Superconductivity and heavy fermion behavior in PrOs₄Sb₁₂, *Phys. Rev. B*, **65**, 100506(R), (2002)

[Bentien *et al.*, 2007] Bentien A., Johnsen S., Madsen G. K. H., Iversen B. B., Steglich F., Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb₂, *Europhysics Letters*, **80**, 17008, (2007)

[Bednorz, Müller, 1986] Bednorz J. G., Müller K. A., Possible high- T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Zeitschrift für Physik B*, **64**, 189, (1986)

[Bednorz, Müller 1988] Bednorz J. G., Müller K. A., Perovskite-type oxides The new approach to high- T_C superconductivity, *Review of Modern Physics*, **60**, 585, (1988)

[Bert *et al.*, 2005] Bert F., Bono D., Mendels P., Ladieu F., Duc F., Trombe J.-C., Millet P., Ground State of the Kagomé-Like S=1/2 Antiferromagnet Volborthite Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 087203, (2005)

[Bhattacharya *et al.*, 2008] Bhattacharya A., May S. J., te Velthuis S. G. E., Warusawithana M., Zhai X., Shah A. B., Zuo J.-M, Fitzsimmons M. R., Bader S. D., Eckstein J. N., The métal-insulator transition and its relation to magnetic structure in (LaMnO₃)_{2n}/(SrMnO₃)_n superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 257203, (2008)

[Biermann *et al.*, 2003] Biermann S., Aryasetiawan F., Georges A., First-Principles Approach to the Electronic Structure of Strongly Correlated Systems : Combining the GW Approximation and Dynamical Mean-Field Theory, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 086402, (2005)

[Braithwaite *et al.* 2004] Braithwaite R. S. W., Mereiter K., Paar W. H., Clark A. M., Herbertsmithite, Cu₃Zn(OH)₆Cl₂, a new species, and the definition of paratacamite, *Mineralogical magazine*, **68**, 527, (2004)

[Brinkman, Rice, 1970] Brinkman W. F., Rice T. M., Application of Gutz-

willer's Variational Method to the Metal-Insulator Transition , *Phys. Rev. B*, **2** 4302 (1970)

[Breitaupt, (1827), Scheerer, (1837)] Breitaupt A., Ueber eine neue Kies-Spezies von Skutterud *Annalen der Physik und Chemie*, **9**, 115, (1827). Scheerer T., Ueber zwei norwegische Kobalterze von den Skutteruder Gruben. *Annalen der Physik und Chemie*,**42**, 546, (1837).

[Caffarel, Krauth, 1994] Caffarel M., Krauth W., Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions : Mott transition and superconductivity, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1545, (1994)

[Caillois, 1970] Caillois R., Nouveau Plaidoyer pour les Sciences Diagonales, *in Cases d'un échiquier* (p53), NRF, Gallimard, (1970)

[Casula *et al.*, 2012] Casula M., Rubtsov A., Biermann S., Dynamical screening effects in correlated materials : Plasmon satellites and spectral weight transfers from a Green's function ansatz to extended dynamical mean field theory, *Phys. Rev. B*, **85**, 035115, (2012)

[Cario *et al.*, 2010]Cario L., Vaju C., Corraze B., Guiot V., Janod E., Electric-Field-Induced Resistive Switching in a Family of Mott Insulators : Towards a New Class of RRAM Memories, *Advanced Materials*, **22**, 5193 ,(2010)

[Caviglia *et al.*, 2008] Caviglia A. D., Gariglio S., Reyren N., Jaccard D., Schneider T., Gabay M., Thiel S., Hammerl G., Mannhart J., Triscone J.-M., Electric field control of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface ground state, *Nature*, **456**, 624 (2008)

[Castellani *et al.*, 1978] Castellani C., Natoli C. R., Ranninger J., Magnetic structure of V₂O₃ in the insulating phase, *Phys. Rev. B*, **18**, 4945, (1978)

[Castellani *et al.*, 1979] Castellani C., Di Castro C., Feinberg D., Ranninger J., New Model Hamiltonian for the Metal-Insulator Transition, *Phys. Rev. Lett* **43**, 1957 (1979)

[Cen *et al.*, 2008] Cen C., Thiel S., Hammerl G., Schneider C. W., Andersen K. E., Hellberg C. S., Mannhart J., Levy J., Nanoscale control of an interfacial métal-insulator transition at room temperature, *Nature Materials*, **7**, 298, (2008)

[Chen *et al.*, 2008] Chen X. H., Wu T., Wu G., Liu R. H., Chen H., Fang D. F. Superconductivity at 43?K in SmFeAsO_{1-x}F_x, *Nature*, **453**,

761, (2008)

[Chun *et al.*, 2000] Chun S. H., Salamon M. B., Lyanda-Geller Y., Goldbart P. M., and P. D. Han, Magnetotransport in Manganites and the Role of Quantal Phases : Theory and Experiment, *Phys. Rev. Lett.*, **84**,757, (2000)

[Civelli, 2005] Civelli M., Capone M., Kancharla S. S., Parcollet O.,Kotliar G., Dynamical Breakup of the Fermi Surface in a Doped Mott Insulator, *Phys. Rev. Lett* **95**, 106402 (2005)

[Civelli, 2006] Civelli M., Investigation of Strongly Correlated Electron Systems with Cellular Dynamical Mean Field Theory. Ph.D dissertation, University of Rutgers, (2006)

[Civelli, 2009] Civelli M., Doping-driven évolution of the superconducting state from a doped Mott insulator : Cluster dynamical mean-field theory, *Phys. Rev. B* **79**, 195113 (2009)

[Coleman, 1984] Coleman P., New approach to the mixed-valence problem, *Phys. Rev. B*, **29**, 3035, (1984)

[Cox, Ruckenstein, 1993] Cox D. L., Ruckenstein A. E., Spin-flavor separation and non-Fermi-liquid behavior in the multichannel Kondo problem : A large-N approach, *Phys. Rev. Lett* **71**, 1613 (1993)

[Collectif, 2000] Collectif, Hommage à Jean Rouxel, *L'actualité chimique*, numéro 227, (2000)

[Cyrot, 1977] Cyrot M., The Hubbard hamiltonian, *Physica* **91B** 141 (1977)

[Damascelli, 2004] Damascelli A., Probing the électronique structure of complex systems by ARPES, *Physica Scripta* **109**, 61, (2004)

[de Gennes, 1960] de Gennes P.-G, Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals, *Phys. Rev.*, **118**, 141, (1960)

[de' Medici et al. 2005] de Medici L., Georges A., Biermann S., Orbital-sélective Mott transition in multiband systems : Slave-spin représentation and dynamical mean-field theory, *Phys. Rev. B*, **72**, 205124, (2005)

[de' Medici 2006] de' Medici L. Aspects sélectifs en orbitales de la transition métal-isolant de Mott. Thèse de l'université Paris XI, soutenue le 16

juin 2006.

[de' Medici et al. 2011] de' Medici L., Hunds coupling and its key rôle in tuning multiorbital corrélations, *Phys. Rev. B*, **83**, 20512, (2011)

[de' Medici et al. 2011b] de Medici L., Mravlje J., Georges A., Janus-Faced Influence of Hunds Rule Coupling in Strongly Correlated Materials, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 256401 (2011)

[de Vries et al., 2009] de Vries M. A., Stewart J. R., Deen P. P., Piatek J. O., Nilsen G. J., Rønnow H. M., Harrison A., Scale-Free Antiferromagnetic Fluctuations in the $s=1/2$ Kagome Antiferromagnet Herbertsmithite, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 237201, (2009)

[Dorolti et al., 2010] Dorolti E., Cario L., Corraze B., Janod E., Vaju C., Koo H.-J., Kan E., Whangbo M.-H., Half-Metallic Ferromagnetism and Large Negative Magnetorésistance in the New Lacunar Spinel GaTi_3VS_8 , *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 5704, (2010)

[Dubost, 2009] Dubost V. Etude par microscopie/spectroscopie tunnel de la Transition Isolant/Métal induite par pulses électriques dans GaTa_4Se_8 . Thèse de l'université Paris VI, soutenue le 10 novembre 2009

[Dubost et al., 2012] Dubost V., Cren T., Vaju C., Cario L., Corraze B., Janod E., Debontridder F., Roditchev D., Resistive Switching at the Nanoscale in the Mott Insulator Compound GaTa_4Se_8 , *Nanoletters*, **13**, pp 3648, (2013)

[Fagot et al., 2003] Fagot S., Foury-Leylekian P., Ravy S., Pouget J.-P., Berger H., One-Dimensional Instability in BaVS_3 , *Phys. Rev. Lett.* **90**, 196401, (2003)

[Falicov, Kimball, 1969] Falicov L. M., Kimball J. C., Simple Model for Semiconductor-Metal Transitions : SmB_6 and Transition-Metal Oxides, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 997, (1969)

[Fazekas, 1999] Fazekas P. *Lecture notes on électron corrélations and magnetism*, Series in Modern Condensed Matter Physics **5**, World Scientific (1999). Un très bon livre, malheureusement assez peu connu et relativement difficile à trouver, mais il s'agit d'un des très rares livres qui ai l'ambition, comme ce document, d'être de niveau intermédiaire. Si il s'agit d'une bonne introduction globale aux fortes corrélations, les sujets plus récents manquent.

[Fazekas et al., 2007] Fazekas P., Penc K., Radnóczy K., Bari ? N., Berger

H., Forró L., Mitrović S., Gauzzi A., Demkó L., Kézsmárki I., Mihály G., The electronic structure and the phases of BaVS₃, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 928, (2007)

[Ferrero *et al.*, 2009] Ferrero M., Cornaglia P. S., De Leo L., Parcollet O., Kotliar G., Georges A., Pseudogap opening and formation of Fermi arcs as an orbital-selective Mott transition in momentum space, *Phys. Rev. B* **80**, 064501 (2009)

[Florens, Georges, 2002] Florens S., Georges A., Quantum impurity solvers using a slave rotor representation, *Phys. Rev. B* **66**, 165111, (2002)

[Florens, Georges, 2004] Florens S., Georges A., Slave-rotor mean-field theories of strongly correlated systems and the Mott transition in finite dimensions, *Phys. Rev. B* **70**, 035114, (2004)

[Florens, 2003] Florens S., Cohérence et localisation dans les systèmes d'électrons fortement corrélés, *Thèse de l'université Paris VI*, soutenue le 17 juin 2003

[Foëx, 1946] Foëx M., Étude dilatométrique et électrique de l'anomalie, présentée à basse température, par le sesquioxyde de vanadium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **233**, 1126, (1946)

[Freericks, Zlatic, 2003] Freericks J. K., Zlatic V., Exact dynamical mean-field theory of the Falicov-Kimball model, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 1333, (2003)

[Fujimori *et al.*, 1992] Fujimori A., Hase I., Namatame H., Fujishima Y., Tokura Y., Eisaki H., Uchida S., Takegahara K., de Groot F. M. F., Évolution of the Spectral Function in Mott-Hubbard Systems with d¹ Configuration *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1796, (1992)

[Galanakis *et al.*, 2009] Galanakis D., Tudor D., Stanescu T. D., Phillips P., Mott transition on a triangular lattice, *Phys. Rev. B*, **79**, 115116, (2009)

[Giamarchi, 2003] Giamarchi T., Quantum physics in one dimension, International series of monographs on physics 121, Oxford Science Publications (2003). Un excellent livre sur les systèmes unidimensionnels, avec une discussion approfondie de la physique et des exemples expérimentaux : il existe d'autres ouvrages sur les systèmes unidimensionnels, mais bien plus abstraits !

[Gardner *et al.*, 1969] Gardner R. A., Vlasse M., Wold A., Preparation, properties and crystal structure of barium vanadium sulfide, BaVS₃, *Acta*

Crystallographica Section B, **25**, 781, (1969)

[Gardner *et al.*, 2010] Gardner J. S., Gingras M. J. P., Greedan J. E., Magnetic pyrochlore oxides, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 53, (2010)

[Gebhard, 1997] Gebhard F., The Mott Metal-Insulator Transition, Springer tracts in modern physics (1997)

[Gebhard, Vollhardt, 1988], Gebhard F., Vollhardt D. Correlation functions for interacting fermions in the Gutzwiller ansatz, *Phys. Rev. B* **38**, 6911, (1988)

[Georges, Kotliar, 1992] Georges A., Kotliar G., Hubbard model in infinite dimension, *Phys. Rev. B* **45**, 6479, (1992)

[Georges, Krauth, 1993] Georges A., Krauth W., Physical properties of the half-filled Hubbard model in infinite dimensions, *Phys. Rev. B* **48**, 7167, (1993)

[Georges *et al.*, 1996] Georges A., Kotliar G., Krauth W., Rozenberg M. J., Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions, *Review of Modern Physics*, **68**, 13, (1996)/ L'article de référence (avec un L majuscule) sur la Théorie du Champ Moyen Dynamique. Il nécessite néanmoins des bases théoriques solides pour être pleinement apprécié.

[Georges *et al.*, 2001] Georges A., Siddharthan R., Florens S., Dynamical Mean-Field Theory of Resonating-Valence-Bond Antiferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 277203, (2001).

[Georges, 2004] Georges A. *Lectures on the physics of highly correlated electron systems VIII* eds. F. Mancini and A. Avella, AIP Conference Proceedings **715**, 3. Cond-Mat 0403123 (2004). Une présentation de la Théorie du CHamp Moyen Dynamique plus accessible que la précédente ([Georges *et al.*, 1996]), ainsi qu'une présentation des méthodes DFT-DMFT.

[Georges *et al.*, 2012] Georges A., de' Medici L., Mravlje J., Strong electronic correlations from Hund's coupling, Cond-mat 1027.3033, soumis à *Annual Reviews in Condensed Matter Physics*

[Goodenough, 1958] Goodenough J. B., An interprétation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ *Journal of physics and Chemistry of Solids* **6**, 287, (1958)

- [Graf *et al.*, 1995] Graf T., Mandrus D., Lawrence J. M., Thompson J. D., Canfield P. C., Cheong S.-W., Rupp L. W., Jr., Suppression of the metal-to-insulator transition in BaVS₃ with pressure, *Phys. Rev. B* **51**, 2057, (1995)
- [Gubernatis *et al.*, 1991] Gubernatis J. E., Jarrell M., Silver R. N., Sivia D. S., Quantum Monte Carlo simulations and maximum entropy : Dynamics from imaginary-time data, *Phys. Rev. B* **44**, 6011, (1991)
- [Ghedira *et al.*, 1981] Ghedira M., Chenavas J., Say  tat F., Marezio M., Massenet O., Mercier. J, Structural aspects of the hexagonal to orthorhombic transition in stoichiometric BaVS₃, *Acta Crystallographica Section B*, **37**, 1491, (1981)
- [Ghedira *et al.*, 1986] Ghedira M., Anne M., Chenavas J., Marezio M., Say  tat F., Powder neutron diffraction studies of the low-temperature phase transitions in stoichiometric BaVS₃. *Journal of Physics C : Condensed Matter*, **19**, 6489, (1986)
- [Guiot *et al.*, 2011] Guiot V., Janod E., Corraze B., Cario L., Control of the Electronic Properties and Resistive Switching in the New Series of Mott Insulators GaTa₄Se_{8-y}Te_y (0 < y < 6.5), *Chemistry of Materials*, **23**, 2611, (2011)
- [Gull *et al.*, 2007] Gull E., Millis A. J., Werner P., Troyer M., Performance analysis of continuous-time solvers for quantum impurity models, *Phys. Rev. B* **76**, 235123 ,(2007)
- [Gull *et al.*, 2011] Gull E., Millis A. J., Lichtenstein A. I., Rubtsov A. N., Troyer M., Werner P., Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 349, (2011)
- [Guo *et al.*, 2010] Guo J., Jin S., Wang G., Wang S., Zhu K., Zhou T., He M., Chen X., Superconductivity in the iron selenide K_xFe₂Se₂ (0 ≤ x ≤ 1.0) *Phys. Rev. B* **82**, 180520(R) (2010)
- [Gutzwiller, 1965] Gutzwiller M. C., Correlation of   lectrons in a narrow s-band, *Phys. Rev.*, **137**, A 1726, (1965)
- [Haldane, 1981] Haldane F. D. M., ‘Luttinger liquid theory’ of the one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **14**, 2585, (1981)
- [Haldane, 1983] Haldane F. D. M., Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg antiferromagnet : Identification with the O(3) nonlinear sigma mo-

del, *Physics Letters A*, **93**, 464, (1983)

[Haldane, 1983b] Haldane F. D. M., Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets : Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1153, (1983)

[Hase *et al.*, 1993] Hase M, Terasaki I, Uchinokura K., Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3651, (1993)

[Hassan, de' Medici, 2010] Hassan S. R., de Medici L., Slave spins away from half filling : Cluster mean-field theory of the Hubbard and extended Hubbard models, *Phys. Rev. B*, **81**, 035106, (2010)

[Haule, Kotliar, 2009] Haule K., Kotliar G., Coherence-incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund's rule coupling, *New journal of physics*, **11**, 025021, (2009)

[Hewson, 1997] Hewson A. C, The Kondo problem to heavy fermions, Cambridge University Press, (1997)

[Hirsch, Fye, 1986] Hirsch J. E., Fye R. M., Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2521, (1986)

[Hiroi *et al.*, 1991] Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y., A new homologous series $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ found in the SrO-CuO system treated under high pressure, *Journal of Solid State Chemistry* **95**, 230, (1991)

[Hohenberg, Kohn, 1964] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)

[Honig, 1999] Honig J. M., Correlation Effects in the $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ System, *Journal of Solid State Chemistry*, **147**, 68, (1999)

[Hsu *et al.*, 2008] Hsu F-C, Luo J-Y, Yeh K-W, Chen T-K, Huang T-W, Wu P. M., Lee Y.-C., Huang Y.-L., Chu Y.-Y., Yan D.-C., Wu M.-K., Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 14262, (2008)

[Hubbard, 1963] Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **276**, 238, (1963)

[Hubbard, 1964] Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case, *Proceedings of the Royal Society of*

London. Series A, **277**, 237, (1964)

[Hubbard, 1964b] Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **281**, 401, (1964)

[Hubbard, 1965] Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. The Atomic Representation, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **285**, 542, (1965)

[Hubbard, 1966] Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. V. A Perturbation Expansion About the Atomic Limit, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **296**, 82, (1966)

[Hubbard, 1967] Hubbard J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. VI. The Connexion with Many-Body Perturbation Theory, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **296**, 100, (1967)

[Hwang *et al.*, 2012] Hwang H. Y., Iwasa Y., Kawasaki M., Keimer B., Nagaosa N., Tokura Y., Emergent phenomena at oxide interfaces, *Nature Materials*, **11**, 103, (2012)

[Imada *et al.*, 1998] Imada M., Fujimori A., Tokura Y., Metal-Insulator Transitions *Review of Modern Physics*, **70**, 1039 (1998) Une très bonne revue quasi-exhaustive de l'état de la Transition Métal-Isolant dans les années 1990. Néanmoins, la présentation théorique est un peu difficile, et il manque les travaux effectués depuis, aussi bien théoriques (en particulier la Théorie du Champ Moyen Dynamique), qu'expérimentaux.

[Inoue *et al.*, 1995] Inoue I. H., Hase I., Aiura Y., Fujimori A., Haruyama Y., Maruyama T., Nishihara Y., Systematic Development of the Spectral Function in the $3d^1$ Mott-Hubbard System $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2539, (1995)

[Jarrett *et al.*, 1993] Jarrett H. S., Bouchard R. J., Gillson J. L., Jones G. A., Marcus S. M., Weiher J. F., The métal-semiconductor phase diagram for $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, *Material Research Bulletin* **8**, 877, (1973)

[Jayaraman *et al.*, 1970] Jayaraman A., McWhan D. B., Remeika J. P., Dernier P. D., Critical Behavior of the Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 , *Phys. Rev. B*, **2**, 3751, (1970)

[Jérôme *et al.*, 1980] Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., and Bechgaard K., Superconductivity in a synthetic organic conductor $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, *Jour-*

nal de Physique Lettres, **41** , L95, (1980)

[Kabbour *et al.*, 2005] Kabbour H., Cario L., Boucher F., Rational design of new inorganic compounds with the ZrSiCuAs structure type using 2D building blocks, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3525, (2005)

[Kabbour *et al.*, 2005b] Kabbour H., Cario L., Danot M., Meerschaut A., Design of a New Family of Inorganic Compounds $Ae_2F_2SnX_3$ ($Ae = Sr, Ba$; $X = S, Se$) Using Rock Salt and Fluorite 2D Building Blocks, *Inorganic Chemistry*, **45**, 917, (2006)

[Kageyama *et al.*, 1999] Kageyama H., Yoshimura K., Stern R., Mushnikov N. V., Onizuka K., Kato M., Kosuge K., Slichter C. P., Goto T., Ueda Y., Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System $SrCu_2(BO_3)_2$, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3168, (1999)

[Kajueter *et al.*, 1996] Kajueter H., Kotliar G., Moeller G., Doped Mott insulator : Results from mean-field theory, *Phys. Rev. B*, **53**, 16214, (1996)

[Kamihara *et al.*, 2006] Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M., Kawamura R., Yanagi R., Kamiya T., Hosono H., Iron-Based Layered Superconductor : LaOFeP, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 10012, (2006)

[Kamihara *et al.*, 2008] Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H., Iron-Based Layered Superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K, *Journal of American Chemical Society*, **130** ,3296, (2008)

[Kanamori, 1959] Kanamori J., Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **10**, 87, (1959)

[Katsufuji *et al.*, 1994] Katsufuji T., Tokura Y., Anomalous variation of phonon Raman intensities near the metal-to-Mott-insulator transition in titanium oxide systems *Phys. Rev. B*, **50**, 2704(R) ,(1994)

[Kohn, 1999] Kohn W., Nobel Lecture : Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1253 ,(1999)

[Kohn, Sham, 1965] Kohn W., Sham L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 ,(1965)

[Kondo, 1964] Kondo J., Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys,

Progress of Theoretical Physics, **32**, 37, (1964)

[Kotliar, Ruckenstein, 1986] Kotliar G., Ruckenstein A. E., New Functional Integral Approach to Strongly Correlated Systems : The Gutzwiller Approximation as a Saddle Point, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1362, (1986)

[Kotliar, 1991] Kotliar G., The large- N expansion in the strong-correlation problem. Les Houches, Session LVI, 1991, Strongly Interacting Fermions and High T_C superconductivity. B. Douçot and J. Zinn-Justin, eds (1991).

[Kotliar *et al.*, 2001] Kotliar G., Savrasov S. Y., Pálsson G., Biroli G., Cellular Dynamical Mean Field Approach to Strongly Correlated Systems, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186401, (2001)

[Krauth *et al.*, 1992] Krauth W., Caffarel M. , Bouchaud J.-P. Gutzwiller wave function for a model of strongly interacting bosons, *Phys. Rev. B*, **45**, 3137, (1992)

[Krauth, 2006] Krauth W., Statistical mechanics : algorithms and computations, Oxford master séries in statistical, computational and theoretical physics, Oxford University Press, (2006)

[Kwizera *et al.*, 1980] Kwizera P., Dresselhaus M. S., Adler D., Electrical properties of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, *Phys. Rev. B*, **21**, 2328, (1980)

[Kyung, 2007] Kyung B. Electronic properties of the Hubbard model on a frustrated triangular lattice, *Phys. Rev. B*, **75**, 033102, (2007)

[Lafontaine *et al.*, 1990] Lafontaine M. A., Le Bail A., Ferey G., Copper-containing mineralsI. $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: The synthetic homolog of volborthite ; crystal structure determination from X-ray and neutron data ; structural correlations, *Journal of Solid State Chemistry*, **85**, 220, (1990)

[Lavagna, 1990] Lavagna M., Functional-integral approach to strongly correlated Fermi systems : Quantum fluctuations beyond the Gutzwiller approximation, *Phys. Rev. B*, **41**, 142, (1990)

[Lanata *et al.*, 2012] Lanatà N., Strand H. U. R., Giovannetti G., Hellsing B., de' Medici L., Capone M., Orbital Selectivity in Hund's metals : The Iron Chalcogenides, cond-mat 1211.2015, (2012)

[Lechermann *et al.*, 2005] Lechermann F., Biermann S., Georges A., Importance of Interorbital Charge Transfers for the Metal-to-Insulator Transition of BaVS_3 , *Phys. Rev. Lett.* **94**, 166402, (2005)

[Lechermann *et al.*, 2006] Lechermann F., Georges A., Poteryaev A., Biermann S., Posternak M., Yamasaki A., Andersen O. K., Dynamical mean-field theory using Wannier functions : A flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials *Phys. Rev. B* **74**, 125120 (2006)

[Lechermann *et al.*, 2007] Lechermann F., Biermann S., Georges A., Competing itinerant and localized states in strongly correlated BaVS₃, *Phys. Rev. B* **76**, 085101, (2007)

[Lee *et al.*, 2006] Lee P. A., Nagaosa N., Wen X-G., Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity, *Review of Modern Physics*, **78**, 17, (2006)

[Lehn, 1997] Lehn J.-M., *La Chimie supramoléculaire*, De Boeck Université, (1997)

[Lieb, Wu, 1968] Lieb E. H., Wu, F. Y., Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1445, (1968)

[Lichtenberg, 2002] Lichtenberg F., The story of Sr₂RuO₄, *Progress in Solid State Chemistry*, **30**, 103, (2002)

[Limelette *et al.*, 2003] Limelette P., Wzietek P., Florens S., Georges A., Costi T. A., Pasquier C., Jérôme D., Mézière C., Batail P., Mott Transition and Transport Crossovers in the Organic Compound κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 016401, (2003)

[Limelette, 2003] Limelette P., Propriétés de transport de systèmes électroniques Fortement corrélés Une étude de la transition de Mott *Thèse de l'université Paris XI* soutenue le 29 septembre 2003. Le travail experimental est poussé, mais l'introduction théorique utilise néanmoins un formalisme daté et est parfois confuse.

[Limelette *et al.*, 2003b] Limelette P., Georges A., Jérôme D., Wzietek P., Metcalf P., Honig J. M., Universality and Critical Behavior at the Mott Transition, *Science* **302**, 89, (2003)

[Luttinger, 1960] Luttinger J. M. Fermi Surface and Some Simple Equilibrium Properties of a System of Interacting Fermions, *Phys. Rev.*, **119**, 1153, (1960)

[Mackenzie, Maeno, 2003] Mackenzie A. P., Maeno Y., The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing, *Reviews of Modern*

Physics, **75**, 657, (2003)

[Maeno *et al.*, 1994] Maeno Y., Hashimoto H., Yoshida K., Nishizaki S., Fujita T., Bednorz J. G., Lichtenberg F., Superconductivity in a layered perovskite without copper, *Nature*, **372**, 532, (1994).

[Mahan, 2000] Mahan G. D. , Many Particle Physics, Kluwer, (2000). Cet ouvrage traite de nombreux sujets, et les premiers chapitres permettent de se faire une bonne idée du problème à N corps. La théorie de la réponse linéaire est bien exposée (chapitre 3 et 8). Néanmoins, de nombreuses typos !

[Makovicky, 2006] Makovicky E., Crystal structures of sulfides and other chalcogenides, in : D. J. Vaughan Eds. Mineralogy and geochemistry of sulfides *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61**, 7, (2006).

[Massenet *et al.*, 1979] Massenet O., Since J. J., Mercier J., Avignon M., Buder R., Nguyen V. D., Kelber J., Magnetic and electrical properties of BaVS_3 and $\text{BaV}_x\text{Ti}_{1-x}\text{S}_3$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **40**, 573, (1979)

[Matsuura *et al.*, 1991] Matsuura K., Wada T., Nakamizo T., Yamauchi H., Tanaka S., Magnetic and transport properties of $\text{BaV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), *Phys. Rev. B*, **43**, 13118 (1991)

[Matsuura *et al.*, 2000] Matsuura M., Hiraka H., Yamada K., Endoh Y., Magnetic Phase Diagram and Metal-Insulator Transition of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, *Journal of the Physical Society of Japan*, **69**, 1503, (2000)

[Mattheiss, 1995] Mattheiss L. F. Electronic structure of quasi-one-dimensional BaVS_3 , *Solid State Communications*, {93, 791, (1995)

[Mattuck, 1992] Mattuck R. D., A guide to Feynman diagrams in the many body problem, Dover, 1992 : Une certaine présentation, assez humoristique, assez satisfaisante pour l'intuition, mais le lien précis avec le formalisme manque parfois.

[McWhan, Rice, 1969] McWhan D. B., Rice T. M. Critical Pressure for the Metal-Semiconductor Transition in V_2O_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 887, (1969)

[McWhan *et al.*, 1969] McWhan D. B., Rice T. M., Remeika J. P., Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 1384, (1969)

[McWhan, Remeika, 1970] McWhan D. B., Remeika J. P., Metal-Insulator

Transition in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, *Phys. Rev. B*, **2**, 3734, (1970)

[McWhan *et al.*, 1971] McWhan D. B., Remeika J. P., Rice T. M., Brinkman W. F., Maita J. P., Menth A., Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V_2O_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 941, (1971)

[McWhan *et al.*, 1973] McWhan D. B., Menth A., Remeika J. P., Brinkman W. F., Rice T. M., Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 , *Phys. Rev. B*, **7**, 1920, (1973)

[McWhan *et al.*, 1975] McWhan D. B., Jayaraman A., Remeika J. P., Rice T. M., Metal-Insulator Transition in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 547, (1975)

[Mendels, Bert, 2010] Mendels P. Bert F., Quantum Kagome antiferromagnet $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$, *Journal of the physical society of japan*, **79**, 011001, (2010)

[Metzner, Vollhardt, 1988] Metzner W. Vollhardt D., Analytic calculation of ground-state properties of correlated fermions with the Gutzwiller wave function, *Phys. Rev. B*, **37**, 7382, (1988)

[Metzner, Vollhardt, 1989] Metzner W., Vollhardt D., Correlated Lattice Fermions in $d=\infty$ Dimensions, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 324, (1989)

[Metzner, 1991] Metzner W., Linked-cluster expansion around the atomic limit of the Hubbard model, *Phys. Rev. B*, **43**, 8549, (1991)

[Millis *et al.*, 1995,1996] Millis A. J., Littlewood P. B., Shraiman B. I., Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5144, (1995). Millis A. J., Shraiman B. I., Mueller R., Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 175, (1996)

[Mitchell, 2002] Mitchell R. H., Perovskites modern and ancient., Almaz Press, (2002)

[Miyasaka *et al.*, 2000] Miyasaka S., Takagi H., Sekine Y., Takahashi H., Mōri N., Cava R. J., Metal-Insulator Transition and Itinerant Antiferromagnetism in $NiS_{2-x}Se_x$ Pyrite, *Journal of the Physical Society of Japan*, **69**, 3166, (2000)

[Morelli *et al.*, 1995] Morelli D. T., Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchovsky A., Vandersande J., Chen B., Uher C., Low-temperature transport

properties of p -type CoSb_3 , *Phys. Rev. B*, **51**, 9622, (1995)

[Mott, 1974] Mott N. F., Metal-insulator transitions, Taylor and Francis (1974) : Daté, mais donne une bonne idée des matériaux phares de la Transition Métal-Isolant dans les années 70, ainsi que des approches très intuitives du balbutiements, sur des images 'semi-classiques' des la modélisation. Intéret plutôt 'culturel' ou 'd'érudition' pourrait t'on penser à première vue, mais il est amusant de mesurer le chemin parcouru depuis, et bien des matériaux 'oubliés' pourraient revenir sur le devant de la scène¹...

[Mravlje *et al.*, 2011] Mravlje J., Aichhorn M., Miyake T., Haule K., Kotliar G., Georges A., Coherence-Incoherence Crossover and the Mass-Renormalization Puzzles in Sr_2RuO_4 , *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 096401, (2011)

[Mravlje *et al.*, 2012] Mravlje J., Aichhorn M., Georges A., Origin of the High Néel Temperature in SrTcO_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 197202, (2012)

[Müller-Hartmann, 1989] Müller-Hartmann E., Correlated fermions on a lattice in high dimensions, *Zeitschrift für Physik B*, **74**, 507, (1989)

[Nakamura *et al.*, 1994] Nakamura M., Sekiyama A., Namatame H., Fujimori A., Yoshihara H., Ohtani T., Misu A., Takano M., Metal-semiconductor transition and Luttinger-liquid behavior in quasi-one-dimensional BaVS_3 studied by photoémission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **49**, 16191 (1994)

[Nakatsuji, Maeno, 2000] Nakatsuji S., Maeno Y., Quasi-Two-Dimensional Mott Transition System $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2666 (2000). Nakatsuji S., Maeno Y., Switching of magnetic coupling by a structural symmetry change near the Mott transition in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, *Phys. Rev. B* **64**, 6458, (2000)

[Negele, Orland, 1989] Negele J. W., Orland H., Quantum Many Particle Systems, Frontiers in Physics, Addison-Welsey, (1989). Un excellent livre qui présente le problème à N corps sous sa formulation 'intégrales fonctionnelles'. Sans doute le meilleur ouvrage sur le sujet!² Les chapitres 1 et 2 permettent d'en assimiler les bases, et on trouve une bonne discussion du liquide de Fermi, tant sous l'aspect phénoménologique que microscopique au chapitre 6. De plus, on pourra trouver une très bonne discussion moderne

1. Voir l'exemple des chalcogénures, avec les supraconducteurs à base de fer et les isolants topologiques, tandis qu'ils sont traités presque 'à égalité' avec les oxydes dans le livre de Mott... On trouve aussi les semiconducteurs très fortement dopés, et des choses plus exotiques comme des solutions métalliques dans l'ammoniac liquide...

2. Jeune apprenti, ne commet pas l'erreur de vouloir les apprendre dans 'Intégrales de chemin en mécanique quantique, une introduction' par J Zinn-Justin, j'ai testé pour toi!

des paramètres d'ordres et de la brisure de symétrie (y compris le mécanisme d'Anderson-Higgs!) au chapitre 4, ainsi qu'une introduction aux méthodes Monte-Carlo au chapitre 8. A emporter sur une île déserte!

[Newns, Read, 1987], Newns D. M., Read, N., Mean-field theory of intermediate valence/heavy fermion systems, *Advances in Physics*, **36**, 799, (1987).

[Ni *et al.*, 2008] Ni N., Bud'ko S. L., Kreyssig A., Nandi S., Rustan G. E., Goldman A. I., Gupta S., Corbett J. D., Kracher A., Canfield P. C., Anisotropic thermodynamic and transport properties of single-crystalline $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0$ and 0.45), *Phys. Rev. B*, **78**, 014507, (2008)

[Noat *et al.*, 2010] Noat Y., Cren T., Dubost V., Lange S., Debontridder F., Toulemonde P., Marcus J., Sulpice A., Sacks W., Roditchev D., Disorder effects in pnictides : a tunneling spectroscopy study, *Journal of Physics C : Condensed Matter*, **22**, 465701, (2010).

[Nozières, 1963] Nozières P., Le problème à N corps, Dunod, (1963). La présentation du développement diagrammatique est daté, mais la lecture des premiers chapitres, avec une approche phénoménologique, 'hydrodynamique' (presque semi-classique³) de la théorie des liquides de Fermi est instructive!

[Nozières, 1974] Nozières P., A 'Fermi Liquid' description of the Kondo problem at low temperatures, *Journal of low temperature physics*, **17**, 31, (1974)

[Nozières, 1986] Nozières P., Magnétisme et localisation dans les liquides de Fermi, *cours au Collège de France*, (1986) : notes manuscrites polycopiées, malheureusement introuvables (Merci Philippe!) Une très bonne présentation de la fonction d'onde de Gutzwiller ainsi que des bosons esclaves de Kotliar-Ruckenstein sous l'aspect 'condensation du boson'

[Ogino *et al.*, 2010] Ogino H., Sato S., Matsumura Y., Kawaguchi N., Ushiyama K., Katsura Y., Hori S., Kishio K., Shimoyama J., Structural features of layered iron pnictide oxides $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6)$, *Physica C : Superconductivity*, **470**, S280, (2010)

[Ohtomo *et al.*, 2002] Ohtomo A., Muller D. A., Grazul J. L., Hwang H. Y., Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices, *Nature*, **419**, 378, (2002)

3. Sans doute faut t'il y voir l'ombre d'Yves Rocard...

[Okuda *et al.*, 1999] Okuda T., Kimura T., Kuwahara H., Tomiokav Y., Asamitsu A., Okimoto Y., Saitoh E., Tokura Y., Roles of orbital in magneto-electronic properties of colossal magnetoresistive manganites, *Materials Science and Engineering : B*, **63**, 163, (1999)

[Parcollet, Georges, 1997] Parcollet O., Georges A., Transition from Overscreening to Underscreening in the Multichannel Kondo Model : Exact Solution at Large N, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 466 5, (1997)

[Parcollet, 1998] Parcollet O., Effet Kondo et modèles quantiques desordonnés : limites de grand N. *Thèse de l'université Paris VI*, soutenue le 18 decembre 1998.

[Parcollet, Ferrero, 2013] Parcollet O., Ferrero M. , TRIQS : A Toolbox for Research on Interacting Quantum Systems, <http://ipht.cea.fr/triqs/> (2013)

[Peierls, 1955] Peierls R., Quantum Theory of solids, International séries of monographs on physics 1, Oxford Science Publications (1955)

[Pepin, 2008] Pepin C., Selective Mott transition and heavy fermions, *Phys. Rev. B*, **77**, 245129, (2008)

[Ren *et al.*, 2008] Ren Z.-A., Che G.-C., Dong X.-L., Yang J., Lu W., Yi W., Shen X.-L., Li Z.-C. , Sun L.-L., Zhou F., Zhao Z.-X., Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re = rare-earth métal) without fluorine doping, *Europhysics Letters*, **83**, 17002, (2008)

[Reyren *et al.*, 2007] Reyren N., Thiel S., Caviglia A. D., Fitting Kourkoutis L., Hammerl G., Richter C., Schneider C. W., Kopp T., Rüetschi A.-S., Jaccard D., Gabay M., Muller D. A., Triscone J.-M., Mannhart J., Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*, **317**, 1196, (2007)

[Rodriguez *et al.*, 2011] Rodriguez E. E., Poineau F., Llobet A., Kennedy B. J., Avdeev M., Thorogood G. J., Carter M. L., Seshadri R., Singh D. J., Cheetham A. K., High Temperature Magnetic Ordering in the 4d Perovskite SrTcO_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 067201, (2011)

[Rose, 1839] Rose G., Der Perowskit, eine neue Mineralgattung ,*Annalen der Physik*, **48**, 558, (1839)

[Rotter *et al.*, 2008] Rotter M., Tegel M., Johrendt D., Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006

(2008)

[Rouxel, 1997] Rouxel J., Leçon inaugurale au Collège de France, chaire de chimie des solides, (1997)

[Rozenberg *et al.*, 1992, Georges, Kotliar, 1992] Rozenberg M. J., Zhang X. Y., Kotliar G., Mott-Hubbard Transition in Infinite Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1236, (1992). Georges A., Krauth W., Numerical Solution of the $d=\infty$ Hubbard Model, Evidence for a Mott Transition *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1240, (1992).

[Rozenberg *et al.*, 1994] Rozenberg M. J., Kotliar G., Zhang X. Y., Mott-Hubbard transition in infinite dimensions. II, *Phys. Rev. B* **49** 10181, (1992).

[Rozenberg *et al.*, 1995] Rozenberg M. J., Kotliar G., Kajueter H., G. A. Thomas, Rapkine D. H., Honig J. M., Metcalf P. Optical Conductivity in Mott-Hubbard Systems, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 105, (1995).

[Rubtsov, Lichtenstein, 2004] Rubtsov A. N., Lichtenstein A. I., Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions : Beyond auxiliary field framework, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **80**, 61, (2004)

[Rubtsov *et al.*, 2005] Rubtsov A. N., Savkin V. V., Lichtenstein A. I., Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions, *Phys. Rev. B*, **72**, 035122, (2005)

[Rüegg *et al.*, 2010] Rüegg A., Huber S. D., Sigrist M., Z_2 -slave-spin theory for strongly correlated fermions, *Phys. Rev. B* **81** 155118, (2010).

[Sachdev, 1999] Sachdev S. Quantum Phase Transition, *Cambridge University Press*, (1999) (First Edition). Il en existe une seconde édition plus récente (2011). Néanmoins, le chapitre sur les transitions de phase quantique dans les liquides de Fermi a été considérablement remanié entre les deux éditions, et celui de la seconde édition est plus focalisé sur le cas des cuprates, si bien que la première édition suit plus fidèlement le cas du liquide de Fermi et la théorie de Hertz-Millis.

[Saha *et al.*, 2009] Saha S. R., Butch N. P., Kirshenbaum K., Paglione J., Évolution of bulk superconductivity in SrFe_2As_2 with Ni substitution, *Phys. Rev. B*, **79**, 224519, (2009)

[Sakai *et al.*, 2012] Sakai S., Sangiovanni G., Civelli M., Motome Y., Held K., Imada M., Cluster-size dépendence in cellular dynamical mean-

field theory, *Phys. Rev. B* **85**, 035102, (2012)

[Salamon, Jaime, 2001] Salamon M. B., Jaime M., The physics of manganites : Structure and transport, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 583, (2001)

[Sales *et al.*, 1997] Sales B. C., Mandrus D., Chakoumakos B. C., Kepens V., Thompson J. R., Filled skutterudite antimonides : Electron crystals and phonon glasses, *Phys. Rev. B*, **56**, 15081, (1997)

[Sandvik, 1998] Sandvik A. W., Stochastic method for analytic continuation of quantum Monte Carlo data, *Phys. Rev. B*, **57**, 10287, (1998)

[Sanna *et al.*, 2004] Sanna A., Franchini C., Massidda S., Gauzzi A., Role of electronic correlations on the ground-state properties and on the pressure-induced metal-insulator transition in BaVS₃, *Phys. Rev. B* **70**, 235102 (2004)

[Scherwitzl *et al.*, 2011] Scherwitzl R., Gariglio S., Gabay M., Zubko P., Gibert M., Triscone J.-M., Metal-Insulator Transition in Ultrathin LaNiO₃ Films, *Physical Review Letters*, **106**, 246403, (2011)

[Searle, Wang, 1970] Searle C. W., Wang S. T., Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO₃. V. Electric transport and ferromagnetic properties, *Canadian Journal of Physics*, **48**, 2023, (1970)

[Sefat *et al.*, 2008] Sefat A. S., Jin R., McGuire M. A., Sales B. C., Singh D. J., Mandrus D., Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe₂As₂ Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117004, (2008)

[Shastry, 2010] Shastry B. S., Extremely correlated quantum liquids, *Phys. Rev. B*, **81**, 045121, (2010)

[Shastry, 2011] Shastry B. S. Extremely Correlated Fermi Liquids, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 056403, (2011)

[Shen *et al.*, 2005] Shen K. M., Ronning F., Lu D. H., Baumberger F., Ingle N. J. C., Lee W. S., Meevasana W., Kohsaka Y., Azuma M., Takano M., Takagi H., Shen Z.-X., Nodal Quasiparticles and Antinodal Charge Ordering in Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂, *Science*, **307**, 901, (1995)

[Shores *et al.*, 2005] Shores M. P., Nytko E. A., Bartlett B. M., Nocera D. G., A Structurally Perfect S = 1/2 Kagome' Antiferromagnet, *Journal of the american chemical society*, **127**, 13462, (2005)

[Si *et al.*, 1992] Si Q., Kotliar G., Georges A., Falicov-Kimball model and

the breaking of Fermi-liquid theory in infinite dimensions, *Phys. Rev. B*, **46**, 1261, (1992)

[Singh, Pickett, 1994] Singh D. J., Pickett W., Skutterudite antimonides : Quasilinear bands and unusual transport, *Phys. Rev. B*, **50**, 11235(R), (1994)

[Slack, Tsoukala, 1994] Slack G. A., Tsoukala V. G., Some properties of semiconducting IrSb₃, *Journal of Applied Physics*, **76**, 1665, (1994)

[Son *et al.*, 2011] Son J., Jalan B., Kaldos A. P., Balents L., Allen S. J., Stemmer S., Probing the metal-insulator transition of NdNiO₃ by electrostatic doping, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 192107, (2011)

[Stewart, 1984] Stewart G. R., Heavy-Fermion Systems, *Rev. Mod. Phys.*, **56**, 755, (1984)

[Stewart, 2011] Stewart G. R., Superconductivity in iron compounds, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 1589, (2011)

[Tennant *et al.*, 1995] Tennant D. A., Cowley R. A., Nagler S. E., Tsvetlik A. M., Measurement of the spin-excitation continuum in one-dimensional KCuF₃ using neutron scattering, *Phys. Rev. B* **52**, 2126, (1995)

[Tokura *et al.*, 1993] Tokura Y., Taguchi Y., Okada Y., Fujishima Y., Arima T., Kumagai K., Iye Y., Filling Dependence of Electronic Properties on the Verge of Metal-Mott-Insulator Transitions in Sr_{1-x}La_xTiO₃. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2126, (1993)

[Tomczak *et al.*, 2010] Tomczak J. M., Haule K., Miyake T., Georges A., Kotliar G., Thermopower of correlated semiconductors : Application to FeAs₂ and FeSb₂, *Phys. Rev. B*, **82**, 085104, (2010)

[Torrance *et al.*, 1992] Torrance J. B., Lacorre P., Nazzari A. I., Ansaldo E. J., Niedermayer Ch., Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO₃ (R =Pr, Nd, Sm, Eu) due to closing of charge-transfer gap, *Phys. Rev. B* **45**, 8209, (1992)

[Vaju *et al.*, 2008 a] Vaju C., Cario L., Corraze B., Janod E., Dubost V., Cren T., Roditchev D., Braithwaite D., Chauvet O., Electric-Pulse-driven Electronic Phase Separation, Insulator-Metal Transition, and Possible Superconductivity in a Mott Insulator, *Advanced Materials*, **20**, 2760, (2008)

[Vaju *et al.*, 2008 b] Vaju C., Martial J., Janod E., Corraze B., Fernandez V., Cario L. Metal-Metal Bonding and Correlated Metallic Behavior in the

New Deficient Spinel $\text{Ga}_{0.87}\text{Ti}_4\text{S}_8$, *Chemistry of materials*, **20**, 2382, (2008)

[Van Santen, Jonker, 1950] Van Santen J.H., Jonker G. H., Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, **16**, 599, (1950)

[Vollhardt, 1984] Vollhardt D., Normal ^3He : an almost localized Fermi liquid, *Rev. Mod. Phys.*, **56**, 99, (1984)

[Vollhardt *et al.*, 1987] Vollhardt D., Wölfle P., Anderson P ; W., Gutzwiller-Hubbard lattice-gas model with variable density : Application to normal liquid ^3He , *Phys. Rev. B*, **35**, 6703, (1987)

[Vollhardt, 1992] Vollhardt D., Investigation of correlated electron systems using the limit of high dimensions. Lecture-Notes for the 9th Jerusalem Winter School for Theoretical Physics, Jerusalem, 3 Dec. 1991- 8 Jan. 1992. Published in "*Correlated Electron Systems*", ed. V.I.Emery (*World Scientific, Singapore, 1993*), p.57.

[Vollhardt, 1994] Vollhardt D., Strong-Coupling Approaches to Correlated Fermions. *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi' Course CXXI*, eds. R. A. Broglia and J. R. Schrieffer (*North Holland, Amsterdam, 1994*) p31

[Wilson, 1975] Wilson k. G., The renormalization group : Critical phenomena and the Kondo problem, *Rev. Mod. Phys.*, **47**, 773, (1975)

[Wang *et al.*, 2008] Wang X. C., Liu Q. Q., Lv Y. X., Gao W. B., Yang L. X., Yu R. C., Li F. C., Jin C. Q., The superconductivity at 18 K in LiFeAs system, *Solid State Communications*, **148**, 538, (2008)

[Wang *et al.*, 2009] Wang X. F., Wu T., Wu G., Chen H., Xie Y. L., Ying J. J., Yan Y. J., Liu R. H., Chen X. H., Anisotropy in the Electrical Resistivity and Susceptibility of Superconducting BaFe_2As_2 Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 117005, (2009)

[Whangbo *et al.*, 2003] Whangbo M.-H., Koo H.-J., Dai D., Villesuzanne A., A discussion on the apparently puzzling structural, electrical and magnetic properties of BaVS_3 , *Journal of Solid State Chemistry*, **175**, 384, (2003)

[Werner *et al.*, 2006] Werner P., Comanac A., de Medici L., Troyer M., Millis A. J., Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 076405, (2006)

[Werner, Millis, 2006] Werner P., Millis A. J., Hybridization expansion impurity solver : General formulation and application to Kondo lattice and two-orbital models, *Phys. Rev. B*, **74**, 155107, (2006).

[Werner *et al.*, 2012] Werner P., Casula M., Miyake T., Aryasetiawan F., Millis A. J., Biermann S., Satellites and large doping and température dépendence of electronic properties in hole-doped BaFe₂As₂, *Nature Physics*, **8**, 331, (2012)

[Xu *et al.*, 1996] Xu G., DiTusa J. F. , Ito T. , Oka K., Takagi H., Broholm C., Aeppli G., Y₂BaNiO₅ : A nearly ideal realization of the S=1 Heisenberg chain with antiferromagnetic interactions, *Phys. Rev. B*, **54**, R6827, (1996)

[Yamada, Yosida, 1970, 1975] Yosida K., Yamada K., Perturbation Expansion for the Anderson Hamiltonian, *Progress in Theoretical Physics, Supplement*, **46**, 244, (1970). Yamada K., Perturbation Expansion for the Anderson Hamiltonian II, *Progress in Theoretical Physics*, **53**, 970, (1975). Yosida K., Yamada K., Perturbation Expansion for the Anderson Hamiltonian III, *Progress in Theoretical Physics*, **53**, 1286, (1975).

[Yan *et al.*, 2009] Yan J.-Q., Nandi S., Zarestky J. L., Tian W., Kreyszig A., Jensen B., Kracher A., Dennis K. W., McQueeney R. J., Goldman A. I., McCallum R. W., Lograsso T. A., Flux growth at ambient pressure of millimeter-sized single crystals of LaFeAsO, LaFeAsO_{1-x}F_x, and LaFe_{1-x}Co_xAsO, *Applied Physics Letters*, **95**, 222504, (2009)

[Yao, Honig, 1994] Yao X., Honig J. M., Growth of nickel dichalcogenides with pyrite structure from tellurium melts [NiS₂, NiS_{2-x}Se_x, (x ≤ 0.7)], *Materials Research Bulletin*, **29**, 709, (1994)

[Yao *et al.*, 1996] Yao X., Honig J. M., Hogan T., Kannewurf C., Spalek J., Electrical properties of NiS_{2-x}Se_x single crystals : From Mott insulator to paramagnetic métal, *Phys. Rev. B* **54**, 17469, (1996)

[Yao *et al.*, 1997] Yao X., Kuo Y.-K., Powell D. K., Brill J. W., Honig J. M., Magnetic susceptibility and heat-capacity studies of NiS_{2-x}Se_x single crystals : A study of transitions at nonzéro température, *Phys. Rev. B* **56**, 7129, (1997)

[Zaanen *et al.*, 1985] Zaanen J., Sawatzky G. A., Allen J. W., Band gaps and électronique structure of transition-metal compounds, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418, (1985)

[Zener, 1951], Zener C., Interaction between the d-Shells in the Tran-

sition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, *Phys. Rev.* **82**, 403, (1951)

[Zhigadlo *et al.*, 2008] Zhigadlo N. D., Katrych S., Bukowski Z., Weyeneth S., Puzniak R., Karpinski J., Single crystals of superconducting $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_y$ grown at high pressure, *Journal of Physics, Condensed Matter*, **20**, 342202, (2008)