



HAL
open science

Approche non-linéaire de l'auto-localisation des électrons dans un cristal. Etude dynamique du modèle spin-boson

Denis Feinberg

► To cite this version:

Denis Feinberg. Approche non-linéaire de l'auto-localisation des électrons dans un cristal. Etude dynamique du modèle spin-boson. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1984. Français. NNT: . tel-03788271

HAL Id: tel-03788271

<https://hal.science/tel-03788271>

Submitted on 26 Sep 2022

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

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

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Denis FEINBERG

SUJET

**APPROCHE NON-LINEAIRE DE L'AUTO-LOCALISATION DES ELECTRONS
DANS UN CRISTAL. ETUDE DYNAMIQUE DU MODELE SPIN-BOSON.**

Soutenue le 15 novembre 1984 devant la commission d'Examen

Président *Ph. NOZIERES*

Examineurs B.K. CHAKRAVERTY

R. MAYNARD

J. RANNINGER

N. RIVIER

B. ROULET



**UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE**



Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences
B. P. n° 68
38402 SAINT-MARTIN-D'HERES CEDEX

Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

* PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean Claude	Physique Expérimentale C.N.R.S.
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René	Statistiques-Maths Appliquées
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BONNIER Jane Marie	Chimie Générale
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean-Pierre	Physique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques Pures

CYROT Michel	Physique du Solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Maths Appliquées
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas
DOUCE Rolland	Physiologie végétale
DUCROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GASTINEL Noël	Analyse Numérique Maths Appliquées
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jea-René	Mathématiques Pures
KAHANE André détaché	Physique
KAHANE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences Nucléaires I.S.N.
MACHE Régis	Physiologie Végétale
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie (Géologie)
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (Biologie végétale)
PAYAN J. Jacques détaché	Mathématiques Pures
PEBAY PEYROULA J. Claude	Physique
PERRIAUX Jacques	Géologie
PERRIER Guy	Géophysique

PIERRARD Jean Marie
RASSAT André
RENARD Michel
RICHARD Lucien
RINAUDO Marguerite
SAKAROVITCH Michel
SENGEL Philippe
SERGERAERT François
SOUTIF Michel
VAILLANT François
VALENTIN Jacques
VAN CUTSEN Bernard
VAUQUOIS Bernard
VIALON Pierre

Mécanique
Chimie systématique
Thermodynamique
Biologie végétale
Chimie CERMAV
Mathématiques appliquées
Biologie Animale
Mathématiques Pures
Physique
Zoologie
Physique Nucléaire I.S.N.
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Géologie

* PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ADIBA Michel
ANTOINE Pierre
ARMAND Gilbert
AURIAULT Jean-Louis
BARET Paul
BEGUIN Claude
BLANCHI J. Pierre
BOITET Christian
BORNAREL Jean
BRUANDET J. François
BRUN Gilbert
CASTAING Bernard
CHARDON Michel
CHIARAMELLA Yves
COURT Jean
DEMAILLY Jean Pierre
DENEUVILLE Alain
DEPASSEL Roger
DERRIEN Jacques
DUFRESNOY Alain
GASPARD François
GAUTRON René
GENIES Eugène

Mathématiques Pures
Géologie
Géographie
Mécanique
Chimie
Chimie Organique
STAPS
Mathématiques Appliquées
Physique
Physique
Biologie
Physique
Géographie
Mathématiques Appliquées
Chimie
Mathématiques Pures
Physique
Mécanique des fluides
Physique
Mathématiques Pures
Physique
Chimie
Chimie

GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences Nucléaire
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques Appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean Paul	Biochimie
KERKOVE Claude	Géologie
LEBRETON Alain	Mathématiques Appliquées
LONGEQUEUE Nicole	Sciences Nucléaires I.S.N.
LUCAS Robert	Physique
LUNA Domingo	Mathématiques Pures
MANDARON Paul	Biologie
MASCLE Georges	Géologie
NEMOZ Alain	Thermodynamique CNRS - CRTBT
OUDET Bruno détaché	Mathématiques Appliquées
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIN Claude	Sciences Nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du Solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean Louis	Chimie Organique
PIERY Yvette	Biologie
RAYNAUD Hervé	Mathématiques Appliquées
RIEDJMANN Christine	Mathématiques Pures
ROBERT Gilles	Mathématiques Pures
ROBERT Jean Bernard	Chimie Physique
ROSSI André	Physiologie végétale
SARROT REYNAUD Jean	Géologie
SAXOD Raymond	Biologie Animale
SERVE Denis	Chimie
SOUTIF Jeanne	Physique
SCHOOL Pierre Claude	Mathématiques Appliquées
STUTZ Pierre	Mécanique
SUBRA Robert	Chimie
VALLADE Marcel	Physique
VIDAL Michel	Chimie Organique
VIVIAN Robert	Géographie



Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

* PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger	Physique IUT 1
DODU Jacques	Mécanique Appliquée IUT 1
NEGRE Robert	Génie Civil IUT 1

* PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ARMAND Yves	Chimie IUT 1
BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
CHECHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard	Physique IUT 1
MARECHAL Jean	Mécanique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOR Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	automatique IUT1
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIEZ Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président: Daniel BLOCH

Année universitaire 1983-1984

Vice-Présidents: René CARRE
Hervé CHERADAME
Jean-Pierre LONGUEUE

Professeur des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G	JOUBERT	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
BARIBAUD	Michel	E.N.S.E.R.G	JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G	LACOUME	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G	LATOMBE	Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G	LONGUEUE	Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G	LOUCHET	François	E.N.S.E.E.G
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G	MASSELOT	Christian	E.N.S.I.E.G
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G
BOUVARD	Maurice	E.N.S.H.G	MOREAU	René	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G
CAVAIGNAC	Jean-François	E.N.S.I.E.G	PARIAUD	Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G	PERRET	René	E.N.S.I.E.G
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G
CHERUY	Arlette	E.N.S.I.E.G	PTAU	Jean-Michel	E.N.S.H.G
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G
COUMES	André	E.N.S.E.R.G	RAMEAU	Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P
DURAND	Jean-louis	E.N.S.I.E.G	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G
FONLUPT	Jean	E.N.S.I.M.A.G	SABONNADIERE	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G	SAUCIER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G
GAUBERT	Claude	E.N.S.I.E.G	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G	SOHM	Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G	SOUQUET	Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
JALINIER	Jean-Michel	E.N.S.I.E.G	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G	ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G

Professeurs Associés

BLACKWELDER	Ronald	E.N.S.H.G	PURDY	Gary	E.N.S.E.E.G
HAYASHI	Hirashi	E.N.S.I.E.G			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	GUELIN	Pierre	Maître de recherche
FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
JORRAND	Philippe	Directeur de recherche	JOUD	Jean-Charles	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LASJAUNIAS	Jean-Claude	Maître de recherche
BINDER	Gilbert	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
BORNARD	Guy	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	PIAU	Monique	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean-Louis	Maître de recherche
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	THOLENCE	Jean-Louis	Maître de recherche
GIGNOUX	Damien	Maître de recherche	VERDILLON	André	Maître de recherche
GIVORD	Dominique	Maître de recherche	SUERY	Michel	Maître de recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche
(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT BERNARD BONNET CAILLET CHATILLON CHATILLON COULON	Colette Claude Roland Marcel Catherine Christian Michel	DIARD EUSTATHOPOULOS FOSTER GALERIE HAMMOU MALMEJAC MARTIN GARIN	Jean Paul Nicolas Panayotis Alain Abdelkader Yves (CENG) Régina	NGUYEN TRUONG RAVAINE SAINFORT SARRAZIN SIMON TOUZAIN URBAIN	Bernadette Denis (CENG) Pierre Jean Paul Philippe Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODEILLO).
--	---	--	---	--	---

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD BOREL CHOVET	Michel Joseph Alain	CHEHIKIAN DOLMAZON	Alain Jean Marc	HERAULT MONLLOR	Jeanny Christian
-----------------------------	---------------------------	-----------------------	--------------------	--------------------	---------------------

E.N.S.I.E.G.

BORNARD DESCHIZEAUX GLANGEAUD	Guy Pierre François	KOFMAN LEJEUNE	Walter Gérard	MAZUER PERARD REINISCH	Jean Jacques Raymond
-------------------------------------	---------------------------	-------------------	------------------	------------------------------	----------------------------

E.N.S.H.G.

ALEMANY BOIS DARVE	Antoine Daniel Félix	MICHEL OBLED	Jean Marie Charles	ROWE VAUCLIN WACK	Alain Michel Bernard
--------------------------	----------------------------	-----------------	-----------------------	-------------------------	----------------------------

E.N.S.I.M.A.G.

BERT CALMET COURTIN	Didier Jacques Jacques	COURTOIS DELLA DORA	Bernard Jean	FONLUPT SIFAKIS	Jean Joseph
---------------------------	------------------------------	------------------------	-----------------	--------------------	----------------

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL	Robert
---------	--------

C.E.N.G.

CADET COEURE DELHAYE DUPUY	Jean Philippe (LETI) Jean Marc (STT) Michel (LETI)	JOUVE NICOLAU NIFENECKER	Hubert (LETI) Yvan (LETI) Hervé	PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Paul Jean Claude (LETI) Maurice Marc
-------------------------------------	---	--------------------------------	---------------------------------------	---	---

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN DEVINE	Eric R.A.B.	GERBER	Roland	MERCKEL PAULEAU	Gérard Yves
--------------------	----------------	--------	--------	--------------------	----------------

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT	C.
---------	----

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : Monsieur M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : Monsieur J. LEVASSEUR
Directeur des recherches : Monsieur J. LEVY
Secrétaire Général : Mademoiselle M. CLERGUE

Professeurs de 1ère Catégorie

COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

Professeurs de 2ème catégorie

HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

Directeur de recherche

LESBATS	Pierre	Métallurgie
---------	--------	-------------

Maîtres de recherche

BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche

DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie

Professeur à l'UER de Sciences de Saint-Étienne

VERGNAUD	Jean-Maurice	Chimie des Matériaux & chimie industrielle
----------	--------------	--

A mes Parents

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Directeur de Recherches, d'avoir permis mon entrée au C.N.R.S., m'accueillant au sein du Groupe des Transitions de Phases, devenu depuis le Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides. Son intérêt dans le problème du petit polaron et ses travaux sur l'appariement des électrons via le réseau ont joué un grand rôle dans l'orientation de ce travail. Je lui suis reconnaissant de participer au Jury.

Je suis conscient de l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur Ph. NOZIERES en parrainant ce travail, et je lui sais gré de l'intérêt qu'il y a porté, me prodiguant critiques et encouragements. J'ai appris de lui que la théorie doit se mettre au service d'idées simples étayées par l'intuition et par une phénoménologie poussée. Son influence dépasse très largement le simple cadre de ce Doctorat. Je le remercie profondément pour avoir accepté de présider ce Jury.

Ces lignes me permettent d'exprimer ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs R. MAYNARD, de Grenoble, B. ROULET, de Paris VII et N. RIVIER, d'Imperial College, Londres, pour leur participation au Jury et pour le travail que leur a demandé la lecture de ce mémoire. Je remercie tout particulièrement N. RIVIER pour les discussions que nous avons eues sur le modèle spin-boson.

Il m'est impossible de dire ici quelle chance j'ai eue de débiter dans le métier de chercheur sous la direction de J. RANNINGER, Maître de Recherches. Sa disponibilité exceptionnelle et sa patience m'ont permis de tirer le meilleur profit de ses conseils et de nos nombreuses discussions. Il a su me laisser suffisamment d'autonomie tout en donnant quand il le fallait l'impulsion nécessaire. J'ai beaucoup appris en travaillant avec lui et ne saurai lui exprimer toute ma gratitude.

Je dois également remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur sympathie et leur bonne humeur. Je suis tout particulièrement reconnaissant à Madame C. SCHLENKER et Monsieur J. DUMAS pour les discussions que nous avons eues concernant leurs résultats expérimentaux, mais aussi parce

que leurs travaux ont été à l'origine de la réflexion que J. RANNINGER et moi-même avons menée sur le couplage électron-phonon.

L. LOTITO a frappé ce mémoire, avec patience et bonne humeur, égayant ce travail ingrat par une interprétation parfois personnelle du langage ésotérique d'un théoricien ! Je lui suis reconnaissant pour la rapidité et la qualité de son travail.

J'adresse aussi mes remerciements à mes camarades techniciens pour leur aide dans la confection des figures.

Je remercie enfin Madame J. TREVISSON qui a effectué le tirage de cette thèse et Monsieur B. PICHAND qui en a assuré la reliure.

SOMMAIRE



	<u>page</u>
<u>CHAPITRE I : INTRODUCTION : L'EFFET POLARON EN PHYSIQUE</u>	3
I.1. L'effet polaron	3
I.2. Plan de la thèse	4
I.3. La nature et la portée des interactions. Le petit polaron	6
I.4. La difficulté fondamentale de l'effet polaron : la non-linéarité	10
I.5. La physique et l'effet polaron	12
I.5.1. Centres et défauts localisés dans les isolants et semiconducteurs	13
I.5.2. Phénomènes de transport avec effet polaron	16
a) Electrons et trous dans les semiconducteurs	17
b) Diffusion d'électrons et d'excitons dans les cristaux moléculaires	18
c) Diffusion d'atomes ou ions, d'impuretés	19
I.5.3. Autres exemples	20
a) Cavité électronique	20
b) Excimères dans les cristaux moléculaires	21
c) L'interaction nucléon-pion	21
d) Optique quantique	21
<u>CHAPITRE II - MODELES THEORIQUES</u>	25
INTRODUCTION	25
II.1. Modèles de polaron	26
II.1.1. Modèles de continuum	26
a) Le modèle de Fröhlich	26
b) Le modèle de Toyozawa	27
II.1.2. Le modèle du cristal moléculaire	28
a) Modèle d'une chaîne linéaire	28
b) Le modèle à deux sites (modèle spin-boson)	31
c) Symétrie du modèle à deux sites	35
d) Le modèle mixte	37
II.2. L'alternative : adiabatique ou non-adiabatique	38
II.2.1. Cas non-adiabatique	39
II.2.2. Cas adiabatique (Born-Oppenheimer)	41
II.2.3. Le problème de la connection adiabatique - non-adiabatique	45
II.3. Méthodes perturbatives et développements en série	46
II.3.1. Perturbations à partir du cas non-adiabatique ($\sigma = 0$)	46
a) Modèle à deux sites	46
b) Modèle de chaîne linéaire. Transitions 'diagonales'	48
c) Transitions 'non diagonales' et régime haute température	51
d) Calcul perturbatif des propriétés de transport	54
e) Autres traitements théoriques	55
II.3.2. Perturbations à partir du cas adiabatique	57
II.3.3. Méthode d'intégrale de chemin	59

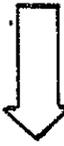
	<u>page</u>
II.4. Méthodes variationnelles. Problème de la localisation	60
II.4.1. Modèle de distorsion effective	60
a) La transition électron auto-piégé - électron libre	60
b) Critique du modèle : les effets dynamiques	65
II.4.2. Effets adiabatiques	66
II.4.3. Le problème de la localisation	67
II.5. Modèle de mouvement brownien	69
CONCLUSION	72
<u>CHAPITRE III - EFFETS D'INTERACTION ENTRE ELECTRONS, DUS A UN FORT</u>	
<u>COUPLAGE ELECTRON-PHONON</u>	77
INTRODUCTION	77
III.1. Couplage de deux électrons : formation et propriétés des bipolarons	79
III.1.1. Justification du modèle de cristal moléculaire	79
a) Description adiabatique d'une seule molécule	79
b) Dérivation du modèle	82
III.1.2. Discussion de la formation d'un bipolaron	83
a) Etats polaron associés aux divers états électroniques	83
b) Stabilité d'un bipolaron	85
c) Observation expérimentale des bipolarons	88
III.1.3. Dynamique d'un bipolaron	90
a) Isomorphisme avec un spin 1 couplé à un champ magnétique	91
b) Cas non-adiabatique	92
c) Cas adiabatique	95
III.1.4. Condensation en bipolarons d'un système d'électrons	97
a) Equivalence avec le modèle de Hubbard $U < 0$	98
b) Superfluidité ou onde de densité de charge dans le système des bipolarons	100
III.1.5. Effet de l'itinérance sur la stabilité d'un bipolaron	102
a) Le mécanisme de destabilisation d'un bipolaron	102
b) Etat fondamental d'une paire	104
c) Discussion. Comparaison avec le cas d'un seul polaron	108
III.1.6. Bipolarons et paires de Cooper	110
III.2. Onde de densité de charge dans un cristal moléculaire à une dimension	115
III.2.1. L'instabilité de Peierls 'transverse'	115
a) Le modèle	115
b) Minimisation de l'énergie	116
c) Commentaires sur l'approximation statique	122
III.2.2. La transition isolant-métal	124

	<u>page</u>
III.2.3. Compétition entre instabilités transverse et longitudinale	127
a) Comparaison des deux instabilités	127
b) Compétition entre les deux types d'instabilités	130
CONCLUSION	132
<u>CHAPITRE IV - ETUDE DYNAMIQUE DU MODELE A DEUX SITES (SPIN-BOSON)</u>	139
INTRODUCTION	139
IV.1. La formulation semi-classique du modèle à deux sites	140
IV.1.1. L'approche dynamique	140
a) Signification physique de la représentation de spin 1/2	140
b) Les équations de Heisenberg	144
IV.1.2. L'approximation semi-classique	145
a) Deux cas particuliers	145
b) L'"état cohérent" du petit polaron	148
IV.1.3. Etude du système dynamique	150
a) Energies caractéristiques et différents régimes	150
b) Points fixes du système. Structure de l'espace des phases	153
c) Décomposition de la dynamique : potentiel bi-stable lentement variable	158
d) Simulations numériques du système dynamique	160
e) Discussion	166
IV.1.4. Le schéma hamiltonien classique	170
a) Recherche d'une formulation canonique	170
b) Lien avec la mécanique quantique	172
IV.2. Effets des non-linéarités	175
IV.2.1. Non-linéarité faible : le cas quasi-intégrable	175
a) Généralités sur les systèmes presque intégrables	175
b) Non-linéarités et résonances primaires	176
c) Perturbations séculaires. Recherche des invariants adiabatiques	178
d) Sections de Poincaré du système dynamique	179
IV.2.2. Non-linéarité forte : Stochasticité intrinsèque	183
a) Apparition de la stochasticité	183
b) Asymétries dans les sections de Poincaré	184
c) Calcul d'un seuil local de stochasticité	186
IV.2.3. Interprétation physique des résultats	189
a) La physique sous-jacente au modèle spin-champ	189
b) Effet auto-cohérent dans la dynamique du spin et du champ	190
c) Résonances mécaniques et résonance magnétique	192
d) Représentation des trajectoires semi-classiques sur la sphère de Bloch	192
IV.3. Conclusion	194
IV.3.1. Bilan de l'étude du système dynamique	194
IV.3.2. Développements possibles dans la description dynamique en régime diffusif	196

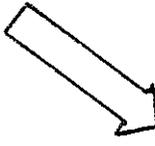
	<u>page</u>
IV.3.3. Application à la dynamique d'un bipolaron	197
IV.3.4. Orbitales classiques et états quantiques	198
a) Le cas $\sigma = 0$	198
b) Le cas σ petit	199
<u>CHAPITRE V - MOUVEMENT BROWNIEN D'UN PETIT POLARON</u>	<u>207</u>
V.1. Généralités sur l'étude thermodynamique	207
V.1.1. L'approximation semi-classique dans le cadre de l'étude thermodynamique	207
V.2. L'élimination des degrés de liberté du bain thermique	209
V.2.1. Principe général	211
a) Méthodes de la Physique Statistique hors d'équilibre	211
b) Plan de la dérivation du modèle stochastique	214
V.2.2. Description de type Langevin	216
a) Procédé d'élimination de Haken-Zwanzig	216
b) Le système d'équations de Langevin	220
V.3. Thermalisation du petit polaron	222
V.3.1. L'approximation de Holstein (régime classique)	223
V.3.2. Comparaison des échelles de temps du problème	224
V.3.3. Etude de la diffusion de la charge par la méthode de phase stationnaire	227
a) Changement de repère	227
b) Elimination adiabatique du mouvement de précession (phase aléatoire)	231
c) Equation de diffusion. Distribution d'équilibre de \tilde{S}	234
V.3.4. Thermalisation du mode (échelles lentes) et taux de transition du petit polaron	238
a) Le pilotage des fluctuations du mode par celles de la charge	238
b) Calcul de la probabilité de coïncidence	239
c) Taux de transition	241
V.4. Discussion	243
V.4.1. Résumé de l'ensemble du modèle	243
V.4.2. Discussion des résultats	244
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	<u>249</u>
1. Couplage fort et brisure de symétrie	249
2. Comparaison du système dynamique (isolé) et du système ouvert, dans le cadre des effets non-linéaires	251
3. Diffusion du petit polaron à basse température	254
4. Effets électroniques collectifs et non-linéarité	255
5. Lien avec d'autres systèmes non-linéaires	256
6. Tests expérimentaux des non-linéarités	258
<u>APPENDICE A-1</u> : Calcul de la relaxation d'une molécule sous l'effet d'un électron excédentaire	<u>267</u>
<u>APPENDICE A-2</u> : Polarisation dynamique due à l'itinérance	<u>273</u>

	<u>page</u>
<u>APPENDICE A-3</u> : Limite adiabatique du modèle à deux sites	279
<u>APPENDICE A-4</u> : Corrections apportées à l'ordre 4 en $(\frac{\sigma}{E_b})$ à l'équation de diffusion	285
a) Développement de $\sin\theta_0$	285
b) Correction non-markoffienne	285
c) Corrections à la phase aléatoire	286
e) Equation de Langevin et distribution de probabilité	287
<u>COMPLEMENT C-1</u> : Equations de Langevin et bruit multiplicatif	291
1. Origine d'un bruit multiplicatif	291
2. Interprétations de Itô et Stratonovich	292
3. Influence d'un temps de corrélation fini de $R(t)$	293
4. Modèle de Haken-Zwanzig	293
<u>COMPLEMENT C-2</u> : Mouvement brownien d'un spin et relaxation	299
1. Champ fluctuant unidirectionnel	300
2. Obtention des équations de Bloch. Problème de la friction	304
3. Temps de corrélation fini et hypothèse de rétrécissement	306
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	311

Chapitre I
L'effet polaron en physique

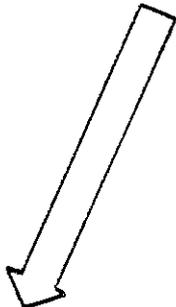


Chapitre II
Modèles théoriques



Interaction effective
via les phonons

Chapitre III
Effets d'interaction



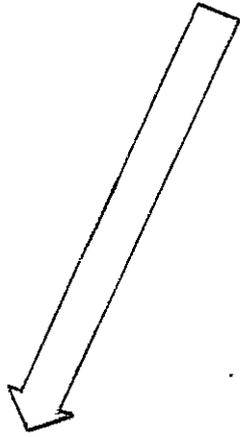
Prise en compte
de la non-linéarité

Chapitre IV
Modèle à 2 sites : Etude dynamique



Thermalisation

Chapitre V
Mouvement Brownien du petit polaron



Conclusions

CHAPITRE I

INTRODUCTION : L'EFFET POLARON EN PHYSIQUE



"Interactions of matter and fields are generally nonlinear, so that nonlinear problems play a central role in physics. In fact because nonlinearity is so basic to nature, it is possible that even a theory as fundamentally linear as quantum theory may ultimately have to be replaced by a nonlinear one".

W. Heisenberg

INTRODUCTION : L'EFFET POLARON EN PHYSIQUE

I.1. L'EFFET POLARON

Les physiciens du solide se sont toujours beaucoup intéressés au mouvement d'un électron dans un cristal, et ceci, depuis que leur discipline a pris son essor dans les années 1930. Que ce soit dans les semiconducteurs ou les isolants, la théorie des bandes et celle des phénomènes de transport qui en découle directement a pu expliquer, qualitativement et plus ou moins quantitativement, un très grand nombre de résultats expérimentaux : partant des états de Bloch dans un cristal parfait, on traite l'interaction résiduelle des électrons avec les phonons du cristal comme étant à l'origine d'une diffusion des états de Bloch, caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} .

Une telle description n'a évidemment de sens que si les processus de diffusion ne sont pas trop fréquents, autrement dit, si le libre parcours moyen des électrons est suffisamment grand pour permettre la définition d'états de Bloch (délocalisés). On a de fait imaginé très tôt (l'idée vient de Landau⁽¹⁾ en 1933) la situation extrême dans laquelle l'interaction électron-phonon serait suffisante pour rendre complètement inadapté le schéma de bandes. L'idée est alors apparue d'une localisation de l'électron par la déformation qu'il impose lui-même au réseau, dans le cas d'un couplage suffisamment fort : c'est le phénomène d'auto-piégeage (self-trapping). La nécessité s'est faite jour d'envisager le transport, non pas d'électrons décrits pour des états de Bloch, mais plutôt de polarons (ainsi qu'ils ont été baptisés par Pekar⁽²⁾), c'est-à-dire d'électrons 'habillés' par une déformation de réseau qu'ils entraînent dans leur mouvement. La quasi-particule 'électron de conduction' caractérisée le plus souvent par une masse effective m^* est alors remplacée, dans la description

théorique, par un nouveau type de quasi-particule, ceci par un procédé fréquent en physique du solide.

Le problème du polaron a été très vite reconnu comme relevant de l'interaction d'une particule (l'électron, ou le trou, dans un semiconducteur) avec un champ (de déformation, quantifié en phonons) et de nombreuses approches ont suivi la voie de la théorie des champs (Tyablikov⁽³⁾, Fröhlich⁽⁴⁾, Lee, Low et Pines⁽⁵⁾, Feynman⁽⁶⁾, etc...). Cet aspect a largement contribué à la célébrité du problème des polarons, en tant que test de ces méthodes dans le domaine de la physique du solide. Ce n'est pas l'objet ici que de discuter les raisons de l'échec des anciennes théories de transport pour décrire l'effet polaron (voir Kuper et Whitfield⁽⁷⁾, p. 3). Disons seulement que l'une des questions fondamentales consiste à savoir si l'auto-localisation du porteur de charge est un phénomène continu, progressif, ou bien au contraire brutal, au fur et à mesure que l'on augmente le couplage avec les phonons. La seconde éventualité exclut évidemment toute approche perturbative partant de la théorie des bandes. La question revient à examiner si la polarisation du champ par la particule peut, par un effet de réaction, modifier dramatiquement le comportement de cette dernière. C'est sous cet éclairage que nous allons considérer l'effet polaron dans ce mémoire, en nous limitant à un type particulier de polaron : le petit polaron.

I.2. PLAN DE LA THESE

Ce mémoire, consacré à certains effets d'un fort couplage électron-phonon dans des matériaux à bandes étroites, s'articule en six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue aussi large que possible (mais évidemment non exhaustive) de l'effet polaron tel qu'on le rencontre dans des domaines très variés de la physique. Nous discutons également la nature des interactions avec le réseau et dégageons l'aspect-clef du phénomène polaron qui est à la base de notre étude : la non-linéarité.

Le second chapitre nous permet de brosser un panorama des nombreux traitements théoriques que ce problème a reçus depuis plus de trente ans, et qui ne sont toujours pas parvenus à une solution satisfaisante dans tous les régimes définis par les valeurs des paramètres. Nous dégageons clairement ces différents régimes et nous ramenons dans la mesure du possible les solutions théoriques au modèle le plus simple, modèle 'paradigme' : le modèle à deux sites, appelé encore modèle 'spin-boson'.

Dans le troisième chapitre, nous examinons, sur la base des trois grands schémas 'classiques' (perturbatif, adiabatique et variationnel) les effets d'interaction entre électrons dus à une forte déformation du réseau : formation des bipolarons, superfluidité de ces bipolarons et apparition d'ondes de densité de charge (en couplage fort).

Le quatrième chapitre entre au coeur du problème de la non-linéarité de l'effet polaron. Une méthode dynamique semi-classique, appliquée au système à deux sites isolé, nous permet d'étudier les trajectoires semi-classiques dans l'espace des phases, l'apparition de la stochasticité et de démontrer les mécanismes de la non-linéarité à l'aide d'images intuitives très parlantes. Nous pouvons ainsi acquérir une compréhension de la nature des états de petit polaron et de leur plus ou moins grande localisation. De plus, ce système dynamique présente un intérêt théorique de par lui-même, en liaison avec la théorie des mouvements non-linéaires à laquelle il pose des questions tout à fait subtiles.

Le cinquième chapitre nous met aux prises avec les problèmes de thermalisation d'un petit polaron : relaxation vers l'état auto-piégé, transition d'un site à l'autre par excitation de phonons. Notre approche complète celle du chapitre précédent, en couplant le modèle à deux sites avec l'ensemble du réseau, agissant comme bain thermique. Nous expliquons pourquoi les échelles de temps très longues du petit polaron nous permettent de le traiter comme une particule brownienne, et d'utiliser pour décrire sa dynamique (relaxation, taux de saut entre sites équivalents), les méthodes de la physique statistique des phénomènes hors équilibre.

Nous concluons enfin au sixième chapitre sur les horizons nouveaux dévoilés par l'approche auto-cohérente (non-linéaire) que nous suivons aux chapitres IV et V. Nous mentionnons les prolongements de cette approche aux phénomènes collectifs (chapitre III) et aux propriétés hors équilibre des petits polarons.

I.3. LA NATURE ET LA PORTEE DES INTERACTIONS. LE PETIT POLARON

L'effet polaron a d'abord été envisagé dans les cristaux polaires où le champ coulombien du porteur interagit avec le champ de polarisation du cristal. Ce type d'interaction implique des forces à longue portée et un couplage préférentiel avec les phonons optiques longitudinaux du cristal. Il a donné lieu au modèle de Fröhlich⁽⁸⁾ et aux premiers développements théoriques poussés sur la question.

Une distinction courante est faite entre grands et petits polarons, suivant que la taille de la déformation est grande devant une distance interatomique ou de l'ordre de celle-ci. Le modèle de Fröhlich s'adresse au pre-

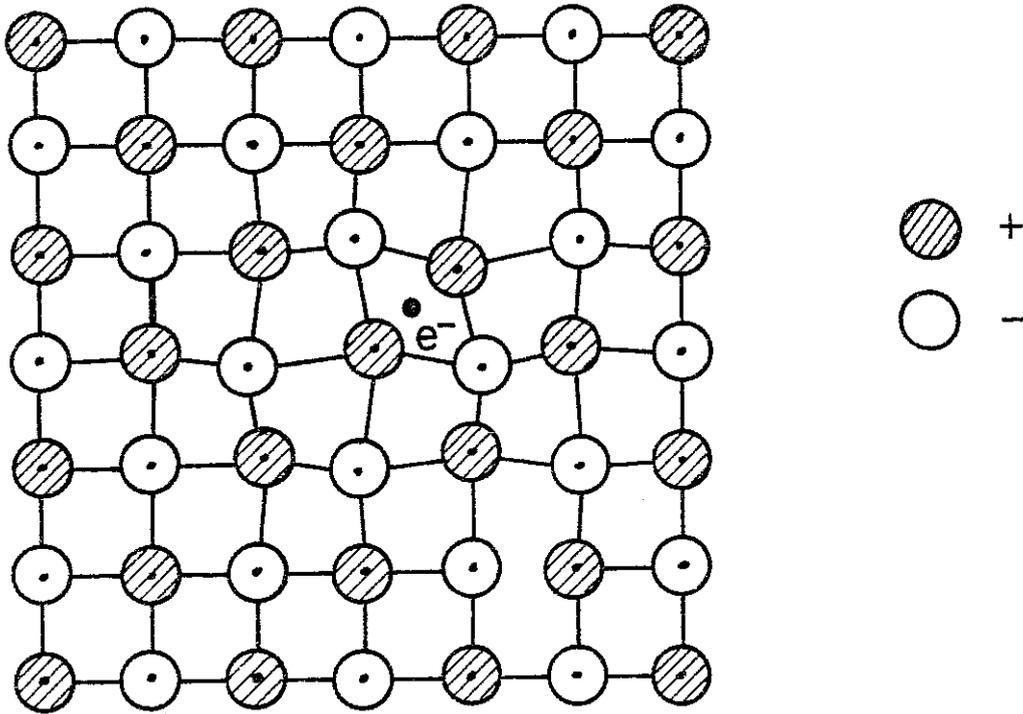


Figure 1

Effet polaron dans un cristal ionique

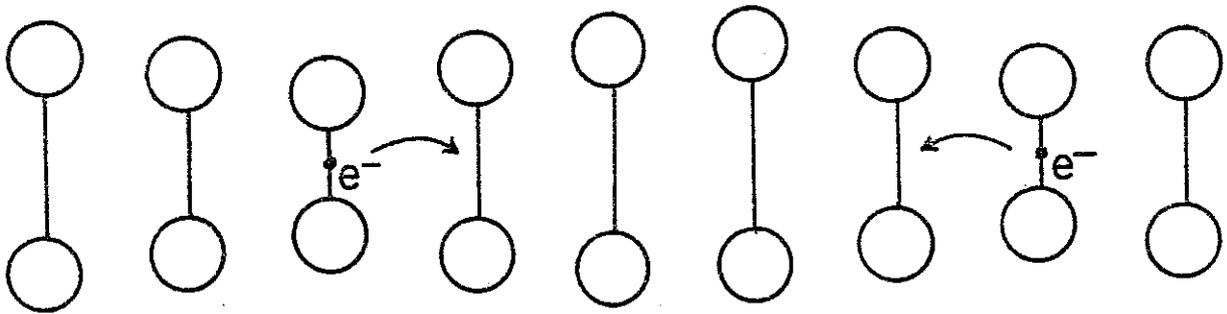


Figure 2

Petits polarons dans un cristal moléculaire

mier cas et traite le réseau cristallin comme un continuum, caractérisé par une densité de polarisation $\vec{P}(x)$. L'Hamiltonien de Fröhlich s'obtient en quantifiant les champs associés aux électrons et à la polarisation et en traitant les électrons comme des particules libres de masse effective m^* . La situation favorable à la formation de grands polarons s'obtient dans le cas d'un couplage relativement faible avec le réseau, et lorsque l'écrantage des forces ne s'oppose pas à l'extension de la déformation (faible constante diélectrique). Le mouvement des porteurs est, dans ce cas, faiblement affecté par la déformation associée, et la masse effective du polaron diffère peu de celle du porteur 'nu'. Au contraire, dans le cas d'un couplage fort, et lorsque les porteurs de charge appartiennent à une bande (de conduction pour les électrons, de valence pour les trous) relativement étroite, la déformation peut se trouver localisée dans le voisinage immédiat du porteur ; on a alors affaire à des petits polarons. Tyablikov⁽⁹⁾ a, le premier, formulé mathématiquement le problème du petit polaron, sur la base de l'approximation des liaisons fortes (Bloch⁽¹⁰⁾). La délocalisation des électrons est alors mesurée par une intégrale de transfert entre sites voisins (notée couramment J), qui mesure la largeur de la bande (à un facteur près, égal au nombre de proches voisins) ; si ce paramètre est suffisamment petit, on peut le traiter en perturbations, ce qui revient à décrire l'effet polaron sur la base d'états localisés. La démarche est l'opposée de celle utilisée dans le cas du grand polaron, où l'on traite au contraire le couplage comme une perturbation devant l'énergie électronique. Ces deux approches reflètent en fait les deux situations physiques extrêmes : localisation du porteur par effet polaron (formation de petits polarons, de masse effective beaucoup plus grande que celle des porteurs nus), ou simple renormalisation des propriétés des porteurs, sans modification qualitative (grand polaron). Ainsi qu'il en est invariablement en physique, le régime intermédiaire s'avère très difficile à traiter (nous renvoyons au livre de

Kuper et Whitfield⁽⁷⁾, ainsi qu'à l'excellente revue de Appel⁽¹¹⁾ pour plus de détails).

La question d'une transition brutale entre le régime de non-localisation et le régime de localisation en variant un paramètre du problème (force du couplage, ou largeur de bande) a été soulevée par Toyozawa⁽¹²⁾. Le problème était d'expliquer l'origine des très grandes différences de mobilités observées pour les électrons et les trous dans des halogénures alcalins ; l'expérience suggérait que les trous se trouvaient dans des états auto-piégés, états localisés de grande durée de vie qu'il est impossible de décrire à l'aide de la théorie des bandes, alors que les électrons se comportaient plutôt comme des grands polarons. De plus, les théories classiques des petits polarons prévoient le remplacement du régime de conduction de bandes par un régime de sauts (hopping) activés thermiquement, et ceci à partir d'une certaine température reliée à la température de Debye des phonons. Nous reviendrons sur cette question au chapitre II.

Toyozawa a montré comment la portée des forces d'interaction électron-réseau influençait la nature de la transition entre les deux régimes : une transition brutale (et par conséquent, la possibilité d'auto-piégeage) n'apparaîtrait que dans le cas de forces à courte portée. De fait, les modèles utilisés pour traiter le cas des petits polarons se basent le plus souvent sur un couplage local entre l'électron et la déformation environnante. Bardeen et Shockley⁽¹⁴⁾ ont proposé par exemple de faire dépendre localement la largeur de bande d'un paramètre de dilatation $\Delta(r)$. Cette hypothèse conduit naturellement à un modèle continu, mais le principe peut être mis à profit dans le cadre des liaisons fortes (modèle discret), en imaginant le cristal comme étant formé d'unités moléculaires déformables sous l'effet d'un électron excédentaire. Cette description est en fait très proche de la réalité physique dans un très grand nombre de matériaux où les électrons sont

plutôt localisés sur les cations, les anions ne contribuant qu'à assurer la neutralité, tout en affectant évidemment la nature et l'énergie des états localisés. C'est ce qui a conduit Holstein⁽¹³⁾ à proposer le modèle du cristal moléculaire, d'où sont issus la plupart des travaux sur les petits polarons. Nous exposerons en détail au chapitre II ce modèle qui sera à la base de l'étude menée dans ce mémoire.

I.4. LA DIFFICULTE FONDAMENTALE DE L'EFFET POLARON : LA NON-LINEARITE

Sans entrer dans le détail du mécanisme de la localisation, et sans s'adresser à un modèle particulier, il est d'ores et déjà possible de discuter qualitativement la nature de l'effet polaron. Se limitant par souci de simplification au problème d'un électron dans une bande de conduction, fortement couplé à une déformation locale du réseau, le physicien du solide cherche à répondre à deux types de questions : en premier lieu, quel est l'état fondamental d'un tel système (amplitude et portée de la déformation associée à l'électron) ? En second lieu, quelle va être la réponse de cet objet (petit polaron) aux perturbations extérieures (champ électrique par exemple) qu'implique tout processus expérimental ? L'image de choix pour le théoricien et pour l'exploitation des résultats expérimentaux, suggérée par le vocable 'petit polaron' est celle d'une quasi-particule, réalisée physiquement par l'association de l'électron et d'une déformation (ou 'nuage' de phonons) qui le suit dans son mouvement. Une telle description, qui conduit en particulier à une loi de dispersion $E(\vec{k})$ pour la quasi-particule, est sujette à une condition sur la durée de vie de l'objet considéré ; les interactions résiduelles négligées dans la définition de la quasi-particule doivent être suffisamment faibles pour conférer à celle-ci une durée de vie (donc une cohérence sur le réseau) suffisante pour définir son vecteur d'onde $|\vec{k}\rangle$.

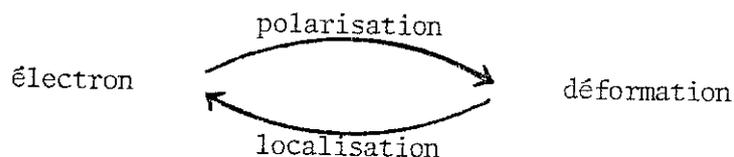
Nous verrons avec les résultats de Holstein comment les fluctuations thermiques limitent la cohérence du petit polaron. De plus, s'écartant de cas limites tels que celui considéré par Holstein, un problème se pose : celui de redéfinir la nature des états localisés qui donnent lieu à des états étendus par cohérence sur tout le réseau. Des méthodes variationnelles permettent en général de minimiser les interactions résiduelles (qui diffusent les quasiparticules), mais supposent une bonne connaissance a priori des mécanismes physiques mis en jeu dans la localisation.

Le phénomène de localisation peut se comprendre de la manière suivante : l'électron abaisse son énergie en déformant localement le réseau, et ceci d'autant plus qu'il passe plus de temps dans cette région de l'espace, c'est à dire qu'il est plus localisé. On voit donc comment la localisation s'accroît d'elle-même si le couplage est suffisamment fort. Ce type de phénomène, qualifié d'auto-cohérent ('self-consistent' en anglais) est caractéristique d'une compétition entre deux effets antagonistes : ici l'électron a le choix entre une délocalisation totale (sans distorsion du cristal), auquel cas il minimise son énergie cinétique, ou bien une localisation parfaite ; dans ce dernier cas, l'électron abaisse son énergie d'une quantité qui est l'énergie de couplage (encore appelée énergie de relaxation du réseau) entre l'électron et le réseau. Une telle compétition peut être à l'origine d'une transition brutale d'états délocalisés à localisés, un peu comme dans une transition de phase du premier ordre.

Cette dernière comparaison suggère d'ailleurs une propriété fondamentale du petit polaron : l'action coopérative de l'électron et du réseau qui 'agissent' ensemble pour donner lieu à une nouvelle entité, le petit polaron. Le petit polaron peut donc être considéré comme relevant de la vaste classe des systèmes coopératifs, dont l'étude, très intense actuel-

lement, est regroupée sous le nom de Synergétique. Nous verrons d'ailleurs que l'analogie de ces systèmes avec les transitions de phases s'applique parfaitement dans le cas du polaron, en particulier par la présence de brisures de symétrie en variant un paramètre du problème.

L'origine de l'aspect coopératif de l'effet polaron doit être cherchée dans la nature non-linéaire d'un tel système, plus généralement du système formé par une particule couplée à un champ. C'est cette non-linéarité que nous nous attacherons à faire ressortir dans les chapitres IV et V, consacrés à la dynamique d'un petit polaron. Cet aspect semble avoir été négligé jusqu'ici et nous montrerons que ce point de vue original permet une compréhension profonde des mécanismes physiques mis en jeu. De plus, une approche fondée a priori sur la non-linéarité permet de préciser la nature de la quasi-particule 'petit polaron' et de traiter convenablement sa dynamique propre ainsi que son couplage avec le reste du réseau. Enfin, des analogies extrêmement fructueuses avec d'autres problèmes non-linéaires seront développées et nous permettront d'étendre très largement la gamme des méthodes théoriques applicables à ce problème de physique du solide.



I.5. LA PHYSIQUE ET L'EFFET POLARON

Nous allons, dans ce paragraphe, passer en revue un certain nombre de phénomènes où se manifeste un effet polaron, et plus particulièrement, de petit polaron, avec les modifications qualitatives de comportement qu'impliquent de telles propriétés. Si celles-ci concernent essentiellement la matière condensée et plus particulièrement la physique du solide, des analogies remarquables existent avec des phénomènes rencontrés en physique nucléaire, atomique (optique quantique) ou moléculaire. En fait, de tels pro-

blèmes peuvent se poser dès qu'un système à structure interne (atome, molécule, électron ou défaut délocalisé) c'est-à-dire comportant un ou plusieurs degrés de liberté, interagit avec un champ de bosons (photons, phonons, quanta de vibrations moléculaires, mésons). Les effets non-linéaires qui découlent du couplage peuvent par exemple se manifester dans des propriétés de basculement entre deux configurations de quasi-équilibre. On a proposé d'ailleurs⁽⁶⁴⁾ d'utiliser de tels effets pour construire des dispositifs de détection. Il va sans dire qu'il est très important de connaître les échelles de temps du processus de basculement et l'importance des effets de mémoire.

Le but de cette brève revue est de broser un panorama aussi large que possible de l'effet polaron en physique, afin de montrer l'unité de ce type de phénomènes, souvent étudiés avec des vocabulaires différents. En fait, les modèles théoriques se retrouvent d'un domaine à l'autre et il est utile de comparer les résultats obtenus, par exemple dans la recombinaison radiative et la diffusion d'intersticiels légers dans un cristal. Nous verrons émerger pour un grand nombre de ces problèmes le modèle à deux états comme modèle de base, paradigme de l'effet polaron et sur lequel un grand nombre de travaux ont déjà été effectués (souvent sans aucune connection entre eux).

I.5.1. Centres et défauts localisés dans les isolants et semiconducteurs

L'histoire nous oblige à parler en premier des centres colorés dans les halogénures alcalins, puisque c'est pour expliquer les F-centres dans NaCl que Landau⁽¹⁾ introduisit pour la première fois la notion d'auto-piégeage.

Ces matériaux sont des cristaux polaires, isolants, avec un large gap (plusieurs électrons-volts) permettant la localisation d'un grand nombre

de défauts. Ces défauts sont en général des lacunes en ions positifs ou négatifs et agissent respectivement comme pièges de trous (V-centres) ou d'électrons (F-centres). Les transitions optiques avec les bandes du cristal ou d'un défaut à l'autre leur confèrent le nom de centres colorés⁽¹⁵⁾.

La localisation de la charge (état fondamental du centre) est associée à une relaxation du réseau que l'on décrit dans le plus simple des modèles par une coordonnée de configuration X (mode de vibration du réseau). A chacun des états (fondamental où la charge est localisée, et excité où elle est libre) est associée une courbe de potentiel $V(X)$. Le minimum de chaque courbe est déterminé par une valeur différente de X autour de laquelle vibre le mode local du réseau (on obtient les niveaux de phonons dits "d'oscillateur déplacé"). Sur la figure 3, on a représenté les transitions optiques (Franck-Condon) entre les deux états.

Dans un autre domaine, celui des semiconducteurs tels que Si, CdS, GaAs, GaP, etc..., les défauts profonds induits dans le gap par des impuretés ou lacunes offrent d'une certaine façon le même type de phénoménologie, dans la mesure où la transition d'un électron de la bande de conduction vers le piège s'accompagne en général d'une relaxation du réseau environnant, donnant lieu à un petit polaron. Lorsque le défaut n'offre pas de dégénérescence orbitale et que la symétrie du cristal permet de n'envisager qu'un seul mode de vibration couplé au défaut, le diagramme de configuration présenté plus haut peut être utilisé pour discuter la recombinaison d'un porteur sur le piège (Cf. Jaros⁽¹⁶⁾ pour une revue extensive des questions liées aux défauts profonds). Le type de recombinaison qui nous intéresse ici est la relaxation non-radiative, ou multi-phonon, dans laquelle l'énergie d'excitation du défaut est dissipée par le réseau, plus précisément par les modes couplés à l'électron piégé : ce problème apparaît en fait comme l'exemple parfait de la formation

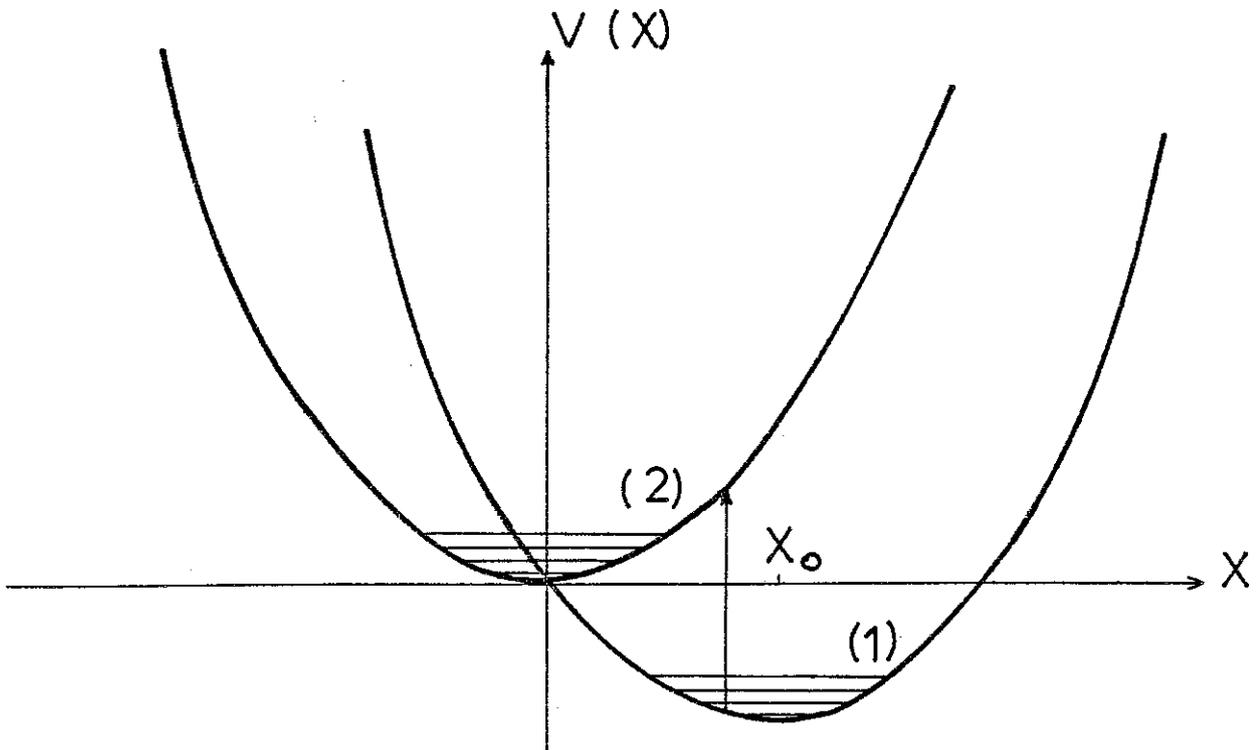


Figure 3

Effet polaron sur un défaut localisé : courbes de potentiel en fonction de la coordonnée de configuration du réseau pour la situation relaxée⁽¹⁾ et non relaxée⁽²⁾. Une transition verticale du type Franck Condon est indiquée par la flèche.

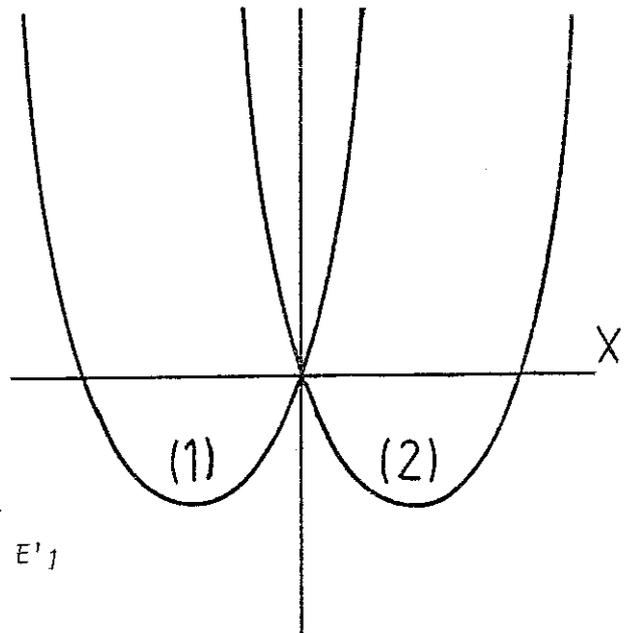
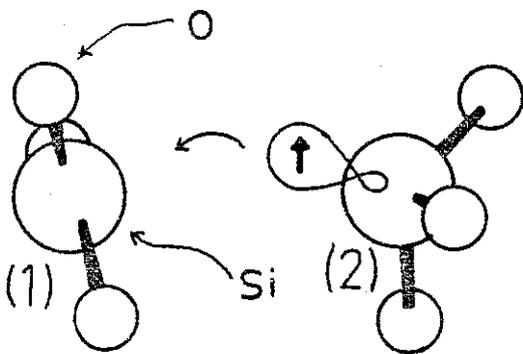


Figure 4

Effet polaron sur un centre SiO_2 : E'_1

d'un petit polaron à partir d'un électron de conduction. Il doit être considéré à ce titre comme un véritable effet coopératif entre l'électron et le réseau, puisque l'énergie du niveau piège dépend du degré de relaxation du réseau.

Dans certains cas, la symétrie du centre permet une dégénérescence orbitale des niveaux électroniques. Un exemple simple est fourni par le centre $\text{SiO}_2 : E'_1$ où un électron non apparié peut être situé sur l'un ou l'autre de deux atomes Si, en présence d'une lacune en oxygène⁽¹⁷⁾. Ce système peut être décrit par un système à deux niveaux couplé à un mode de vibration du réseau⁽¹⁸⁾ et représente par conséquent la situation physique parfaite pour appliquer le modèle à deux sites, paradigme du petit polaron (Fig. 4). Nous voyons donc comment la physique des centres profonds dans les semiconducteurs est reliée de manière fondamentale à celle du petit polaron. Ce domaine de recherche complète d'ailleurs très bien celui des propriétés de transport des petits polarons, du point de vue de la comparaison expérience-théorie. Il est en effet parfois difficile de tester avec certitude tel ou tel modèle sur des résultats de conductivité, alors que des mesures locales effectuées sur des défauts sont susceptibles d'apporter des informations plus précises. Nous parlerons plus loin de quelques-unes de ces méthodes, en relation avec les propriétés non-linéaires des petits polarons. Citons encore, à propos des défauts localisés, l'orientation dans l'une de plusieurs directions privilégiées, de défauts -dits 'paraélastiques'- tels que O_2^- dans les halogénures alcalins⁽¹⁵⁴⁾.

I.5.2. Phénomènes de transport avec effet polaron

Ce paragraphe concerne le mouvement de particules ou de quasi-particules dans des solides cristallins ou amorphes, ioniques ou moléculaires, et interagissant fortement avec le champ de déformation du solide. Ces

particules peuvent être des électrons (ou des trous), des excitons, des défauts ou impuretés, des atomes ou ions interstitiels, des muons ou positrons, etc... La nature du transport dépend de la température et présente en général deux régimes : transport cohérent par effet tunnel à basse température, diffusion incohérente (activée thermiquement) à haute température.

a) Electrons et trous dans les métaux et semiconducteurs ^(7,11,19)

Dans de nombreux semiconducteurs, en particulier dans certains oxydes de métaux de transition, les basses mobilités observées (de 0.1 à 1 cm²/volt.sec. dans TiO₂ par exemple) ainsi que d'autres mesures (optiques par exemple) permettent de conclure à l'existence de petits polarons. L'oxyde de titane TiO₂ a été particulièrement étudié par Bogomolov et al. (20-23) qui ont mis en évidence l'existence de petits polarons, de masse $m_p^* \approx 150 m^*$ et d'énergie de saut 0.13 eV. L'intégrale de transfert est estimée à $J \approx 0.1$ eV, tandis que celle du petit polaron, J_p , est de l'ordre de 2.10^{-3} eV, soit une forte réduction de la mobilité.

Cet exemple est particulièrement intéressant car il se situerait entre les régimes adiabatique et non-adiabatique (Cf. chapitre II). Dans d'autres composés, la situation est moins claire : si MnO⁽²⁴⁾, NbO₂⁽²⁵⁾, UO₂⁽²⁶⁾ semblent de bons candidats pour la formation de petits polarons, les cas de CoO, NiO ou d'oxydes mixtes tels que SrTiO₃, BaTiO₃ sont toujours controversés. Plus récemment, dans LiNbO₃⁽²⁷⁾, les résultats des mesures de conductivité thermique, d'effet Hall et de pouvoir thermoélectrique semblent en bon accord avec les résultats théoriques de Holstein et Friedman^(13,28). D'autre part, la formation de bipolarons (paire de petits polarons stabili-

sée par l'interaction avec le réseau) a été prouvée dans Ti_4O_7 et $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$ ⁽²⁹⁾ et références incluses). Citons également, dans certains matériaux à valences mixtes, l'effet polaron sur les états f qui peut diminuer beaucoup l'hybridation f-s ⁽¹⁵⁵⁾. Plus généralement, le transfert électronique d'un site à l'autre s'accompagne souvent d'un effet polaron ⁽¹⁵⁶⁾.

La formation des petits polarons n'est en aucune manière réduite aux solides cristallins. Au contraire, dans les matériaux amorphes, la réduction de mobilité due au désordre (localisation ou tendance à la localisation) favorise naturellement l'auto-piégeage des électrons ou des trous ^(30,31,32). Les résultats de mesures de conductivité dc dans beaucoup de verres de chalcogénures tels que $a-AS_2X_3$ ($X = S, Se, Te$) ⁽³³⁾, $a-WO_3$ ⁽³⁴⁾ sont cohérents avec la formation de petits polarons, ce que confirment les mesures optiques. Il est également reconnu que les trous dans $a-SiO_2$ se comportent comme des petits polarons avec des mobilités extrêmement faibles ($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$), ce qui est une conséquence du désordre (et aussi probablement de la plus grande déformabilité du réseau amorphe). Dans certains cas, l'électron de la bande de conduction est lié à un trou dans la bande de valence, formant un exciton. Le mécanisme d'auto-piégeage peut affecter dans ce cas la structure de l'exciton, compliquant notablement le problème ^(36,37). L'auto-piégeage des excitons est passé en revue par Rashba ⁽³⁷⁾.

b) Diffusion d'électrons et d'excitons dans les cristaux moléculaires

Les solides moléculaires, et plus particulièrement les cristaux organiques, offrent un intérêt particulier dans le sens qu'ils mettent en évidence la limite du modèle des bandes. Nous renvoyons à l'article de

Duke et Schein dans *Physics Today*⁽³⁵⁾, et à l'ouvrage de Silinsh⁽³⁸⁾ pour une revue exhaustive de l'état des connaissances sur les états électroniques dans les solides moléculaires.

Les molécules de tels cristaux, faiblement couplées entre elles, conservent de ce fait leur individualité. Les largeurs de bandes électroniques ou excitoniques, calculées et observées, sont de l'ordre de 0.01 à 0.1 eV, donc de l'ordre de grandeur des énergies des phonons, ce qui implique le plus souvent un fort effet polaron. D'où une controverse active pour savoir quelle description utiliser, de la théorie des bandes ou en partant d'états localisés (modèle de sauts). Le modèle du polaron permet en fait de réconcilier ces deux points de vue en les associant respectivement aux régimes basse et haute température (la transition intervient lorsque kT est de l'ordre d'une fraction de l'énergie moyenne des phonons). Une telle transition a effectivement été observée dans le naphthalène^(39,40). Une difficulté cependant complique l'application des modèles classiques de sauts de polarons : les mobilités observées au-dessus de la transition dépendent très peu de la température. On admet généralement que le désordre dynamique dû aux fluctuations thermiques ainsi que la modulation des intégrales de transfert par la polarisation sont importants pour expliquer un tel comportement.

c) Diffusion d'atomes ou ions, d'impuretés

Le problème de la diffusion à travers un cristal, avec couplage aux modes de phonons, concerne différentes entités qui peuvent être entre autres :

- des défauts ponctuels, souvent des lacunes, qui diffusent un peu à la manière d'une conduction par trous, avec migration d'atomes voisins⁽⁴¹⁾,

- des intersticiels légers tels que H^+ , D^+ , Li^+ ^(41,42,43),
- des ions dans les conducteurs ioniques⁽⁴⁴⁾,
- des particules sonde telles que muons, positrons⁽⁴⁵⁾.

Dans la plupart des cas, la diffusion du défaut ou de la particule s'accompagne d'une relaxation du réseau environnant. Cette déformation peut être détectée directement par des effets de volume, ou à travers la dépendance en température des lois de diffusion. On peut le plus souvent considérer la diffusion comme procédant à travers des états localisés sur des interstices du cristal ou attachés à une impureté (lacune). Ce type de problème met en jeu :

- la multiplicité éventuelle des niveaux localisés (et leurs symétries, liées à l'environnement)
- le caractère quantique de la diffusion, dépendant en particulier de la masse des particules.

Signalons qu'une transition entre diffusion cohérente et incohérente semble avoir été observée à 1 K dans la diffusion des muons⁽⁴⁶⁾.

Le domaine de la physique des surfaces offre également des exemples de relaxation du réseau, que ce soit dans l'adsorption ou la désorption d'un atome de gaz⁽⁴⁷⁾, ou dans la migration de ces mêmes atomes à la surface.

I.5.3. Autres exemples

a) Cavité électronique

L'auto-piégeage des électrons peut s'accompagner de la formation

d'une cavité (bulle). Un tel modèle a été proposé pour décrire la solvata-
tion des électrons dans des solutions métal-ammoniac⁽⁴⁸⁾ et les électrons
dans l'hélium liquide⁽⁴⁹⁾.

b) Excimères dans les cristaux moléculaires⁽⁵⁰⁾

C'est un type particulier d'excitation, associée à une déformation
du cristal : deux molécules se rapprochent quand l'une d'entre elles est
excitée électriquement. Le dimère ainsi formé est appelé excimère.

c) L'interaction nucléon-pion

Un des problèmes de la théorie des nucléons est de décrire correc-
tement "l'habillage" d'un nucléon par un nuage de mésons. Les théories de
couplage faible sont insuffisantes pour décrire l'état fondamental et un mo-
dèle possible consiste à coupler le spin du nucléon avec des modes (traités
classiquement) du champ de mésons⁽⁵¹⁾.

d) Optique quantique

Si aucun phénomène rencontré dans ce domaine n'est tout à fait
analogue à l'effet polaron, des analogies formelles existent entre le mo-
dèle à deux sites (spin 1/2 couplé à un bain de phonons) et les modèles
de systèmes à deux niveaux couplés à un champ de photons. Les méthodes em-
ployées dans ces derniers problèmes (laser, super-radiance) qui sont fonciè-
rement non-linéaires ont été un guide précieux pour traiter notre modèle de
petit polaron (voir Conclusions § 5).

C H A P I T R E I I

M O D E L E S T H E O R I Q U E S





MODELES THEORIQUES

INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent que, malgré la multiplicité des situations physiques où l'on rencontre un effet de type polaron, ces problèmes se trouvaient en fait profondément reliés entre eux. Nous avons brièvement décrit au paragraphe I.4 la phénoménologie de l'effet d'auto-piégeage et montré par des arguments heuristiques le caractère coopératif et non-linéaire d'un tel effet.

Les modèles théoriques utilisés dans la littérature, s'ils varient dans leur dénomination et leurs notations, se ramènent cependant tous à un modèle bien connu, où l'on couple une bande de quasi-particules (électrons, excitons, défauts, dans un cristal) à un champ de phonons (optiques ou acoustiques). Dans des problèmes tels que la relaxation non-radiative ou l'effet tunnel entre deux configurations d'un défaut profond, on peut se ramener à deux états seulement pour la quasi-particule (appelons-là électron pour simplifier), couplés à un petit nombre de modes locaux du réseau (au minimum un). On se trouve alors confronté à un modèle extrêmement simple qu'on pourrait qualifier de paradigme pour l'effet polaron. Ce modèle à deux états présente également un grand intérêt en ce qui concerne les états de quasi-particule du petit polaron (étendus à tout le réseau). On peut en effet très souvent déduire l'énergie des états de Bloch à partir d'une connaissance des états délocalisés sur deux sites (si l'on est capable de calculer une intégrale de résonance, comme pour des électrons en liaisons fortes). Les méthodes théoriques adaptées au modèle 'à deux sites' sont même souvent transposables directement au modèle étendu.

Malgré la diversité des appellations (modèle à deux sites, polaron moléculaire, système à deux niveaux couplés à des phonons, ou encore modèle spin-boson, modèle exciton-phonon, couplage vibronique, etc...), ce modèle est en fait toujours le même et n'a pas encore reçu de solution exacte. Nous allons passer en revue les traitements théoriques qu'il a suscités, non sans avoir dit un mot des modèles de continuum qui, bien que plutôt adaptés au grand polaron, contiennent d'utiles arguments phénoménologiques (voir⁽⁷⁾ et⁽¹¹⁾, ainsi que⁽⁵³⁾ pour une revue plus détaillée).

II.1. MODELES DE POLARON

La formulation mathématique du problème est fondée sur un Hamiltonien du type :

$$H = H_{\text{res}} + H_{\text{el}} + H_{\text{int}} \quad (2-1)$$

où les trois termes concernent successivement le réseau, l'électron et l'interaction.

II.1.1. Modèles de continuum

a) Le modèle de Fröhlich⁽⁵²⁾

Le modèle de Fröhlich considère un électron supposé libre (avec une masse effective m^*), couplé au champ de polarisation d'un cristal polaire (traité en tant que continuum). La quantification de ce champ en modes de vecteur d'onde q (représentés par les opérateurs a_q, a_q^+) conduit à l'Hamiltonien :

$$H = p^2/2m^* + \hbar\omega_0 \sum_q a_q^+ a_q + \sum_q V_q [a_q^+ e^{iqr} + a_q e^{-iqr}] \quad (2-2)$$

Ici, on considère une seule fréquence ω_0 , et le couplage est linéaire en le champ de polarisation. Ce type de modèle est adapté au cas de forces à longue portée et au cas où la déformation s'étend sur un grand nombre de distances interatomiques (Cf. chapitre I, § 2), donc au problème du grand polaron. Il a cependant été examiné également en couplage fort, ce qui permet de définir les limites du modèle.

b) Le modèle de Toyozawa ^(12,54)

Ce modèle s'adresse à une interaction de courte portée entre l'électron et le réseau, mais suffisamment étendue pour utiliser pour ce dernier l'approximation du continuum. Ce traitement concerne le couplage avec les modes acoustiques de vibration du cristal.

La déformation est caractérisée par un champ de dilatation $\Delta(\vec{r})$ et l'interaction est supposée linéaire en $\Delta(\vec{r})$ (elle peut être non-locale comme dans ⁽⁵⁵⁾). Le modèle revient en fait à traiter adiabatiquement l'électron (II.2.2.). Il a été utilisé pour discuter le rôle de la portée des interactions (ou y incorpore facilement une interaction à longue portée de type coulombien), l'effet d'impuretés, et surtout le rôle de la dimensionnalité et de l'anisotropie ^(55,56). Emin et Holstein ⁽⁵⁵⁾ ont développé un argument d'échelle pour trancher la question de la localisation (auto-piégeage) ou de la non-localisation en fonction de la portée de l'interaction et de la dimension.

Lorsque ce modèle conduit à une solution singulière (polaron de rayon zéro), la structure discrète du réseau doit évidemment être prise en compte (de plus, l'approximation adiabatique est souvent sujette à caution dans cette limite). Pour y remédier, Toyozawa ⁽⁵⁴⁾ a incorporé le schéma de liaisons fortes dans son modèle. Mais la primauté du modèle sur réseau

revient à Holstein⁽¹³⁾.

II.1.2. Le modèle du cristal moléculaire

a) Modèle d'une chaîne linéaire

Holstein attaqua le problème en 1959 en formulant sur des bases phénoménologiques le modèle dit du cristal moléculaire⁽¹³⁾. Ce modèle a été jusqu'à maintenant, sous une forme ou l'autre, le point de départ de la majorité des articles théoriques sur la question. Outre sa simplicité, il permet de dégager clairement les paramètres pertinents du problème et semble tout à fait réaliste quant à ses prédictions, que l'expérience a souvent confirmées. Il est enfin facile d'y incorporer des ingrédients nouveaux. On peut, de par ses qualités, le comparer au modèle de Hubbard en magnétisme, cher au coeur du théoricien. Nous verrons au chapitre III comment ce modèle peut être assis sur des bases plus physiques, à partir d'un cristal moléculaire réel.

Le système considéré est formé d'une chaîne de N molécules diatomiques fixes et parallèles entre elles, mais dont la distance internucléaire (mesurée par une déviation x_n à une valeur d'équilibre) est variable. Le mouvement d'un électron dans ce cristal est formulé en termes de l'approximation des liaisons fortes, construite sur des états moléculaires sur le site n (un site = une molécule) de fonctions d'onde $\psi(r - R_n, x_n)$ dépendant de la distorsion de la molécule n . On néglige la dépendance en les x_n de l'intégrale de transfert électronique intermoléculaire (notée ici σ). On suppose de plus que l'énergie d'un état localisé sur la molécule n est linéaire en x_n , soit $\epsilon_n = -\lambda x_n$ (Fig. 5).

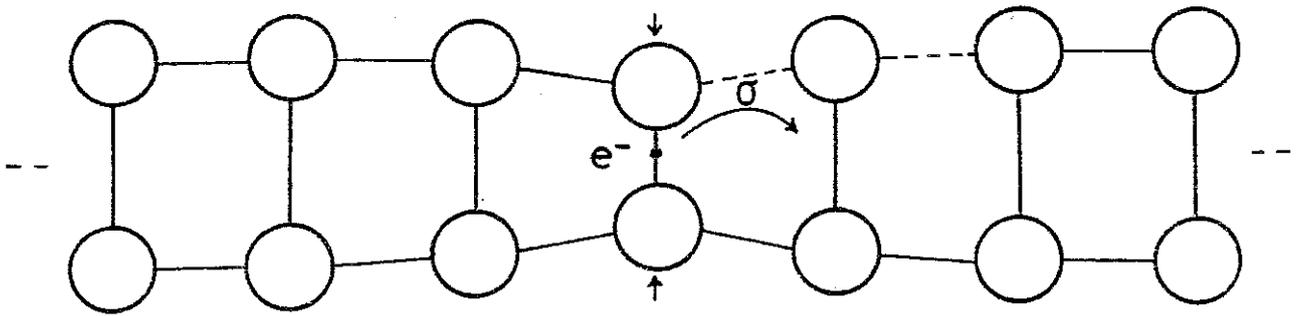


Figure 5

Modèle du cristal moléculaire

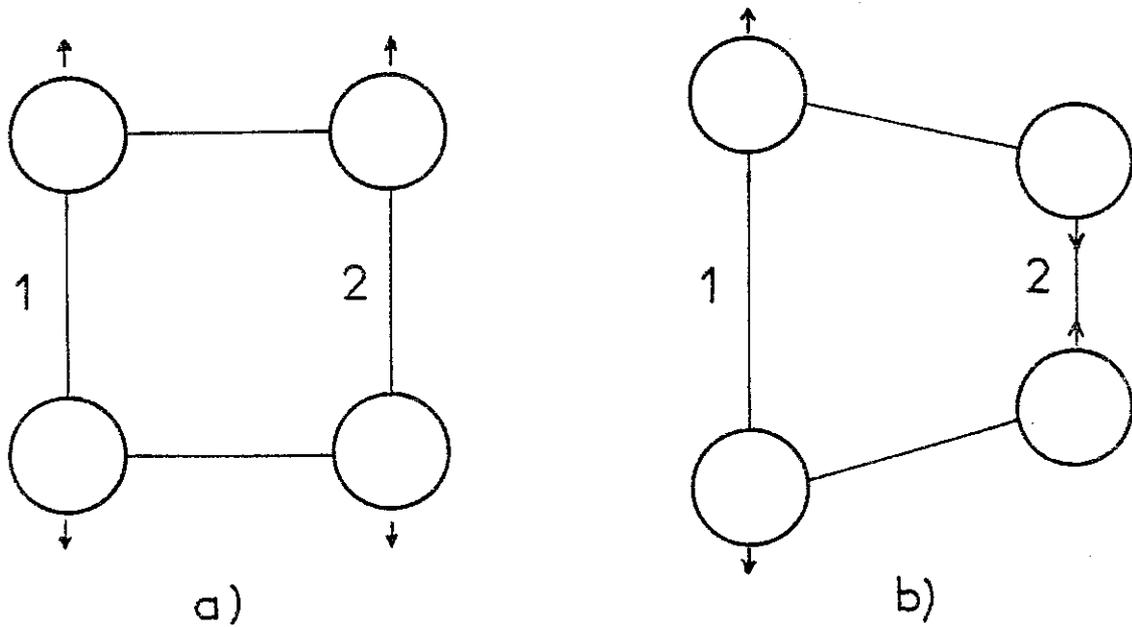


Figure 6

Modèle à deux sites : modes de vibration des deux molécules

a) symétrique (mode $x = (x_1 + x_2)/2$)

b) antisymétrique (mode $X = x_1 - x_2$)

L'Hamiltonien du système ainsi défini s'écrit :

$$H = \sum_n \left(\frac{P_n^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega_0^2 x_n^2 \right) + \frac{1}{2} M\omega_1^2 \sum_n x_n x_{n+1} \quad (2-3)$$

$$- \lambda \sum_n x_n c_n^+ c_n + \sigma \sum_n (c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n)$$

où $P_n = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_n}$ est le moment conjugué de x_n , c_n (c_n^+) l'opérateur de destruction (création) d'un électron au site n , λ la constante de couplage.

Donnons l'expression des différents termes obtenus en passant à la représentation d'états étendus : opérateur de champ des phonons optiques a_q, a_q^+ , opérateurs d'annihilation et de création d'électrons dans un état $|k\rangle$, c_k, c_k^+ .

Chacune des trois contributions de (2-3) peut être réécrite de différentes manières :

i) Hamiltonien du cristal (deux premiers termes)

$$H_{\text{res}} = \sum_q \left[\frac{P_q P_{-q}}{2M} + \frac{1}{2} M\omega_q^2 X_q X_{-q} \right] \quad (2-4)$$

$$H_{\text{res}} = \sum_q \hbar\omega_q (a_q^+ a_q + \frac{1}{2}) \quad (2-5)$$

avec : $X_q = N^{-1/2} \sum_n e^{iqR_n} x_n$, $P_q = N^{-1/2} \sum_n e^{-iqR_n} p_n$ (2-6)

$$X_q = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} (a_q + a_{-q}^+), P_q = \frac{1}{i} \left(\frac{M\hbar\omega_q}{2} \right)^{1/2} (a_q - a_{-q}^+) \quad (2-7)$$

et : $\omega_q^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2 \cos qa$ (2-8)

ii) Hamiltonien d'interaction (troisième terme)

$$H_{\text{int}} = - \sum_{n,q} \Lambda_q e^{-iqR_n} c_n^+ c_n (a_q + a_{-q}^+) \quad (2-9)$$

avec : $\Lambda_q = \lambda \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q N} \right)^{1/2}$ (2-10)

ou encore :

$$H_{\text{int}} = - \sum_{k,q} \Lambda_q c_{k+q}^+ c_k (a_q + a_{-q}^+) \quad (2-11)$$

avec :

$$c_k = N^{-1/2} \sum_n e^{ikR_n} c_n \quad (2-12)$$

Le fait que le coefficient de couplage dans (2-11) ne dépende que de q est la conséquence directe du couplage purement local entre l'électron et la déformation du réseau. Signalons également que la condition $\omega_1 < \omega_0$ dans (2-8) indique la présence d'une coupure dans le spectre de fréquence des phonons (phonons optiques).

iii) Hamiltonien électronique (dernier terme)

$$H_{\text{el}} = \sum_k \sigma_k c_k^+ c_k \quad (2-13)$$

avec : $\sigma_k = 2\sigma \cos ka$ (2-14)

Il va de soi que l'Hamiltonien (2-3) se généralise facilement à deux ou trois dimensions, du moins en ce qui concerne l'aspect formel du modèle, car un cristal moléculaire réel requiert en général une description plus complexe, mettant en jeu l'anisotropie des fonctions d'ondes électroniques, différents modes de vibration, etc...

b) Le modèle à deux sites (modèle spin-boson)

Bien que ce dernier modèle ne soit qu'un cas particulier du modèle du cristal moléculaire, il est utile de le séparer de ce dernier. Il apparaît que malgré sa formulation tout à fait simple, ce problème quantique

est très difficile à résoudre et offre donc un intérêt tout à fait particulier, par le défi qu'il oppose au théoricien. De plus, la réduction à deux du nombre d'états électroniques permet de formuler ce modèle dans l'analogie d'un spin 1/2 couplé à un champ et de le connecter ainsi à de nombreux problèmes de physique atomique et moléculaire (optique quantique).

Réécrivons (2-3) pour deux molécules :

$$H = \frac{1}{2M} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (x_1^2 + x_2^2) + \frac{1}{2} M \omega_1^2 x_1 x_2 + \Delta (c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2) - \lambda (x_1 c_1^+ c_1 + x_2 c_2^+ c_2) + \sigma (c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1) \quad (2-15)$$

Δ est un écart d'énergie entre les deux sites et apparaît par exemple dans le problème de la relaxation non-radiative. Nous le supposerons égal à zéro sauf spécification contraire.

Définissant les modes symétrique x et antisymétrique X ,

$$x = \frac{1}{2} (x_1 + x_2) \quad X = x_1 - x_2 \quad (2-16)$$

on peut, utilisant le fait que $c_1^+ c_1 + c_2^+ c_2 = 1$, découpler (2-15) en deux contributions, H_s et H_a :

$$H_s = \frac{p^2}{2M'} + \frac{1}{2} M' \omega'^2 x^2 - \lambda x \quad (2-17)$$

$$H_a = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \frac{\lambda}{2} X (c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2) + \sigma (c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1) \quad (2-18)$$

avec $M' = 2M$, $\mu = M/2$, $\omega'^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2/2$, $\omega^2 = \omega_0^2 - \omega_1^2/2$.

Le découplage observé entre mode acoustique (x) et optique (X) provient de l'hypothèse de couplage local. Dans le cas de la vibration décrite par x , les deux molécules sont rigidement liées (Fig. 6.a) et l'énergie de l'électron est la même, que ce dernier soit sur le site 1 ou 2. Il en résulte une polarisation statique du mode x qui s'obtient aisément en écrivant (2-17)

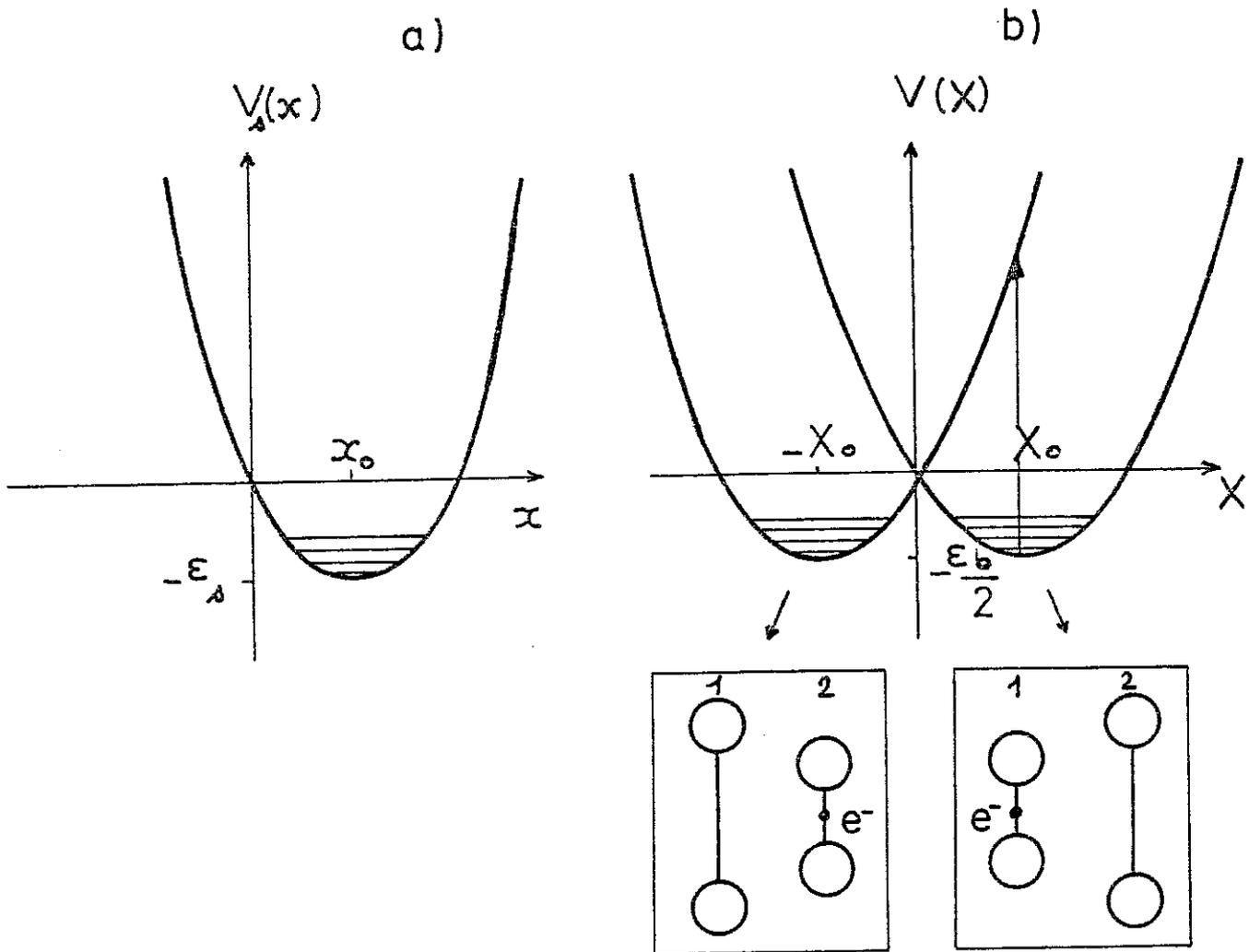


Figure 7

Courbes de potentiel d'oscillateur harmonique déplacé

a) mode symétrique

b) mode antisymétrique, l'électron étant localisé sur le site 1 ou sur le site 2.

$$\begin{array}{l}
 +\sigma \text{ ————— } |+\rangle = (|1\rangle + |2\rangle) / \sqrt{2} \\
 0 \text{ - - - - - } \\
 -\sigma \text{ ————— } |-\rangle = (|1\rangle - |2\rangle) / \sqrt{2}
 \end{array}$$

Figure 8

Système à deux niveaux associé à l'électron

sous la forme :

$$H_S = \frac{p'^2}{2M'} + \frac{1}{2} M' \omega'^2 x'^2 - \epsilon_S \quad (2-19)$$

où $x' = x - \lambda/M'\omega'^2$ est le mode déplacé, p' son moment conjugué et $\epsilon_S = \frac{\lambda^2}{2M'\omega'^2}$. Cette polarisation n'est autre que l'effet polaron 'global' de l'électron sur le mode symétrique et ϵ_S l'énergie de liaison correspondante (Fig. 7).

Par contre, le troisième terme de (2-18) traduit la différence d'énergie des deux états électroniques, linéaire avec le mode X , lequel se couple naturellement à la différence de densité de charge ($n_1 - n_2$) sur les deux sites.

L'Hamiltonien (2-18) (l'indice a étant omis) sera dorénavant celui du modèle à deux sites. On peut le formuler à l'aide d'opérateurs de création et d'annihilation d'un quantum de vibration :

$$X = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2} (a + a^+) \quad P = \frac{1}{i} \left(\frac{\mu\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} (a - a^+) \quad (2-20)$$

$$\text{d'où : } H = \hbar\omega(a^+a + \frac{1}{2}) - \Lambda(c_1^+c_1 - c_2^+c_2) (a + a^+) + \sigma(c_1^+c_2 + c_2^+c_1) \quad (2-21)$$

$$\text{avec : } \Lambda = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}$$

Une formulation remarquable s'obtient sur la base des états électroniques résonnants et anti-résonnants bâtis sur les états moléculaires (notés $|1\rangle$, $|2\rangle$) (Fig. 8) :

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \pm |2\rangle) \quad (2-22)$$

qui définissent un opérateur de spin 1/2 construit sur ces deux niveaux (états propres de l'opérateur S_z). Les composantes de \vec{S} (normalisées à 1 pour simplifier) s'expriment à partir des $c_{1(2)}^{(+)}$:

$$\begin{aligned} S_x &= c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2 \\ S_y &= i(c_1^+ c_2 - c_2^+ c_1) \\ S_z &= c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1 \end{aligned} \quad (2-23)$$

L'Hamiltonien prend alors la forme (omettant l'énergie de point zéro) :

$$H = \hbar\omega a^+ a - \lambda S_x (a + a^+) + \sigma S_z \quad (2-24)$$

d'où le nom 'spin-boson' souvent donné à ce modèle, ou encore :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \frac{\lambda}{2} X S_x + \sigma S_z \quad (2-25)$$

On remarque ici que l'Hamiltonien peut s'écrire :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{S} \quad (2-26)$$

avec : $\vec{\mathcal{H}} = (\lambda X/2, 0, -\sigma)$.

Le problème du petit polaron sur modèle à deux sites est donc équivalent au problème d'un spin 1/2 placé dans un champ magnétique effectif fonction de la variable du mode X. Cette analogie fournit à la fois une image physique très intéressante et une méthode d'approche théorique qui sera celle des chapitres IV et V.

c) Symétrie du modèle à deux sites

Le modèle décrit par (2-24) possède une symétrie qu'il est intéressant de noter. On voit que le terme d'interaction, agissant sur des états de la forme $|\pm\rangle |n\rangle$ (états propres du premier et du troisième terme de (2-24)), change simultanément le nombre de quanta de ± 1 et le signe de S_z . Ceci signifie qu'on peut définir un opérateur de symétrie \mathcal{P} tel que H_{int} ne couple que des états propres de \mathcal{P} . La remarque précédente conduit à définir :

$$\mathcal{P} = \mathcal{R} S_z, \quad \mathcal{R} = (-1)^n$$

On vérifie immédiatement en calculant $[H_{\text{int}}, \mathcal{P}] |\pm, n\rangle$ que \mathcal{P} commute avec H .

La signification physique de \mathcal{P} apparaît clairement si l'on remarque que \mathcal{R} couple entre eux les états d'oscillateur déplacé associés à des polarisations opposées :

$$|\tilde{0}\rangle_{\pm X_0} = \sum_n \frac{(-2\Lambda)^n}{\sqrt{n!}} e^{-\Lambda^2} |n\rangle \quad (\Lambda = \pm X_0 \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}) \quad (2-27)$$

$$\mathcal{R} |\tilde{0}\rangle_{\pm X_0} = |\tilde{0}\rangle_{\mp X_0} \quad (2-28)$$

Ceci se généralise facilement aux états $|\tilde{n}\rangle_{\pm X_0}$, et l'on en conclut que l'opérateur \mathcal{R} change le signe de la polarisation du mode X , alors que \mathcal{P} couple les états polarons sur les deux sites. Par conséquent, l'opération de symétrie concernée par \mathcal{P} n'est autre que l'inversion de la molécule, mettant en jeu la symétrisation simultanée des fonctions d'onde électronique et vibrationnelle.

La compréhension de \mathcal{P} peut être poussée plus loin si l'on calcule le quasi-moment total du système mode-électron, calculé sur ce 'cristal' formé de deux sites. Le moment électronique est 0 ou π/a suivant que l'électron est dans l'état $|+\rangle$ ou $|-\rangle$.

$$k = \frac{\pi}{2a} (1 - S_z) \quad (2-29)$$

Le quasi-moment des phonons du cristal à deux molécules est 0 pour le mode $x = X_1 + X_2$, et π/a pour le mode X (antisymétrique). Chaque quantum de vibration porte donc le moment π/a . Le quasi-moment total K du système est donc donné par :

$$\frac{a}{\pi} K = \frac{1}{2} (1 - S_z) + n \pmod{2} \quad (2-30)$$

Appliquant K sur les états $|\pm\rangle |n\rangle$, on vérifie aisément que K et \mathcal{P} ne sont mathématiquement qu'un seul et même opérateur, car :

$$K = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{P}) \quad (2-31)$$

L'opérateur \mathcal{P} reflète donc sur le modèle à deux sites la relation de conservation fondamentale du modèle étendu, à savoir la conservation du moment total, somme du moment électronique (états $|k\rangle$) et du réseau ($|q\rangle$) :

$$K = \sum_k k |k\rangle \langle k| + \sum_q q a_q^+ a_q \quad (2-32)$$

Cette relation a été utilisée par Gosar^(57,58) et Shore, Sander⁽⁵⁹⁾ pour le modèle à deux sites. Ces derniers auteurs utilisant une transformation unitaire, les premiers directement, ont montré que dans la base des états propres de \mathcal{P} , l'Hamiltonien prend la forme :

$$\hat{H} = \hbar\omega a^+ a - \Lambda (a + a^+) + \sigma (-1)^{a^+ a} \quad (2-33)$$

ce qui permet d'éliminer la variable de spin. Le problème n'en est pas résolu pour autant à cause de l'opérateur $(-1)^{a^+ a}$!

d) Le modèle mixte

Il est largement reconnu que le modèle précédent contient la majeure partie de la physique du petit polaron, lorsqu'on s'adresse au cas du couplage fort. Il offre la situation la plus simple dans laquelle se manifeste la compétition entre localisation (par auto-piégeage) et la délocalisation (par transfert électronique), et par là, la non-linéarité du problème (voir le chapitre IV). Ce modèle, conservatif, ne permet cependant pas de traiter le phénomène d'auto-piégeage correctement dans le sens où l'énergie de liaison

polaronique ne peut être dissipée. Ce modèle ne permet donc pas de traiter la relaxation du réseau associée à l'effet polaron, ni d'évaluer des quantités telles que le taux de diffusion du petit polaron entre les deux sites.

Un couplage au reste du réseau s'avère nécessaire pour traiter ces questions. On couplera donc l'électron à l'ensemble des phonons optiques du cristal moléculaire. Il est cependant très utile (et pertinent en couplage fort) de conserver les deux niveaux précédents pour l'électron en enfermant celui-ci dans une 'boîte' de deux molécules. Cette approximation, utilisée aussi par Holstein⁽⁶⁰⁾, sera discutée plus loin.

On est alors conduit à formuler un Hamiltonien modèle 'mixte' :

$$H = \sum_q \hbar\omega_q a_q^+ a_q - S_x \sum_q \Lambda_q (1 - e^{iqa}) (a_q + a_{-q}^+) + \sigma S_z \quad (2-34)$$

Ce modèle permet de traiter la relaxation comme relevant d'un échange d'énergie entre un sous-système défini par l'électron et le mode X (donc décrit par (2-24)) et le reste du réseau. Il est à la base de l'étude menée au chapitre V, dans lequel nous démontrerons le mécanisme (complexe car non-linéaire) de cet échange d'énergie.

II.2. L'ALTERNATIVE : ADIABATIQUE OU NON-ADIABATIQUE

Nous discuterons cette question sur l'Hamiltonien à deux sites (2-24). En-dehors des cas particuliers où le couplage Λ est nul (électron libre, champ non perturbé) et où $\sigma = 0$ (électron fixe, champ perturbé), le modèle reçoit une solution exacte dans l'approximation adiabatique de type Born-Oppenheimer. Cette méthode suppose σ suffisamment grand pour que la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément à la variation lente de la coordonnée du mode X. Nous préciserons au paragraphe 2 les conditions

de validité de l'approximation adiabatique, après avoir traité la limite opposée ($\sigma \approx 0$) qualifiée de 'non-adiabatique'. Elle est souvent appelée 'approximation de petit polaron' dans la littérature mais nous verrons que les conditions de formation d'un petit polaron (qui requiert σ petit) et d'adiabaticité ne sont pas incompatibles ; le tout repose en fait sur la présence de trois échelles d'énergie dans le problème défini par (2-24), dont deux sont évidemment $\hbar\omega$ et σ . La troisième va apparaître immédiatement dans la limite $\sigma \approx 0$.

II.2.1. Cas non adiabatique ($\sigma \approx 0$)

La solution à $\sigma = 0$ s'obtient immédiatement en translatant le centre d'oscillation de X (exactement comme pour le mode symétrique x), ce qui revient à effectuer une transformation canonique :

$$\tilde{H}_0 = e^{iL} H_0 e^{-iL} \quad (2-35)$$

$$\text{avec : } L = -i \frac{\Lambda}{\hbar\omega} (c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2) (a - a^+) \quad (2-36)$$

Cette transformation conduit à :

$$\tilde{H}_0 = \hbar\omega a^+ a - \epsilon_a \quad (2-37)$$

$$\epsilon_a = \frac{\Lambda^2}{\hbar\omega} = \frac{\lambda^2}{8\mu\omega^2} \quad (2-38)$$

ϵ_a est l'énergie de liaison du petit polaron construit avec le mode X. On prendra plutôt comme variable la quantité $\epsilon_b = 2 \epsilon_a$:

$$\epsilon_b = \frac{\lambda^2}{4\mu\omega^2} \quad (2-39)$$

qui est l'énergie de liaison totale d'un électron par effet polaron dans le cas d'oscillateurs d'Einstein, c'est-à-dire non couplés, $\omega_1 = 0$. Cette quantité n'est autre que la troisième échelle d'énergie du problème.

La transformation $U = e^{iL}$ déplace le centre d'oscillation de X d'une quantité $\pm X_0$ suivant que l'électron est sur le site 1 ou 2 ($S_x = \pm 1$).

$$X_0 = \frac{\lambda}{2\mu\omega^2} \quad (2-40)$$

X_0 est la polarisation statique associée à l'état polaron (Fig. 7.b). Le mode évolue dans l'un ou l'autre de deux puits de potentiel déplacés, auxquels sont associés les niveaux de phonons. Nous noterons les états propres de l'Hamiltonien (2-24) pour $\sigma = 0$ par :

$$|\psi_{1n}\rangle = |1\rangle |\tilde{n}\rangle_{X_0}, \quad |\psi_{2n}\rangle = |2\rangle |\tilde{n}\rangle_{-X_0} \quad (2-41)$$

$$\text{avec : } \langle X | \tilde{n}\rangle_{\pm X_0} = \phi_n(X \mp X_0) \quad (2-42)$$

où ϕ_n est la fonction d'onde de l'état $|n\rangle$ d'un oscillateur harmonique.

Appliquant la même transformation à l'Hamiltonien complet ($\sigma \neq 0$), il vient :

$$\begin{aligned} \tilde{H} = \hbar\omega a^+ a + \sigma \{ c_1^+ c_2 \exp[-\frac{2\Lambda}{\hbar\omega} (a - a^+)] + c_2^+ c_1 \\ \exp[\frac{2\Lambda}{\hbar\omega} (a - a^+)] \} - \frac{\epsilon_b}{2} \end{aligned} \quad (2-43)$$

\tilde{H} opère dans la base des états polaroniques (2-41). Le saut électronique décrit par le terme $\sigma(c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1)$ de l'Hamiltonien repose sur l'hypothèse dite de Franck-Condon qui stipule que les coordonnées nucléaires n'ont pas le temps de changer durant le saut de l'électron (transition verticale sur la figure 7.b). Le nouveau terme de transfert obtenu couple donc tous les états $|1\rangle |\tilde{n}\rangle_{X_0}$ aux $|2\rangle |\tilde{n}'\rangle_{-X_0}$ et réciproquement. L'élimination du terme de couplage $-\frac{\lambda}{2} X S_x$, exacte à $\sigma = 0$, ne fait que transférer ce couplage dans le terme de saut électronique dans le cas général. La majorité des approches du problème $\sigma \approx 0$ repose sur un traitement approché du second terme de (2-43) (voir les paragraphes 3 et 4).

II.2.2. Cas adiabatique (Born-Oppenheimer)

La solution adiabatique consiste à séparer la solution en le produit d'un état électronique fonction de X et d'un état du mode :

$$|\psi\rangle = |\psi_{e1}(X)\rangle |\phi_{\text{mode}}\rangle \quad (2-44)$$

avec : $|\psi_{e1}(X)\rangle = a(X) |1\rangle + b(X) |2\rangle \quad (2-45)$

$|\psi_{e1}(X)\rangle$ s'obtient en diagonalisant (2-25) où l'on néglige l'énergie cinétique $P^2/2\mu$, donc en diagonalisant la matrice 2-2 :

$$A(X) = \begin{bmatrix} -\frac{\lambda X}{2} & \sigma \\ \sigma & \frac{\lambda X}{2} \end{bmatrix} \quad (2-46)$$

On obtient les deux états adiabatiques ψ_{e1}^{\pm} définis par les coefficients $a^{\pm}(X)$, $b^{\pm}(X)$ vérifiant :

$$\frac{b^{\pm}(X)}{a^{\pm}(X)} = \frac{\epsilon_{\pm}(X) + \lambda X/2}{\sigma} \quad (2-47)$$

avec : $\epsilon_{\pm}(X) = \pm [(\frac{\lambda X}{2})^2 + \sigma^2]^{1/2} \quad (2-48)$

L'état $|\phi_{\text{mode}}\rangle$ est donc état propre de l'Hamiltonien :

$$H_{\text{ad}}^{\pm} = \frac{p^2}{2\mu} + V_{\pm}(X) \quad (2-49)$$

où le potentiel adiabatique $V_{\pm}(X)$ est donné par :

$$V_{\pm}(X) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 \pm [(\frac{\lambda X}{2})^2 + \sigma^2]^{1/2} \quad (2-50)$$

On voit sur la figure 9 comment le terme de saut électronique sépare les deux courbes de potentiel non perturbées (anticroisement) par un gap égal à 2σ .

Le potentiel $V_+(X)$ possède la forme d'un simple puits. Deux situations bien différentes se présentent pour $V_-(X)$ suivant que $\sigma < \epsilon_b$ ou $\sigma > \epsilon_b$. Dans le premier cas, on a affaire à un double puits dont les coordonnées des minima sont données par (Fig. 10) :

$$X_1 = \pm \frac{\lambda}{2\mu\omega^2} \left(1 - \frac{\sigma^2}{\epsilon_b}\right)^{1/2} \quad (2-51)$$

$$V_-(X_1) = -\frac{\epsilon_b}{2} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b} \quad (2-52)$$

La hauteur de la barrière de potentiel est $E_a = \frac{\epsilon_b}{2} - \sigma + \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b}$. Dans le second cas, le potentiel bifurque vers un simple puits anharmonique, centré en $X = 0$.

L'abaissement d'énergie à l'ordre deux en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$ (équation (2-52)) peut se comprendre aisément sur la base d'un calcul de perturbations en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$: partant de l'état $|1\rangle$, et $X = X_0 = \lambda/2\mu\omega^2$, les transitions électroniques connectent deux niveaux séparés par $\Delta E = \lambda X_0 = 2\epsilon_b$ (transition verticale ou Franck-Condon). Il en résulte un abaissement d'énergie (self-énergie) égal à $\sigma^2/2\epsilon_b$ par la modification au premier ordre de la fonction d'onde. On a représenté sur la figure 9 l'allure des densités électroniques associées aux états polaron 'adiabatiques' définis par chacun des puits (l'état $|\psi_+\rangle$ peut être qualifié de 'anti-adiabatique').

De même que les états polaron obtenus dans la limite $\sigma = 0$ vont être connectés par effet tunnel lorsqu'on 'branche' le terme de saut, on peut définir des états dans chaque puits, connectés par l'effet tunnel à travers la barrière de hauteur E_a . La partie vibrationnelle de ces états sera d'autant plus proche d'états harmoniques que σ est plus petit et que l'on est plus au fond du puits. Quant à la partie électronique adiabatique, elle est donnée par (2-45), (2-47) (état $|\psi_{e1}^-\rangle$).

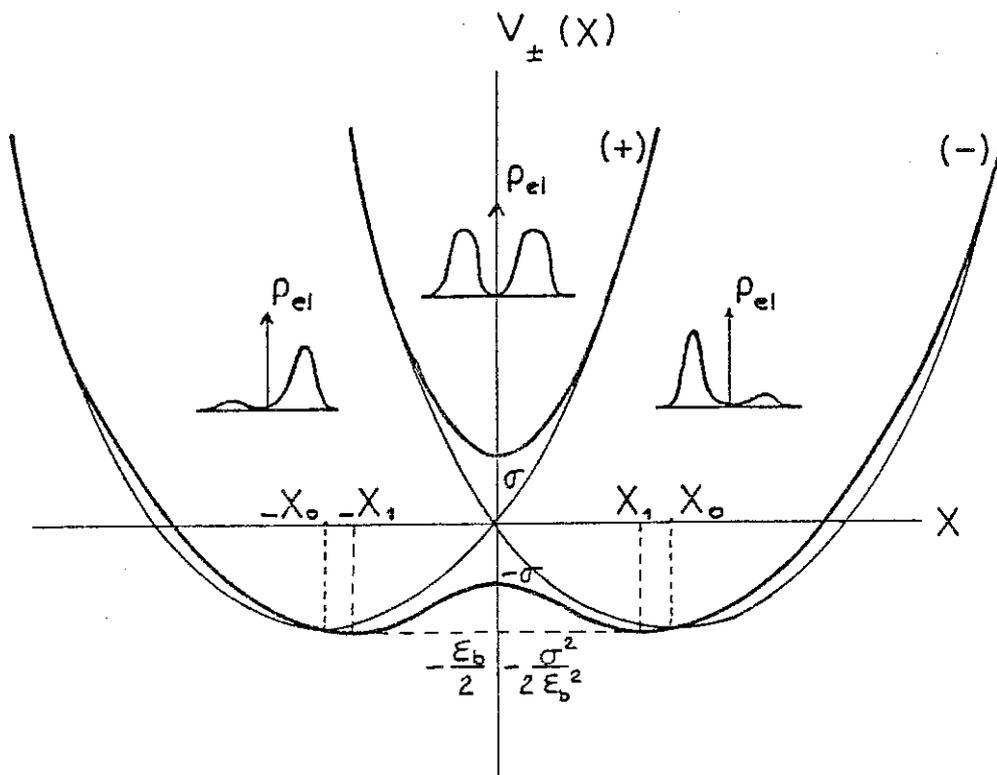


Figure 9

Courbes de potentiel adiabatiques $V_{\pm}(X)$ montrant la séparation en $X = 0$ (d'ordre 1 en σ) et le déplacement des minima de V_- (d'ordre 2 en σ), ainsi que la répartition de la densité de charge sur les deux sites, pour les valeurs $X = -X_1$, $X = 0$, $X = +X_1$.

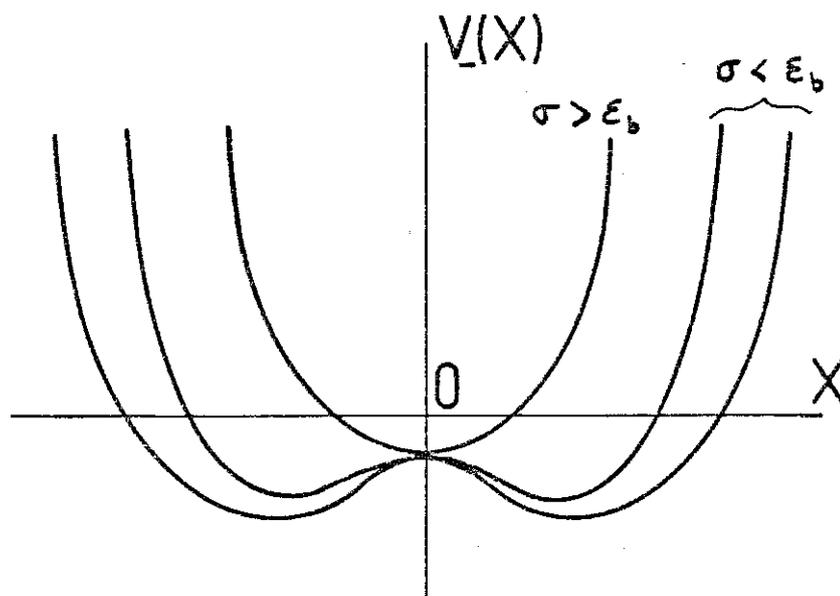


Figure 10

Localisation ou non localisation en régime adiabatique : bifurcation du potentiel adiabatique $V_-(X)$ d'un double puits ($\sigma < \epsilon_b$) à un simple puits centré en 0 ($\sigma > \epsilon_b$).

C'est dans ce sens qu'on peut parler de 'petit polaron adiabatique' dans ce modèle à deux sites, pourvu que $\sigma < \epsilon_b$. La charge électronique est partiellement délocalisée, mais elle l'est d'autant moins que σ/ϵ_b est plus petit. On se rapproche alors de plus en plus des états polaron 'non adiabatiques'. Cependant, le critère d'adiabaticité (voir plus loin) ne permet pas le passage à la limite $\sigma \rightarrow 0$, et d'autre part, les séparations d'énergie par effet tunnel sont différentes dans le cas adiabatique et non adiabatique. Une évaluation de la dernière sera effectuée dans le paragraphe suivant. Elle conduit au résultat perturbatif :

$$\Delta E_{n.a} = \sigma \exp\left(-\frac{\epsilon_b}{\hbar\omega}\right) \quad (2-53)$$

tandis qu'un calcul de type WKB donne, dans le cas adiabatique⁽¹³⁾ :

$$\Delta E_a = \left(\frac{\epsilon_b \hbar\omega}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_b}{\hbar\omega}\right) \quad (2-54)$$

à des corrections d'ordre $(\sigma/\epsilon_b)^2$ dans l'exponentielle.

Holstein⁽¹³⁾ obtient un critère d'adiabaticité en comparant les deux expressions précédentes. En quelque sorte, le système aurait le 'choix' entre deux processus d'effet tunnel extrêmes et favoriserait celui qui conduit à l'abaissement d'énergie le plus important. D'où le critère d'adiabaticité :

$$\sigma^2 \gg \epsilon_b \hbar\omega \quad (2-55)$$

Un autre critère peut être dérivé sur la base d'un argument simple : considérant les deux niveaux d'énergie $\frac{\lambda X}{2}$ et $-\frac{\lambda X}{2}$ qui se croisent en $X = 0$ et sont couplés par l'interaction σ , on compare au voisinage d'une valeur X petite le temps de mélange de ces deux niveaux, soit environ $(\sigma^2/\lambda X)^{-1}$ d'après la relation d'incertitude de Heisenberg, et la durée de passage au voisinage de ce point, soit X/\bar{v} où \bar{v} est la vitesse moyenne, donnée par $\frac{1}{2} \mu \bar{v}^2 \approx \frac{\hbar\omega}{2}$. L'adiabaticité requiert que le mélange des deux niveaux aient le temps de

se faire, c'est-à-dire que $(\frac{\sigma^2}{\lambda X})^{-1} \ll \frac{X}{\bar{v}}$, ce qui conduit à un critère légèrement différent de (2-55) :

$$\sigma^2 \gg \hbar\omega \sqrt{\epsilon_b \hbar\omega} \quad (2-56)$$

Dans le régime à haute température (typiquement, $kT \gtrsim \hbar\omega_D$, où ω_D est une fréquence typique des phonons optiques, $\hbar\omega_D \approx 0.02$ à 0.06 eV), Holstein (13,60) obtient dans le cas non-adiabatique la probabilité de transition :

$$W_{n.a} = \frac{\sigma^2}{\hbar} \left[\frac{\pi}{2kT \epsilon_b} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_b}{2kT}\right) \quad (2-57)$$

Nous verrons au paragraphe II.3 comment obtenir cette expression sur la base d'un traitement perturbatif à l'équilibre thermique, et nous discuterons plus loin la nature et la validité de l'approximation correspondante vis à vis de la non-linéarité du problème. Dans le cas adiabatique d'autre part, négligeant l'anharmonicité du potentiel $V_-(X)$, on obtient naturellement le résultat classique pour la probabilité de transition par activation thermique :

$$W_a = \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{\epsilon_b}{2kT}\right) \quad (2-58)$$

Le critère d'adiabaticité à haute température s'obtient ou bien en comparant (2-57) et (2-58), ou bien par l'argument utilisé plus haut, en prenant pour \bar{v} la vitesse thermique $(kT/\mu)^{1/2}$; cet argument est discuté en détail par Kudinov et Firsov⁽⁶²⁾ et repris par Sumi⁽⁶¹⁾.

II.2.3. Le problème de la connection adiabatique - non-adiabatique

La très grande majorité des articles théoriques sur le problème du petit polaron (ou un des problèmes apparentés) prennent comme point de départ, ou bien le cas $\sigma = 0$, ou bien l'approximation adiabatique et opèrent un traitement perturbatif. Si la mise en oeuvre d'un calcul de perturbations

est simple dans la première limite, elle se révèle beaucoup moins commode dans la seconde où c'est l'énergie cinétique du mode qui représente la perturbation. De ce fait, le formalisme hamiltonien est moins bien adapté dans ce cas et on revient souvent à l'équation de Schrödinger.

Le problème de la connection ('crossover') entre les deux régimes pose un difficile problème théorique, même dans la limite $\sigma \ll \epsilon_b$, et il est encore imparfaitement résolu, si ce n'est dans la limite haute température (Sumi⁽⁶¹⁾) sous certaines approximations.

La difficulté vient de l'auto-cohérence du problème du petit polaron. Le modèle adiabatique est auto-cohérent dans le sens que l'électron asservi au mode réagit sur celui-ci en modifiant le potentiel nucléaire. Par contre, dans l'autre limite ($\sigma = 0$), l'auto-cohérence du problème n'est présente que de manière statique, puisque le mode est bien asservi à la position de l'électron, mais celui-ci est immobile. Nous verrons qu'un traitement perturbatif direct du cas $\sigma = 0$ néglige l'auto-cohérence (et donc la non-linéarité). L'approche que nous suivons aux chapitres IV et V de ce mémoire prend en compte a priori cette auto-cohérence et doit permettre de connecter naturellement les deux limites en passant progressivement d'un asservissement du mode par la charge électronique (non-adiabatique) à l'asservissement de la charge par le mode (adiabatique).

II.3. METHODES PERTURBATIVES ET DEVELOPPEMENTS EN SERIE

II.3.1. Perturbations à partir du cas non-adiabatique ($\sigma = 0$)

a) Modèle à deux sites

Nous allons résumer l'essentiel des résultats obtenus par Holstein⁽¹³⁾ concernant les états propres des petits polarons (bandes de polarons) et le

remplacement à haute température du mouvement de bandes par la diffusion activée thermiquement.

Il est plus simple de discuter le résultat à $T = 0$ d'abord sur le modèle à deux sites. L'approche perturbative consiste à se placer dans la base des états polaron, donc à utiliser l'Hamiltonien transformé (2-43) :

$$\tilde{H} = \hbar\omega a^+ a + \tilde{T} - \frac{\epsilon_b}{2} \quad (2-59)$$

où \tilde{T} est le terme de transfert polaronique, mettant en jeu l'émission et l'absorption de phonons. La correction à l'énergie s'obtient en calculant l'élément de matrice de \tilde{T} entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ avec zéro phonon :

$$\text{ph} \langle 0 | \langle 2 | \tilde{T} | 1 \rangle | 0 \rangle_{\text{ph}} = \tilde{\sigma}_0 \quad (2-60)$$

$$\tilde{\sigma}_0 = \sigma \exp\left(-\frac{\epsilon_b}{\hbar\omega}\right) \quad (2-61)$$

$$\Delta E = \pm \tilde{\sigma} \quad (2-62)$$

Le signe \pm dépend de la parité de l'état construit sur les deux sites. Dans la base initiale, on écrira les deux états de plus basse énergie, résonnant et antirésonnant :

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle |\tilde{0}\rangle_{X_0} \pm |2\rangle |\tilde{0}\rangle_{-X_0}] \quad (2-63)$$

Le facteur exponentiel de (2-61) représente le carré du recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles sur les deux sites. Il rappelle le facteur de Debye-Waller connu en diffraction des rayons-X. On remarque que ΔE se découple en deux amplitudes d'effet tunnel associées respectivement à l'électron et à la polarisation.

b) Modèle de chaîne linéaire - Transitions 'diagonales'

Le résultat précédent s'étend aisément à un cristal moléculaire infini. Soit l'Hamiltonien somme de (2-5) et (2-9), et du terme de saut :

$$H = \sum_q \hbar\omega_q (a_q^+ a_q + \frac{1}{2}) - \sum_{i,q} \Lambda_q e^{-iqRi} c_i^+ c_i (a_q + a_{-q}^+) + \sigma \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + c_{i+1}^+ c_i) \quad (2-64)$$

Effectuant sur H_0 , somme des deux premiers termes, la transformation unitaire de petit polaron :

$$\tilde{H}_0 = e^{iL} H_0 e^{-iL} \quad (2-65)$$

$$L = -i \sum_{q,n} \frac{\Lambda_q}{\hbar\omega_q} e^{-iqRi} (a_q - a_{-q}^+) c_i^+ c_i \quad (2-66)$$

il vient :

$$H_0 = \sum_q \hbar\omega_q (a_q^+ a_q + \frac{1}{2}) - \varepsilon'_b \sum_n c_n^+ c_n \quad (2-67)$$

où ε'_b est, cette fois, l'énergie de liaison du petit polaron localisé sur un cristal moléculaire infini et non plus sur un simple modèle à deux sites :

$$\varepsilon'_b = \sum_q \frac{\Lambda_q^2}{\hbar\omega_q} \quad (2-68)$$

La transformation du terme de saut électronique $T' = \sigma \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + c_{i+1}^+ c_i)$ s'effectue de la même façon que pour le modèle à deux sites. On obtient :

$$\tilde{T}' = \sigma \sum_i \{c_i^+ c_{i+1} [\exp \sum_q \frac{\Lambda_q}{\hbar\omega_q} (a_q - a_{-q}^+) (e^{-iqRi} - e^{-iqR_{i+1}}) + h.c]\} \quad (2-69)$$

Prenant de même l'élément de matrice de \tilde{T} entre deux états $i, i+1$ avec zéro phonon dans chaque mode q , il vient :

$$\langle 0_q | \langle i+1 | \tilde{T}' | i \rangle | 0_q \rangle = \tilde{\sigma}' \quad (2-70)$$

$$\text{avec : } \tilde{\sigma}' = \sigma \exp\left[-\sum_q \frac{\lambda^2}{2 M \omega_q^2 N \hbar \omega_q} (1 - \cos q a)\right] \quad (2-71)$$

Dans la base des états polaron, on obtient une bande d'états de Bloch, l'intégrale de transfert effective étant $\tilde{\sigma}'$:

$$|k\rangle = \sum_i e^{ikR_i} |i\rangle \quad (2-72)$$

$$\epsilon_k = 2 \tilde{\sigma}' \cos ka \quad (2-73)$$

où $|i\rangle$ et $|k\rangle$ désignent respectivement un état polaron localisé et délocalisé. (2-72) s'interprète donc comme la superposition cohérente d'états polaron sur les sites i . L'approximation faite ici consiste à associer à l'électron sur le site i une déformation localisée sur le site i (en fait, la dispersion des phonons entraîne un léger étalement de cette distorsion au voisinage du site i , voir l'Appendice A1'). L'électron dans son mouvement emporte avec lui cette déformation (au degré zéro de l'état vibratoire associé). C'est ce que l'on appelle parfois la diffusion cohérente du petit polaron.

On aboutit donc naturellement à une description du petit polaron en termes de quasi-particule. Pour des électrons ou des trous, la masse effective est inversement proportionnelle à $\tilde{\sigma}'$:

$$\frac{m^*}{m} = \frac{\sigma}{\tilde{\sigma}'} = \exp(\epsilon_b' / \hbar \omega) \quad (2-74)$$

Des réductions de mobilité de l'ordre de 10^3 à 10^5 sont donc possibles si le couplage est suffisamment fort. Cependant, la petitesse même de la largeur de bande effective $\tilde{W} = 4\tilde{\sigma}'$ enlève toute valeur à un tel modèle dès que l'incertitude en énergie associée à un processus de diffusion, quelqu'il soit, devient de l'ordre de $\tilde{W}/2$. De plus l'observation d'un transport à basse température uniquement par petits polarons nécessite une très grande pureté d'échantillons et ne semble pas avoir été faite jusqu'à présent.

A température finie, Holstein distingue entre les 'transitions diagonales' de l'opérateur \hat{T} (transitions $|i\rangle|n_q\rangle \leftrightarrow |i\pm 1\rangle|n_q\rangle$) et les transitions 'non diagonales' ($|i\rangle|n_q\rangle \leftrightarrow |i\pm 1\rangle|n_{q'}\rangle$, $n_{q'} \neq n_q$). A basse température, les premières prédominent. Le résultat s'obtient facilement en remarquant que la polarisation associée au mode q est d'ordre $N^{-1/2}$ et que l'on peut donc développer au premier ordre l'exponentielle apparaissant dans (2-69). Il vient :

$$\langle n_q | \langle i+1 | \hat{T} | i \rangle | n_q \rangle = \sigma \exp \left[- \sum_q \frac{\lambda^2}{2 M \omega_q^2 N \hbar \omega_q} (1 - \cos qa) (2n_q + 1) \right] \quad (2-75)$$

On constate une réduction du facteur de recouvrement par rapport à (2-71), par un facteur $(2n_q + 1)$ dans l'argument de l'exponentielle. Ce facteur provient tout simplement de ce que des fonctions d'ondes d'oscillateur harmonique excité présentent des noeuds et que, centrés sur des valeurs différentes, elles se recouvrent d'autant moins que n_q est plus élevé.

A une température T , $\bar{n}_q \approx kT/\hbar\omega_q$ et la largeur de bande décroît en augmentant la température, $\hat{\sigma}(T)/\sigma$ est de l'ordre de $[\hat{\sigma}(0)/\sigma]^{(2kT/\hbar\omega_D+1)}$ où ω_D est la fréquence de Debye. Les transitions non diagonales, mettant en jeu des transitions dites 'verticales' dans le diagramme de la figure 11 entrent en compétition avec les transitions diagonales ou 'horizontales'. Les dernières concernent un processus quantique cohérent, dans lequel l'énergie des deux sites considérés par la transition ne change pas, alors que les premières résultant d'un échange d'énergie avec le réseau (création ou annihilation de phonons). Elles sont à l'origine des transitions par activation thermique.

c) Transitions 'non diagonales' et régime haute température

Les processus multiphonons mis en jeu par les transitions non-diagonales conduisent à une probabilité de transition du polaron du site i au site $i+1$, $W_{i \rightarrow i+1}(T)$ à la température T : les états de bande de polaron perdent leur sens lorsque :

$$\hbar W_{i \rightarrow i+1}(T) \gtrsim 2 \tilde{\nu} \sigma(T) \quad (2-76)$$

On passe au voisinage d'une température caractéristique T_t (de l'ordre de $\hbar W_D/2$ d'après Holstein) d'un régime de bande à un régime diffusif où la cohérence quantique est perdue. Ce phénomène peut être renforcé par la présence d'impuretés.

Dans l'article de 1959⁽¹³⁾, Holstein calcule $W_{i \rightarrow i+1}(T)$ en se limitant aux transitions qui changent le nombre de phonons d'une unité et en utilisant le formalisme des perturbations dépendant du temps. A haute température, le résultat s'écrit :

$$W_{i \rightarrow i+1}(T) = \frac{\sigma^2}{\hbar^2} \left[\frac{\pi}{4kT E_a} \right]^{1/2} e^{-E_a/kT} \quad (2-77)$$

Le terme exponentiel traduit une activation thermique, avec :

$$E_a = \sum_q \frac{\lambda^2}{4M\omega_q} (1 - \cos qa) \quad (2-78)$$

La présence du facteur $(\sigma/\hbar)^2$ dans le préfacteur de la probabilité de saut reflète le calcul de perturbations des amplitudes au premier ordre.

L'expression (2-77) peut être dérivée sans faire appel à un traitement quantique du réseau. Holstein⁽¹³⁾ retrouve ce même résultat en procédant en deux étapes, supposant que l'électron ne peut sauter que si la séparation en énergie sur les deux sites est très faible, c'est-à-dire $X_i \approx X_{i+1}$ (voir V.3.1.).

- La probabilité d'une coïncidence $X_i = X_{i+1}$ est calculée en supposant le réseau en équilibre thermique avec un électron fixé sur le site i (état polaron). Les vibrations sont traitées classiquement, et la probabilité est calculée pour chaque valeur v_r de la vitesse relative de X_i et X_{i+1} au passage à la coïncidence (qui caractérise l'énergie cinétique résiduelle après activation de la coïncidence).

- La probabilité de saut de l'électron est ensuite calculée en perturbation en σ , en fonction de la vitesse relative v_r .

Holstein⁽⁶⁰⁾ a précisé ultérieurement la nature des processus d'échange d'énergie avec le réseau, en étudiant les transitions d'un petit polaron à partir du modèle mixte (§ II.1.2.d) où l'électron est astreint à occuper l'un des deux sites $i, i+1$. Il montre sur la base d'un traitement de type 'taux de réaction' de Eyring comment l'activation thermique l'emporte sur l'effet tunnel cohérent du petit polaron. Cette méthode utilisée généralement pour étudier des réactions chimiques est ici justifiée à partir d'un traitement quantique de perturbations. Elle équivaut à haute température à la méthode de coïncidence exposée ci-dessus. A des températures $kT \lesssim \hbar\omega_0$, elle met en jeu des transitions 'horizontales' à des énergies situées entre le fond des puits polaroniques (comme à $T = 0$) et le sommet de la barrière (comme dans le régime de coïncidences) (Fig. 11).

En bref, ce travail de Holstein établit la connection entre les régimes de basse et haute températures, sous réserve de l'utilisation d'un calcul de perturbations à l'ordre le plus bas en σ . Ce traitement perturbatif revient essentiellement à calculer les fonctions de corrélations (probabilités de transition) en supposant le réseau thermalisé avec un électron fixé sur l'un des sites. La matrice densité qu'utilise Holstein est $\rho_0 = Z_0^{-1} e^{-\beta H_0}$, où H_0 néglige le terme de saut électronique.

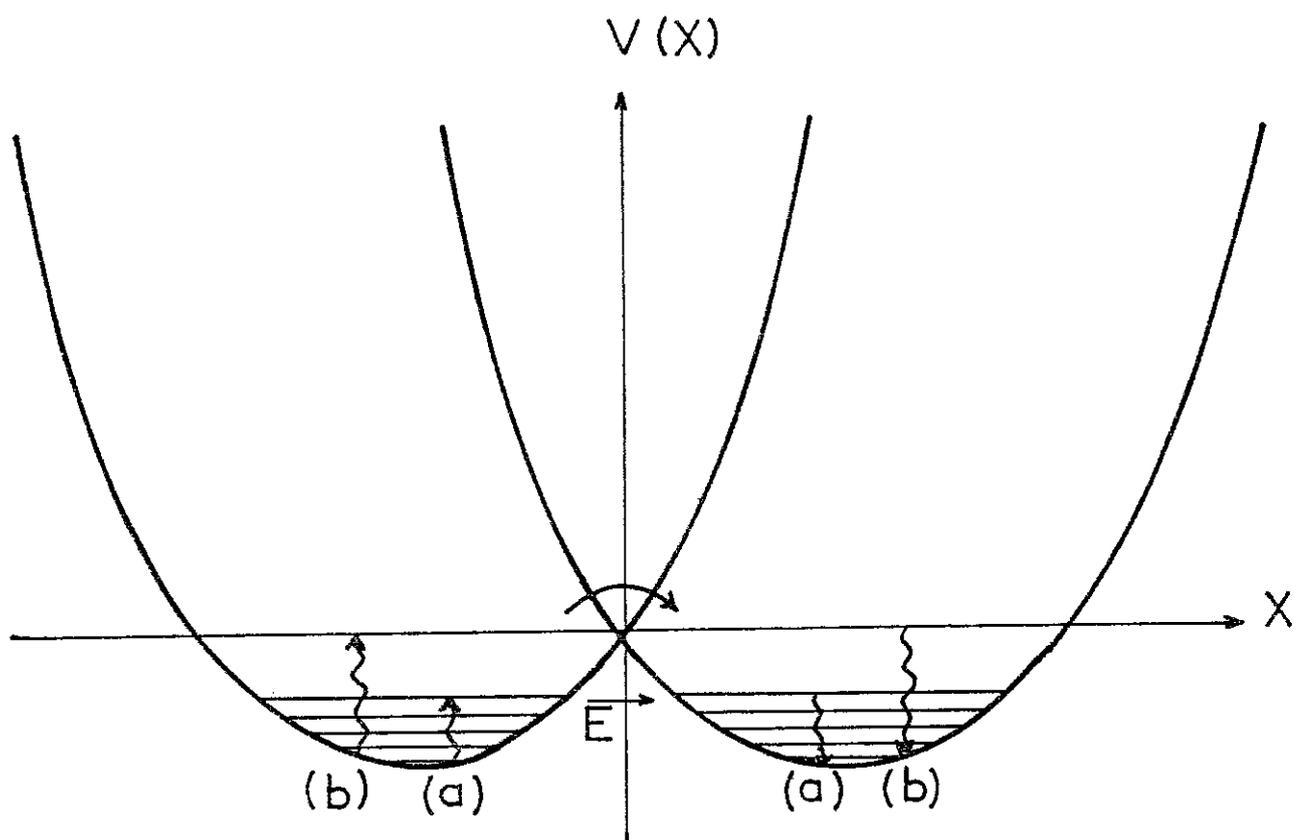


Figure 11

Représentation des deux types de transition du petit polaron

a) Activation à une énergie E , suivie d'effet tunnel à cette même énergie .

b) Activation au sommet de la barrière (coïncidence $X = 0$) et saut de l'électron.

Ce schéma non-adiabatique est sans doute adapté pour des σ suffisamment petits, le problème réside dans la manière d'y apporter des corrections. Nous discuterons de façon critique la méthode de Holstein à la fin de ce chapitre, afin d'esquisser la manière dont les effets d'une adiabaticité partielle doivent être pris en compte de manière auto-cohérente. Retenons cependant de la discussion poussée de Holstein le fait que, pour σ suffisamment petit, les transitions 'horizontales' sous la barrière ne jouent pas de rôle à haute température et que l'on peut alors traiter le réseau classiquement. Plutôt que la condition $kT \gg \hbar\omega_0$, Holstein montre^(13,60) que le traitement semi-classique requiert :

$$kT \gg [E_a(\hbar\omega_0)^2]^{1/3} \quad (2-79)$$

Sur la base de cette théorie perturbative (régime non adiabatique), Emin⁽⁶³⁾ a calculé la mobilité de petits polarons et sa dépendance en le champ électrique ainsi qu'en fréquence. Il obtient des résultats différents pour des phonons optiques (cas qui nous occupe ici) et acoustiques.

d) Calcul perturbatif des propriétés de transport

Un certain nombre d'auteurs soviétiques se sont consacrés à l'étude des propriétés de transport des petits polarons. Lang et Firsov⁽⁷⁹⁾ ont mis en cause l'une des hypothèses de Holstein⁽¹³⁾. Si $\hbar W_p$, $W(\vec{k})$ et $W(\vec{g})$ définissent respectivement la largeur de bande de polaron (à $T = 0$), la probabilité de diffusion pour un polaron de moment $\hbar\vec{k}$ et la probabilité de saut entre deux sites reliés par \vec{g} , Lang et Firsov montrent qu'en général $W(\vec{k}) \gg W(\vec{g})$, alors que Holstein suppose l'égalité de ces deux quantités. $W(\vec{k})$ concerne la perte de cohérence de phase d'un site à l'autre tandis que $W(\vec{g})$ se compare à W_p pour déterminer si le transit du polaron est plutôt cohérent (effet tunnel,

$W(\vec{g}) < W_p$) ou incohérent (activé, $W(\vec{g}) > W_p$). Pour Holstein⁽¹³⁾, le mouvement du polaron est soit un mouvement de bande ($T < \hbar\omega/4$), soit diffusif sans effet tunnel ($T > \hbar\omega/4$). En réalité, on peut être dans une situation intermédiaire, caractérisée par :

$$W(\vec{k}) > W_p > W(\vec{g})$$

dans laquelle l'effet tunnel est important, mais où la cohérence de phase est perdue (à cause des fluctuations thermiques) entre deux transitions par effet tunnel. Le mouvement du polaron s'effectue alors par effet tunnel, séparé par des phases de thermalisation. Dans son article plus récent⁽⁶⁰⁾, Holstein calcule effectivement le taux de transition par une formule de type 'taux de réaction chimique' à la Eyring (donc manifestant une irréversibilité) produit d'une probabilité d'excitation thermique à une énergie E , suivie d'effet tunnel à cette énergie.

Klinger, Lang et Firsov, Schnakenberg et d'autres ont calculé les propriétés de transport des petits polarons à partir de la formule de Kubo (voir⁽⁵³⁾ et les références incluses, notamment dans le chapitre V), et en utilisant des méthodes de perturbation. La littérature russe sur ce sujet est très riche et ne peut être résumée ici en quelques mots.

e) Autres traitements théoriques

Une méthode très puissante a été utilisée par Rivier et Coe⁽⁶⁴⁾ pour calculer les propriétés statiques et dynamiques du modèle à deux sites baptisé 'polaron moléculaire' dans le sens où il est supposé s'appliquer à une seule molécule qui peut basculer entre deux configurations. Ces auteurs partent de l'Hamiltonien (2-43) et utilisent un développement de la fonction de partition en intégrale de chemin, chaque chemin mettant en jeu un nombre pair de transitions polaroniques décrites par le terme \tilde{T} . La fonction de

partition et les fonctions de corrélation du spin effectif sont calculées dans les régimes basse température, et très haute température (pas d'auto-piégeage) pour le système fermé (un seul mode) et pour le système ouvert (bande de phonons). Rivier et Coe calculent de plus la polarisabilité de la molécule (réponse à un champ électrique). Ils signalent le fait que le temps nécessaire pour thermaliser le polaron sur ses deux sites possibles met en jeu un temps de diffusion d'un site à l'autre extrêmement long, et donc qu'à l'échelle d'une expérience le polaron peut n'apparaître qu'en quasi-équilibre thermique, c'est-à-dire en équilibre métastable, dans une configuration ou dans l'autre.

La méthode des fonctions de Green a été utilisée par Prelovsek⁽⁶⁵⁾ dans le cadre de l'approximation R.P.A., en couplage faible et en couplage fort.

Le calcul par Holstein du taux de transition d'un site à l'autre ne répond pas entièrement à la question du mode de diffusion d'un petit polaron à travers un cristal moléculaire. L'expression (2-77) permet de calculer à l'aide de la formule classique d'Einstein le coefficient de diffusion, donc la mobilité des polarons. Ceci suppose que $W_{i \rightarrow i+1}(T)$ est d'une part indépendant de i , et surtout que cette quantité est indépendante des sauts précédents : on suppose que le petit polaron perd la mémoire du saut précédent, ce qui conduit pour la diffusion sur le cristal à un processus de type markovien entièrement déterminé par la donnée de $W_{i \rightarrow i+1}$. Cette hypothèse est raisonnable si le réseau a le temps de relaxer après chaque saut, de manière que toute mémoire de la configuration précédente soit perdue. Emin a examiné dans une série de papiers^(66,67,68) le rôle de telles corrélations dans la diffusion polaronique. Celles-ci n'apparaissent pas si le temps séparant deux sauts successifs est beaucoup plus grand que le temps de relaxation caractérisant la localisation (auto-piégeage) du polaron. Ce der-

nier n'est réduit au simple temps de relaxation du réseau que dans le cas adiabatique où l'électron suit toutes les fluctuations de celui-ci.

Emin montre que dans le modèle de Holstein, le temps de relaxation du réseau dans l'état polaronique est :

$$\tau_{\text{relax}} = (2/\pi\omega_b) (\epsilon_b/kT)^2 \quad (2-80)$$

où ω_b est la largeur de bande de phonons, $\omega_b = \omega_1^2/2\omega_0$. Pour $t < \tau_{\text{relax}}$, après un saut, le polaron a plus de chances de revenir sur le site initial que de sauter sur un autre site. Par contre, pour $t \gg \tau_{\text{relax}}$, on retrouve le taux de transition de Holstein.

Cette discussion permet en fait de préciser la pertinence du modèle 'mixte' (§ II.1.2.d) où, rappelons-le, l'électron résonne entre deux sites voisins. Ce modèle est adapté au cas où la corrélation de deux sauts successifs est négligeable, du moins dans une séquence du type $(i-1) \rightarrow i \rightarrow (i+1)$, car il permet de tenir compte de l'effet de mémoire dans une séquence $(i-1) \rightarrow i \rightarrow (i-1)$. Nous discuterons ce problème plus en détail ultérieurement.

II.3.2. Perturbations à partir du cas adiabatique

Un certain nombre d'auteurs ont pris la solution adiabatique comme point de départ et examinent les transitions non adiabatiques induites entre les états $|\psi_-(X)\rangle$ et $|\psi_+(X)\rangle$ par le terme cinétique du mode de vibration.

L'approximation de Born-Oppenheimer est souvent utilisable dans des systèmes moléculaires, ou dans les transitions sur un défaut profond⁽⁶⁹⁾. On considère en général qu'elle est correcte loin du croisement, mais que les effets non-adiabatiques se font sentir près de celui-ci. Si par exemple, l'électron reste sur le même site après un évènement de coïncidence où le croisement est atteint, cela veut dire que le système décrit par X passe

sur la courbe adiabatique $V_+(X)$ (Fig. 9). Il peut alors osciller dans ce puits de potentiel 'anti-adiabatique' et retomber éventuellement sur la courbe $V_-(X)$ à l'aide d'une nouvelle transition 'non-adiabatique'. Le passage du petit polaron d'un site à l'autre ne peut s'effectuer qu'à la faveur d'un nombre pair de transitions non-adiabatiques. Holstein a pu ainsi calculer semi-classiquement^(13.b) (Appendice III) la probabilité P_t d'une transition non-adiabatique au croisement et décrit ainsi d'une manière simple la connection entre les deux régimes. Ce n'est cependant qu'au voisinage immédiat du point de croisement que la non-adiabaticité est prise en compte. Le principe de cette théorie phénoménologique basée sur un travail de Landau et Zener a été repris du point de vue microscopique par Sumi⁽⁶¹⁾ qui utilise un développement perturbatif en σ de l'amplitude de transition, en approximant la matrice densité du réseau par une distribution semi-classique de type Wigner. Sumi obtient ainsi une expression du préfacteur du taux de transition qui redonne les résultats (2-57) et (2-58) dans les deux cas limites. La théorie requiert une irréversibilité suffisante (dispersion des phonons) de manière à assurer que les événements de traversée de la barrière sont bien séparés dans le temps. Cette question se pose inévitablement dans les problèmes de transition d'un système bistable, on ne peut calculer simplement le taux de transition (méthode de Kramers) que si l'amortissement est suffisant et la barrière assez haute comparée à l'énergie thermique.

Une revue des divers approximations applicables au modèle, du point de vue de la base de fonctions d'onde adaptée comme point de départ, est fournie par l'article de Wagner⁽⁷⁰⁾. Une transformation unitaire y est notamment décrite qui permet de passer dans la base adiabatique. Le problème est que des approximations assez grossières (approximation dite 'Condon') sont nécessaires pour parvenir à une solution analytique.

Un traitement intéressant a été donné par Shaw et Whitfield⁽¹⁵⁷⁾, dans le cadre du modèle de Fröhlich et en perturbations (en $1/\alpha^2$) à partir de la limite adiabatique.

II.3.3. Méthode d'intégrale de chemin

La question centrale de l'effet tunnel d'une particule (défaut) couplée aux phonons a été considérée par J.P. Sethna^(80,81,82) dans une méthode d'intégrale de chemin ('instanton path'). Dans l'effet tunnel d'un défaut, plus ou moins localisé sur chaque site interstitiel, l'une des méthodes consiste à tronquer les niveaux sur un site de manière à ne garder que le fondamental, supposé couplé aux phonons. On aboutit dans ce cas pour le modèle à deux sites à un spin 1/2 couplé aux phonons. La théorie de Holstein, ainsi que nous l'avons vu, conduit à $T = 0$ à renormaliser l'élément de matrice tunnel entre les deux sites, ce qui revient à dire que le défaut reste localisé, ou effectue une transition brutale d'un site à l'autre, accompagné instantanément par la déformation de réseau. Sethna montre en étudiant les chemins d'instantons dans la région interdite de l'espace des phases -défini par la particule et le mode de vibration- que si l'on prend en compte les états excités de la particule sur chaque site, le chemin le plus probable (instanton) met en jeu une variation progressive et non brutale de la coordonnée de la particule. En conséquence, le mode (haute fréquence) peut relaxer et suivre la transition d'une manière adiabatique. La réduction de l'effet tunnel par "l'entraînement" brusque d'un 'nuage' de phonons se trouve ainsi affaiblie, en d'autres termes, la transition par effet tunnel se trouve facilitée par l'exploration par la particule d'états 'intermédiaires' entre les deux sites.

Nous suggérons que si l'on traite correctement (et non plus en perturbations) le cas du modèle à deux niveaux couplé aux phonons, un ré-

sultat similaire émerge ; ainsi que nous le proposons, la transition du petit polaron doit être décrite comme résultant d'un transfert continu de la charge électronique d'un site à l'autre. L'effet tunnel s'en trouve facilité, sans pour autant abandonner le modèle à deux niveaux. Citons encore le traitement par Pirc et Gosar⁽¹⁵⁴⁾, par la méthode des fonctions de Green et la technique des graphes de Feynman.

II.4. METHODES VARIATIONNELLES - PROBLEME DE LA LOCALISATION

Les difficultés rencontrées en-dehors des deux limites que nous avons décrites proviennent de la compétition entre, d'une part le gain d'énergie dû à la déformation du réseau, d'autant plus grand que l'électron est plus localisé et, d'autre part la délocalisation de l'électron qui diminue son énergie cinétique.

Cet antagonisme justifie bien l'emploi de méthodes variationnelles que de nombreux auteurs ne se sont pas fait faute, à juste raison, d'utiliser. Leurs efforts ont été concentrés sur la question de l'existence d'une transition abrupte entre un état auto-piégé et un état quasi-libre en variant les paramètres du problème. Le principe de telles méthodes repose sur l'utilisation d'une base de fonctions d'ondes respectant la symétrie du système (translation pour le cristal moléculaire, inversion pour le modèle à deux sites).

II.4.1. Modèle de distorsion effective

a) La transition électron auto-piégé - électron libre

Toyozawa⁽¹²⁾, le premier, minimise la valeur moyenne de l'Hamiltonien (2-64) sur une fonction d'onde de type Bloch :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ikR_i} |\phi_k(i)\rangle U_k(i) |0\rangle_{ph} \quad (2-81)$$

$$\text{où : } |\phi_k(i)\rangle = \sum_j \alpha_k(j-i) |j\rangle \quad (2-82)$$

est la partie électronique de la fonction d'onde localisée au voisinage du site i , et $U_k(i) |0\rangle_{\text{ph}}$ l'état d'oscillateur déplacé :

$$U_k(i) = \exp \left[- \sum_q \frac{\Lambda_q(k)}{\hbar\omega_q} e^{-iqR_i} (a_q - a_{-q}^+) \right] \quad (2-83)$$

Il suppose $|\phi_k(i)\rangle$ complètement localisé, soit $\alpha_k(j-i) = \delta_{ij}$ et considère les $\Lambda_q(k)$ comme des paramètres variationnels qu'il détermine en minimisant $\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$. La méthode signifie physiquement que l'on associe à l'électron localisé sur un site i , une distorsion effective du réseau inférieure ou égale à celle due à un électron parfaitement localisé ($\sigma = 0$). Toyozawa montre que ce choix conduit à $T = 0$ à une transition brutale en variant la constante d'interaction qui n'est autre que σ/ϵ_b , rapport de l'intégrale de transfert à l'énergie de liaison polaronique 'maximale', c'est-à-dire obtenue à $\sigma = 0$.

Emin⁽⁷²⁾ a étendu cette procédure à des températures finies, dans le but d'examiner l'éventualité d'une transition isolant-métal dans des oxydes de métaux de transition tels que NiO.

L'essentiel de l'argument de Toyozawa et Emin peut être résumé sur le modèle à deux sites (Hamiltonien (2-24)). Choisissons comme fonction variationnelle :

$$|\psi_n(x)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle |\tilde{n}\rangle_{+\xi X_0} - |2\rangle |\tilde{n}\rangle_{-\xi X_0}] \quad (2-84)$$

où, avec les mêmes notations qu'au §II.2.1, les $|\tilde{n}\rangle_{\pm\xi X_0}$ définissent des états d'oscillateur harmonique déplacés de $\pm\xi X_0$, où $0 \leq \xi \leq 1$. La valeur moyenne de H dans cet état se calcule soit directement, soit en passant par l'intermédiaire de la transformation canonique, analogue de (2-35), (2-36) :

$$U(\xi) = \exp \left[- \frac{\Lambda\xi}{\hbar\omega} S_x (a - a^+) \right] \quad (2-85)$$

$$\tilde{H} = \hbar\omega a^+ a - \Lambda(1-\xi) (a + a^+) S_x + \frac{\epsilon_b}{2} \xi^2 - \epsilon_b \xi + \tilde{T}(\xi) \quad (2-86)$$

et les états polaron, dans la nouvelle représentation :

$$|\tilde{\psi}_n^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \pm |2\rangle) |n\rangle$$

Le terme de transfert effectif $\tilde{T}(\xi)$ s'obtient à partir du second terme de (2-43) en remplaçant Λ par $\Lambda\xi$. On calcule alors l'énergie moyenne, fonction de ξ :

$$\langle \tilde{\psi}_0^\pm | \tilde{H} | \tilde{\psi}_0^\pm \rangle = -\frac{\epsilon_b}{2} (2-\xi) \pm \sigma \exp\left[-\frac{\epsilon_b}{\hbar\omega} \xi^2\right] \quad (2-87)$$

Le second terme est l'excès d'énergie élastique du réseau, le troisième l'énergie de couplage et le dernier l'intégrale de transfert effective. Cette dernière est d'autant moins réduite que la distorsion locale est plus petite, tandis que $\xi = 1$ minimise les deux premières contributions. Minimisant (2-87) pour le fondamental $|\tilde{\psi}_0^-\rangle$, il vient :

$$1-\xi = \mu \epsilon \xi e^{-\mu\xi^2}, \quad \epsilon = \frac{\sigma}{\epsilon_b}, \quad \mu = \frac{\epsilon_b}{\hbar\omega} \quad (2-88)$$

Cette équation se résout graphiquement (Fig.12-13). Les points d'interaction de la droite $f(\xi) = 1-\xi$ et de la courbe $g(\xi) = \mu \epsilon \xi e^{-\mu\xi^2}$ sont au nombre de 1 ou 3 suivant les valeurs de ϵ et μ . Fixant la pente à l'origine de $g(\xi)$, $g'(0) = \epsilon\mu = \sigma/\hbar\omega$, on peut tracer la courbe ξ en fonction de ϵ . Deux régimes sont à distinguer : si $\sigma/\hbar\omega$ n'est pas trop petit, on obtient deux points fixes stables séparés par un point instable. Le premier ($\xi \simeq 1$) correspond à la situation d'auto-piégeage, la distorsion est légèrement réduite par l'itinérance ; le second n'est autre que la solution de couplage faible où l'intégrale de transfert effective $\tilde{\sigma}(\xi) = \sigma \exp[-\mu \xi^2]$ est proche de la valeur sans distorsion. Dans le premier cas, c'est le couplage électron-phonon qui l'emporte, dans le second, c'est la délocalisation.

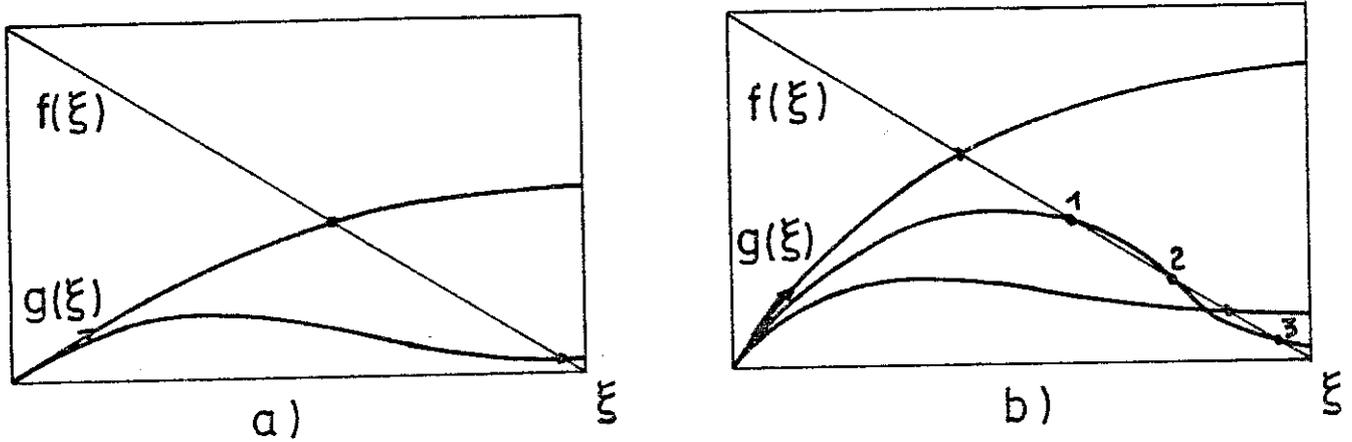


Figure 12

Solution graphique de l'équation (2.88) :

a) $\sigma/k\omega$ petit : un seul régime de fonctionnement suivant la valeur de $\varepsilon = \sigma/\varepsilon_b$

b) $\sigma/k\omega$ grand : un ou trois régimes de fonctionnement.

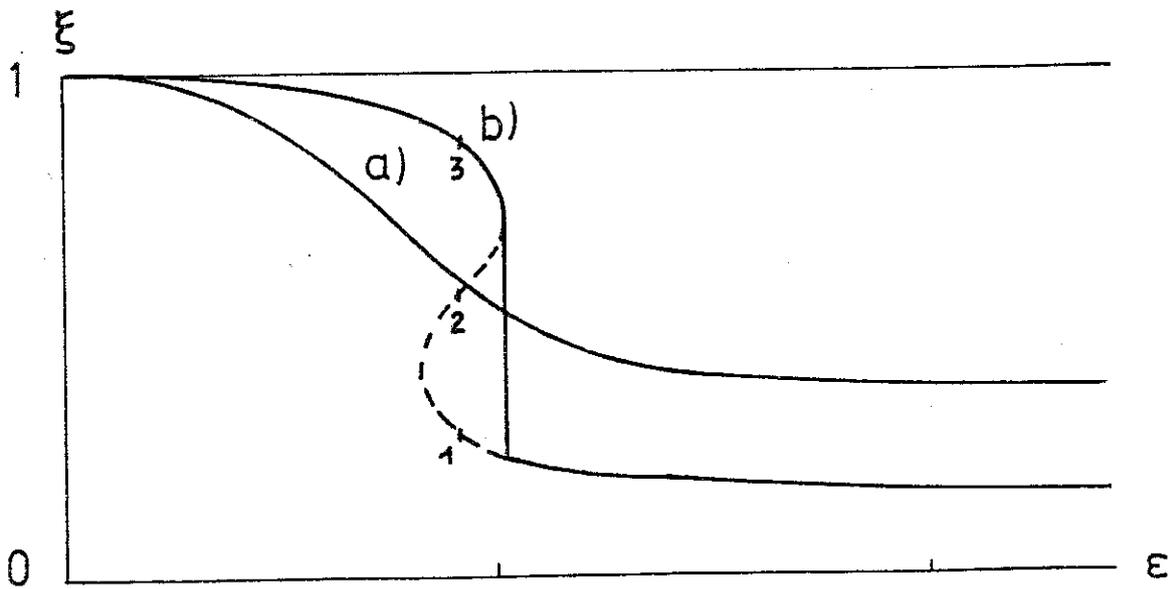


Figure 13

Variation de ξ en fonction de ε pour les cas

a) transition progressive

b) transition brutale.

Dans un autre régime, associé à des valeurs petites de $\sigma/\hbar\omega$, la courbe $\xi(\epsilon)$ ne révèle aucune transition brutale : on passe progressivement du couplage fort au couplage faible.

Pour σ/ϵ_b petit, on peut évaluer en perturbations l'effet de l'itinérance sur la polarisation. L'équation (2-88) montre que $\xi \simeq 1$, lorsque $\sigma \ll \epsilon_b$. Au premier ordre en σ/ϵ_b , on obtient :

$$\xi = 1 - \left(\frac{\tilde{\sigma}_0}{\epsilon_b}\right) \frac{\epsilon_b}{\hbar\omega} \quad (2-89)$$

où $\tilde{\sigma}_0 = \sigma \exp(-\epsilon_b/\hbar\omega)$ est l'intégrale de transfert polaronique avec une distorsion maximale.

La pertinence de ce type de traitement variationnel se pose à plusieurs niveaux. En premier lieu, dans le cas du modèle à deux sites proprement dit, bien que l'effet physique (compétition entre deux mécanismes, localisation par effet polaron et délocalisation par effet tunnel) soit pris en compte dans le calcul précédent, la question de l'existence d'une transition brutale entre état auto-piégé et état quasi-libre reste ouverte. La réponse à cette question dépend apparemment de la base de fonction utilisées dans le calcul variationnel. Shore et Sander⁽⁵⁹⁾ ont montré qu'en associant aux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$, non pas une seule gaussienne, mais la somme de deux gaussiennes centrées sur différentes valeurs de X , la discontinuité disparaît. Ces auteurs ont calculé numériquement l'état fondamental à l'aide d'une troncature du nombre d'états de phonons et trouvent un accord excellent avec l'état variationnel.

Il faut aussi se poser la question de la pertinence même du modèle à deux sites en ce qui concerne la localisation par effet polaron. Shore et Sander étendent directement leur procédure variationnelle et arrivent aux mêmes conclusions. Nous tenterons, au § II.4.3 de discuter plus

généralement 'avec les mains' ce problème difficile de la localisation.

b) Critique du modèle : les effets dynamiques

Le modèle de distorsion effective est critiquable par son aspect statique. Ceci signifie qu'on associe toujours à la présence d'un électron sur un site une déformation donnée du réseau, que l'électron transfère instantanément dans son mouvement. On comprend que d'un point de vue dynamique le fait que la durée de vie de l'électron sur un site soit plus faible empêche le réseau de relaxer totalement, et que la déformation moyenne du réseau, associée à un électron, soit réduite.

Cependant, un effet important a été négligé ici, c'est un effet dynamique de transfert d'impulsion corrélé au saut d'un électron. Nous calculons dans l'Appendice (A.1) la fonction de relaxation d'une molécule après qu'un électron l'ait quittée. La déformation pré-existante disparaît en un temps de l'ordre de $\tau_c = (\Delta\omega)^{-1}$ par des oscillations amorties, en même temps que se crée la même déformation centrée sur le site voisin. Si le temps de piégeage de l'électron est plus grand que τ_c , on peut supposer, avant chaque saut électronique que le réseau a eu le temps de relaxer. Dans le cas contraire, l'électron quittera la molécule avant relaxation complète. La figure 53 montre que, dans ce cas, la polarisation n'est pas statique (relaxée) mais fluctue, d'autant plus violemment que la relaxation a été plus partielle. A la limite où le temps de vie de l'électron est plus petit qu'une période de vibration, le seul effet de l'électron est une forte impulsion donnée à la molécule initiale 1 (dans le sens d'une élongation) et une impulsion opposée donnée à la molécule 2. Il ne reste dans cette limite rien qui corresponde à une distorsion effective associée à la présence d'un électron sur un site, mais au contraire un transfert d'impulsion des molécules, associé au transfert de l'électron.

Weisskopf⁽⁷³⁾ a montré comment un tel mécanisme permettait de donner une image physique très simple de la formation d'une paire de Cooper : l'électron ne polarise pas statiquement le réseau car il n'en a pas le temps, mais il laisse derrière lui un sillage de déformation avec lequel peut interagir un autre électron, venant en sens inverse.

Nous comparons dans l'Appendice (A.2) les transformations unitaires effectuées pour le problème du polaron et la supraconductivité B.C.S. On voit clairement que la transformation polaron couple la densité de charge et la déformation locales, tandis que la transformation B.C.S. associe en plus au courant électronique un transfert d'impulsion entre molécules qui traduit le 'sillage' de déformation.

Dans quelle mesure ces effets dynamiques modifient-ils les conclusions d'un simple modèle de distorsion effective ? La question reste ouverte. Nous tenterons de préciser la nature de ces effets dynamiques dans notre approche semi-classique du problème (chapitres IV et V).

II.4.2. Effets adiabatiques

Nous venons de voir un premier effet d'une largeur de bande finie ($\sigma \neq 0$) sur les états de petit polaron : la réduction de la distorsion que l'électron emmène avec lui, donc diminution de l'auto-piégeage. Cependant, les seules transitions électroniques envisagées sont celles qui s'effectuent avec transfert de cette polarisation partielle. Malgré la différence $\lambda X = \lambda X_0 \xi$ des niveaux électroniques sur les deux sites, une légère délocalisation (d'ordre $\sigma/\lambda X$) de l'électron est à attendre dans l'état polaron. Elle résulte de fluctuations de charge très rapides par lesquelles l'électron s'adapte à la configuration du mode. Dans ce sens, on peut qualifier cet effet d'adiabatique. C'est en fait une tendance à l'adiabaticité car σ est considéré dans cette limite comme trop petit pour suivre instantanément

toutes les fluctuations du mode. Nous verrons au chapitre IV que ces idées qualitatives concernant un régime intermédiaire entre la non-adiabaticité et l'adiabaticité nous fourniront les bases physiques de notre description dynamique du problème.

Eagles⁽⁷⁴⁾ a proposé une théorie dite 'adiabatique' de 'presque petits polarons' qui revient en fait à tenir compte d'un étalement de la fonction d'onde locale du polaron sur les sites voisins, à l'aide d'un calcul variationnel. Il envisage de plus des effets de l'anharmonicité et d'un couplage quadratique (et non plus seulement linéaire), qui peuvent conduire à des modes de vibration localisés.

L'analogie du calcul d'Emin, mais incluant comme paramètre variationnel l'amplitude de la fonction d'onde électronique sur les sites voisins (paramètres $\alpha(j-i)$ de (2-82)) a été menée à bien par Gosar⁽⁵⁷⁾. La symétrie de translation est prise en compte explicitement en travaillant avec des états propres du quasi-moment total K (équation (2-32)). Avec les notations de (2-82), Gosar obtient, en perturbations en σ/ϵ_b , $\alpha(\pm 1) = (\sigma/\epsilon_b)$. Ce procédé améliore considérablement l'approximation de la solution réelle, ainsi qu'on peut le voir en calculant la fluctuation de l'énergie $\sqrt{\langle(H-\langle H \rangle)^2\rangle}$. Gosar montre également que la mobilité des polarons est accrue par le fait que les électrons voient en fait une barrière réduite d'une quantité d'ordre σ^2/ϵ_b . Cet effet est bien intermédiaire entre le cas $\sigma = 0$ (barrière $\epsilon_b/2$) et le cas adiabatique (barrière $\frac{\epsilon_b}{2} + \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b} - \sigma$).

II.4.3. Le problème de la localisation

Du point de vue de l'état fondamental, le calcul numérique de Shore et Sander⁽⁵⁹⁾ donne une réponse négative à la question : le petit polaron se localise-t'il brutalement en augmentant la force du couplage ?

A température finie, un calcul variationnel (champ moyen) (Manka⁽⁷⁵⁾) utilisant l'inégalité de Bogolyubov a montré l'existence d'une transition du premier ordre pour une valeur du couplage donnée, à condition que $\sigma/\hbar\omega$ ne soit pas trop petit (nous avons vu que cette dernière condition était également nécessaire à $T = 0$). Une estimation de bornes supérieure et inférieure à l'énergie libre, à l'aide des inégalités de Tchebycheff-Markov (Stolze et Brandt⁽⁷⁶⁾) montre, au contraire, l'absence de transition du premier ordre dans ce système.

En résumé, il semble qu'il n'existe dans ce modèle à deux sites ni discontinuité à $T = 0$ en fonction du couplage, ni transition du premier ordre avec la température.

Qu'en est-il alors pour le problème d'un électron dans un réseau ? Holstein^(13.a) ramène l'équation de Schroedinger pour le polaron à une équation de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \epsilon_b |\psi(r)|^2 \psi(r) = E\psi(r) \quad (2-90)$$

Cette équation dite 'de Schroedinger, non-linéaire' s'obtient en faisant l'approximation du continuum et l'approximation adiabatique qui conduit à un potentiel $V(r)$ localement proportionnel à la densité électronique. Cette équation possède des solutions exponentiellement localisées si $\epsilon_b > \frac{\hbar^2}{2ma^2}$, a étant la distance intersite. Ce modèle donne lieu à des solutions de type 'soliton' qui ont été proposées comme modes de propagation d'excitons auto-piégés dans certains cristaux (Davydov^(83,84)).

II.5. MODELES DE MOUVEMENT BROWNIEN

Nous réservons à ces modèles une place à part car le modèle de petit polaron à température finie que nous présentons au chapitre V appartient à la même phénoménologie. Ici on considère que l'effet du réseau sur l'électron, via le couplage électron-phonon, se manifeste par un bruit thermique qu'on décrit en général par un processus stochastique (i.e. aléatoire). Un problème se pose, celui de séparer la polarisation du réseau qui 'habille' l'électron, des fluctuations thermiques du réseau.

Sewell⁽⁷⁷⁾ décrit le mouvement d'un petit polaron à travers un réseau, sous l'effet de deux processus : l'effet tunnel (transit cohérent du polaron) et l'activation thermique par les phonons. Le principe du modèle consiste à effectuer la transformation d'oscillateur déplacé qui conduit à la somme de (2-67) et (2-69). Sewell sépare le terme \tilde{T} en deux contributions. La première (moyenne à $T = 0$) décrit l'effet tunnel cohérent. La seconde (fluctuations) est simulée par des forces stochastiques, ce qui conduit à un terme de transfert effectif :

$$\tilde{T}^{\text{eff}} = [\tilde{\sigma} + F(t)] \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + c_{i+1}^+ c_i) \quad (2-91)$$

$F(t)$ est une force stochastique corrélée sur un temps τ_c , de l'ordre de l'inverse d'une période d'oscillation du réseau. Le résultat de Sewell concernant la probabilité de transfert d'un site à l'autre s'écrit :

$$P(t) = \frac{1}{2} [1 - e^{-Wt} \cos \frac{\tilde{\sigma}t}{\hbar}] \quad \text{si } t \gg \tau_c \quad (2-92)$$

où W est le taux de transition par activation thermique. $P(t)$ exhibe donc un comportement oscillant à la fréquence tunnel $\tilde{\sigma}$, amorti sur le temps de saut par activation. Ce résultat revient à une simple superposition des canaux 'tunnel' et 'activation'.

L'idée repose sur une séparation de l'effet du réseau en deux parties : l'une, systématique, est contenue dans la transformation canonique et revient à 'habiller' l'électron d'une déformation statique ; l'autre représente les fluctuations résiduelles (provoquant des transitions 'non diagonales' du polaron). Le procédé utilisé ici appelle cependant plusieurs critiques.

En premier lieu, à température finie, nous savons que l'effet tunnel cohérent (dû aux transitions 'diagonales') diminue très vite avec la température, donc l'oscillation à la fréquence $\tilde{\nu}$ n'a aucun sens à une température de l'ordre de $\hbar\omega_D$. Une amélioration consisterait à prendre comme terme systématique de \hat{T} la moyenne thermique incluant toutes les transitions diagonales. Les deux contributions correspondraient alors précisément aux deux canaux de transit représentés figure 11.

Il est d'autre part difficile de supposer que l'on puisse simuler aussi simplement l'effet d'un terme aussi complexe que \tilde{T} . Les transitions induites par le saut de l'électron entraînent, nous l'avons vu, des effets adiabatiques, un étalement de la fonction d'onde électronique qui, lui-même, modifie la distorsion du réseau. En d'autres termes, le choix de l'électron habillé par une déformation statique comme particule brownienne est une excellente hypothèse, mais sa dynamique interne est beaucoup plus complexe que celle décrite simplement par l'effet tunnel cohérent. L'utilisation de la densité électronique moyenne comme variable brownienne continue (classique) permet d'étudier cette dynamique interne (qui se révèle être non-linéaire). C'est ce que nous ferons au chapitre V. Nous montrerons de plus la complexité (caractère non-linéaire) du couplage de cette particule brownienne avec le bruit externe (réseau).

Un autre modèle stochastique, fondé sur l'approximation adiabatique, a été proposé par Lax et al.⁽⁷¹⁾. Nous comparerons plus loin ce modèle au nôtre, car il repose sur la même approche semi-classique à la différence que le modèle de Lax et al. n'est ni non-linéaire, ni auto-cohérent. Décrivons brièvement son principe. Ces auteurs travaillent avec les équations de Heisenberg pour le spin \vec{S} , tirées de (2-24). Le spin apparaît alors comme placé dans un champ magnétique effectif $\vec{\mathcal{H}} = (\frac{\lambda X}{2}, 0, -\sigma)$, traité classiquement. Le vecteur \vec{S} est considéré comme un vecteur classique (vecteur de Bloch) et l'évolution de l'électron est représentée par un trajet sur la sphère unité (sphère de Bloch). Dans un premier temps, Lax et al. effectuent une rotation du système de coordonnées pour se placer dans la base des états adiabatiques (le nouvel axe Ox' est alors parallèle à $\vec{\mathcal{H}}$). Puis, ils simulent le mode de vibration X(t) par un terme stochastique corrélé sur un temps ω_0^{-1} . Nous verrons qu'il faut en fait extraire de X(t) une partie systématique, source des non-linéarités, et un terme de fluctuations.

Pour terminer cette brève revue des approches de type mouvement brownien au problème d'un petit polaron, il nous faut relier notre problème à celui, plus général, d'une particule brownienne ayant un comportement quantique. Iche et Nozières⁽⁷⁸⁾ ont utilisé une méthode de développement à partir du cas adiabatique (sans recul de la particule, en développant en série la matrice densité du système). A l'ordre zéro en le recul (représentant le mouvement d'ensemble du paquet d'ondes pendant la relaxation du bain), Iche et Nozières obtiennent un potentiel effectif défini quelle que soit la force du couplage. L'ordre suivant concerne les phénomènes de friction, compliqués ici par l'étendue du paquet d'ondes, et qui fournissent la règle d'or de Fermi lorsqu'on suppose a priori le développement convergent (ce qui est le cas pour un bain thermique fait de phonons).

Notre approche semi-classique des chapitres IV et V nous impose

de répondre à deux questions. La première concerne la modélisation d'un électron de liaisons fortes (sur deux sites) en système à deux niveaux ; nous y répondrons au chapitre III (§ 1.1.b.) en montrant la structure très particulière du paquet d'onde associé à l'électron. La seconde question concerne le traitement semi-classique lui-même, quels sont les effets importants lorsqu'on traite le bain comme classique ? Nous discuterons ce problème en détail au chapitre V.

CONCLUSION

Nous voudrions ajouter quelques mots à ce chapitre déjà long. Nous avons tenté, non pas d'énumérer, mais plutôt de classer les divers traitements théoriques des modèles de particule couplée à des phonons. Nous avons certainement omis quelques solutions proposées, mais notre but n'était pas de faire une bibliographie exhaustive. Nous ne prétendons pas non plus résoudre complètement ce modèle sur lequel tant de traitements théoriques ont buté. Nous proposons simplement, et ceci constituera le corps des chapitres IV et V, une approche nouvelle qui, de par son auto-cohérence, échappe a priori au calcul de perturbations, même si un développement par rapport à un petit paramètre est requis pour obtenir une solution analytique. Notre description est essentiellement dynamique et nous permet de dégager correctement les échelles de temps pertinentes du problème. Elle est bien adaptée au traitement haute température (mouvement brownien) mais peut, nous le pensons, être améliorée pour prendre en compte les corrélations dynamiques (quantiques) entre l'électron et le mode. Nous nous attendons dans ce cas à retrouver l'argument de Sethna⁽⁸⁰⁾ sur le caractère 'progressif' de la transition polaronique. Nous espérons ainsi jeter de la lumière sur le problème fondamental : qu'est-ce-qu'un petit polaron, en-dehors de la limite triviale $\sigma = 0$? Quelle est la structure de cet objet, peut-on le considérer à basse

température comme une quasi-particule, possédant des états étendus, ou doit-on le considérer comme une entité localisée ? Et quel est le mécanisme de sa diffusion à haute température ?

CHAPITRE III

EFFETS D'INTERACTION ENTRE ELECTRONS, DUS A
UN FORT COUPLAGE ELECTRON-PHONON



EFFETS D'INTERACTION ENTRE ELECTRONS, DUS A
UN FORT COUPLAGE ELECTRON-PHONON

INTRODUCTION

Tous les modèles théoriques décrits au chapitre II s'adressent à une seule particule (électron) fortement couplée aux phonons d'un cristal. L'image physique simple est celle d'une quasi-particule, le petit polaron, formée de l'électron et de la polarisation associée.

Dans un cristal réel, l'approximation la plus courante (Holstein) conduit à remplacer à basse température la bande d'électrons par une bande de polarons, la largeur de bande étant réduite d'un facteur e^{-S} , $S \approx \epsilon_p / \hbar\omega$ (ϵ_p étant l'énergie de liaison du polaron).

Hormis la validité de cette description en termes de quasi-particules, une question se pose, liée à l'interaction effective entre électrons via le réseau, par échange de phonons. On sait qu'une telle interaction, attractive, est responsable de la supraconductivité. Cet effet collectif résulte d'une instabilité de la mer de Fermi en présence d'un couplage (généralement faible) avec les phonons acoustiques longitudinaux. L'interaction est due au fait qu'un électron, déformant le réseau sur son passage, permet à un autre électron de sentir la même distorsion et d'être ainsi attiré par lui. Cette attraction par échange de phonons peut excéder la répulsion coulombienne.

Cependant, la supraconductivité concerne des échelles d'énergie très faibles, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} eV. En couplage fort, la situation qui nous occupe, et spécialement lorsque l'énergie de couplage (de l'ordre de ϵ_p) peut excéder la largeur de bande (proportionnelle à σ), l'interaction effective peut prendre des valeurs extrêmement fortes et permettre ainsi la formation

de paires de polarons, appelées bipolarons. Ceux-ci ont été observés dans de nombreux composés cristallins de métaux de transition et peuvent exister également dans les verres. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de ces bipolarons. Nous utiliserons essentiellement les descriptions théoriques du petit polaron fondées sur les perturbations, l'hypothèse adiabatique ou les calculs variationnels.

Le principe de Pauli et la nature des orbitales atomiques limitent généralement la condensation des petits polarons à des paires diamagnétiques (de spins opposés). On n'a pas jusqu'à présent encore observé de 'gouttes' de polarons...

Un type particulier d'instabilité est cependant rencontré dans les matériaux unidimensionnels : le couplage électron-phonon peut entraîner la formation d'une onde de densité de charge, due à la structure particulière de la surface de Fermi ('nesting'), qui résulte d'un effet collectif des électrons (modulation de la densité de charge accompagnée d'une déformation périodique du réseau). Dans le cas d'un cristal moléculaire et en couplage fort, l'onde de densité de charge et la formation de petits polarons se rejoignent, ainsi que nous le verrons, sur le terrain de l'approximation adiabatique. Dans le cas d'une bande à moitié pleine, nous montrerons même que l'onde de charge n'est autre qu'un cristal de bipolarons, couplés par échange d'électrons.

Nous comparerons les bipolarons et les paires de Cooper de la supraconductivité et tenterons de décrire très qualitativement comment la transition des uns aux autres s'effectue, en variant le couplage électron-phonon et la largeur de bande.

III.1. COUPLAGE DE DEUX ELECTRONS : FORMATION ET PROPRIETES DES BIPOLARONS

III.1.1. Justification du modèle du cristal moléculaire

Le modèle dit du cristal moléculaire a été décrit en II.1., sans support physique précis. Nous allons le retrouver sur la base d'un cristal réel, simplification de cristaux quasi-unidimensionnels tels qu'on peut les synthétiser à l'heure actuelle.

Considérons une chaîne linéaire formée de molécules diatomiques (Fig. 14). Ce cas est une simplification d'un système d'unités moléculaires dont l'empilement le long d'une direction forme un cristal unidimensionnel. Chaque molécule (a, b) est pourvue d'un degré de liberté interne, par exemple le raccourcissement X de sa distance internucléaire compté à partir d'une position d'équilibre.

a) Description adiabatique d'une seule molécule

On peut, à partir d'états atomiques suffisamment localisés, définir des états de type Wannier $\psi_a^{(m)}$, $\psi_b^{(m)}$ sur chaque atome de la molécule. L'Hamiltonien le plus simple pour décrire ce système se compose d'un Hamiltonien nucléaire, décrit par un oscillateur, supposé harmonique :

$$H_i = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 X^2 \quad (3-1)$$

et d'un Hamiltonien électronique :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_a(\vec{x}) + V_b(\vec{x}) \quad (3-2)$$

où $\vec{p} = -\frac{i}{\hbar} \frac{d}{d\vec{x}}$, V_a et V_b désignent les potentiels d'interaction entre l'électron et les ions a, b. Utilisant les états ψ_a , ψ_b (on ne garde qu'un seul état atomique pour simplifier, par exemple les états 3d ou lorsqu'on

s'intéresse à des métaux de transition) il est possible de ramener (3-2) à un Hamiltonien du type de celui utilisé par Hubbard⁽⁸⁵⁾ pour étudier le magnétisme itinérant :

$$H_{el} = \epsilon_a \sum_s n_{as} + \epsilon_b \sum_s n_{bs} + \rho \sum_s (c_{as}^+ c_{bs} + c_{bs}^+ c_{as}) + U (n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) + V \sum_{ss'} n_{as} n_{bs'} \quad (3-3)$$

Les c_{as} , c_{bs} (c_{as}^+ , c_{bs}^+) désignent les opérateurs de destruction (création) d'un électron de spin s ($= \uparrow, \downarrow$) sur l'atome a, b ; ϵ_a et ϵ_b sont les niveaux atomiques (supposés égaux désormais) ; ρ représente l'intégrale de transfert intramoléculaire, U et V les interactions de Coulomb intra-atomique et interatomique.

Par définition :

$$\rho(X) = \int \psi_a^*(\vec{x}) H_0 \psi_b(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (3-4)$$

Cette quantité augmente si l'on rapproche les deux atomes. On peut utiliser une dépendance en X du type Slater et développer linéairement pour de petites déformations :

$$\rho = \rho_0 e^{\beta X} \approx \rho_0 (1 + \beta X) \quad (3-5)$$

L'énergie $\epsilon_a = \epsilon_b$ dépend également de X , essentiellement par le terme :

$$\int \psi_a^*(\vec{x}) V_b(\vec{x}) \psi_a(\vec{x}) d^3 \vec{x} = \int \psi_b^*(\vec{x}) V_a(\vec{x}) \psi_b(\vec{x}) d^3 \vec{x}$$

interaction de l'électron localisé sur un atome avec l'autre atome.

On prendra :

$$\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_0(X) \quad (3-6)$$

Enfin, on supposera U indépendant de X , mais $V = V(X)$.

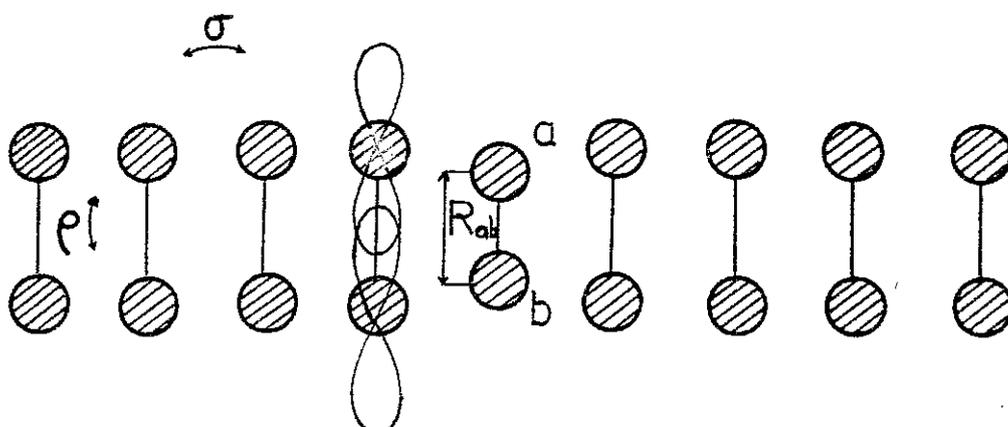


Figure 14

Modèle de cristal moléculaire, chaque molécule diatomique (a,b) présentant une élongation $X = R_{ab}^0 - R_{ab}$. On a représenté un type d'orbitales atomiques très anisotropes, et les intégrales de transfert intramolécule ρ et intermoléculaire σ (avec $\sigma \ll \rho$).

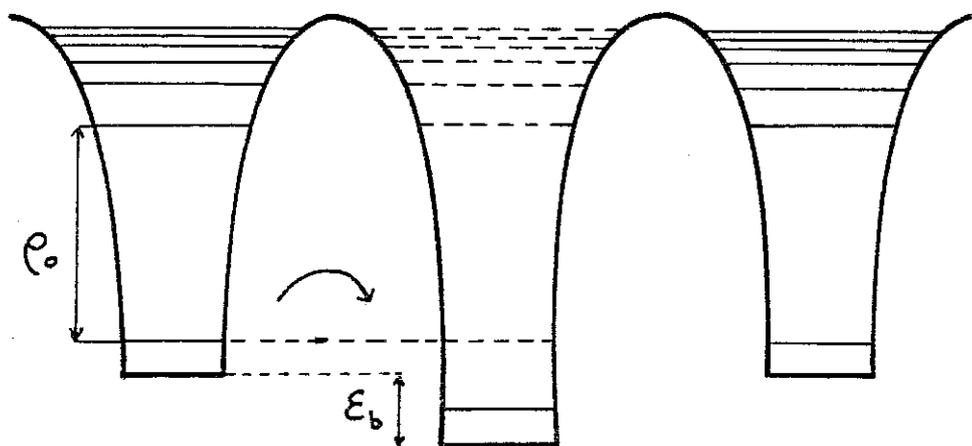


Figure 15

Schéma du potentiel électronique, chaque puits correspondant à une molécule. La troncature qui consiste à ne retenir qu'un niveau par molécule est justifiée si $\sigma \ll 2\rho_0$ et $\epsilon_b \ll 2\rho_0$ et conduit au modèle de cristal moléculaire. Les états représentés en pointillés dans le deuxième puits sont associés aux niveaux non relaxés. Seul le fondamental relaxé est représenté.

Donnons quelques ordres de grandeurs pour des 'molécules' telles que des paires de cations existant dans des métaux de transition tels que Ti_2O_3 , V_2O_3 , Ti_4O_7 : $\hbar\omega \approx 0.05$ eV, $\rho \approx 0.5$ eV, $U \sim 1.5$ eV et $V \sim 0.5$ eV (à cause d'un écrantage important). Du fait que $\hbar\omega \ll \rho$, en général, nous pouvons faire l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) et calculer l'énergie des états électroniques en fonction de X.

Si l'on ne tient pas compte de l'interaction électron-électron, (3-3) s'écrit :

$$H_{el} = \sum_{+,-} \sum_s \varepsilon_{\pm}(X) [|u_{\pm s}\rangle \langle u_{\pm s}|] \quad (3-7)$$

où les états $|u_{\pm s}\rangle = c_{\pm s}^+ |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{as}^+ \pm c_{bs}^+) |0\rangle$ diagonalisent (3-3), avec :

$$\varepsilon_{\pm}(X) = \varepsilon_{0\pm} - \lambda_{\pm}X, \quad \varepsilon_{0\pm} = \varepsilon_0 \pm \rho_0, \quad \lambda_{\pm} = \lambda_0 \mp \rho_0\beta \quad (3-8)$$

Les états $|u_{\pm}\rangle$ ne sont autres que les états orbitaux moléculaires liants (-) et antiliants (+) construits sur ψ_a, ψ_b .

b) Dérivation du modèle

Pour obtenir le modèle du cristal moléculaire, il suffit de définir de manière analogue à (3-4) des intégrales de transfert intermoléculaires σ_{\pm} entre états $|u_{\pm}\rangle$ sur des molécules voisines et d'introduire un couplage élastique entre celles-ci. D'où :

$$H = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 X_i^2 \right) + \frac{1}{2} M \omega_1^2 \sum_i X_i X_{i+1} + \sum_{+,-} \{ (\varepsilon_{\pm} - \lambda_{\pm}X) \sum_s c_{\pm is}^+ c_{\pm is} + \sigma_{\pm} \sum_s c_{\pm is}^+ c_{\pm js} \} \quad (3-9)$$

$\langle ij \rangle$

Il ressort de cette description un modèle de cristal moléculaire à deux bandes associées respectivement aux états moléculaires liants et antiliants.

Le couplage électron-déformation, donné par (3-8) se compose de deux contributions. La première provient de l'interaction d'un électron situé sur un atome (a ou b) avec l'autre atome (b ou a) (modulation des énergies atomiques). La seconde découle de la dépendance en X de l'intégrale de transfert ρ , qui peut être forte dans le cas d'orbitales d à recouvrement exponentiel avec la distance. Ce second terme s'ajoute au premier pour les états liants, mais s'en retranche pour les états antiliants. La déformation locale du réseau stabilise donc les premiers et déstabilise les derniers.

III.1.2. Discussion de la formation d'un bipolaron

a) Etats polarons associés aux divers états électroniques

Diagonalisons dans l'approximation adiabatique l'Hamiltonien moléculaire (3-3) pour un nombre quelconque d'électrons. L'Hamiltonien total s'écrit alors :

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 X^2 + \sum_m E_m(X) |m\rangle \langle m| \quad (3-10)$$

Développant linéairement en X l'énergie de l'état $|m\rangle$, il vient :

$$E_m(X) = E_m^0 + X E'_m \quad (3-11)$$

Un déplacement du centre d'oscillation de $\frac{E'_m}{M\omega^2}$ pour l'état $|m\rangle$ élimine le terme de couplage :

$$\tilde{H} = U H U^\dagger, U = \exp \left[-\frac{i}{\hbar M \omega^2} \left(\sum_m E'_m |m\rangle \langle m| \right) P \right] \quad (3-12)$$

$$\tilde{H} = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 X^2 + \sum_m \left(E_m^0 - \frac{E'_m{}^2}{2M\omega^2} \right) |m\rangle \langle m| \quad (3-13)$$

Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$\tilde{E}_{N,m} = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) + E_m^0 - \frac{E'_m{}^2}{2M\omega^2} \quad (3-14)$$

Nous voyons que la dérivation du modèle de cristal moléculaire repose essentiellement sur l'approximation adiabatique intramoléculaire qui permet de définir des états orbitaux dont l'énergie dépend de la coordonnée X du mode local de vibration moléculaire. Cette hypothèse est parfaitement indépendante de l'approximation adiabatique intermoléculaire, telle que nous l'avons décrite en II.2.2. Elle est justifiée parce que ρ est en général grand devant ω , de sorte que l'électron a le temps de se délocaliser sur la molécule pendant une vibration de celle-ci.

L'intégrale de transfert intermoléculaire σ est en général, pour de tels systèmes, beaucoup plus petite que ρ . Ceci provient de l'anisotropie des orbitales atomiques, principalement dirigées d'un atome a vers un atome b (Fig. 14). Il est d'ailleurs connu que dans de nombreux composés de transition, la structure peut être considérée -du point de vue électronique- comme formée de telles molécules faiblement couplées entre elles. Ce type de description s'est avéré extrêmement fructueux en ce qui concerne les propriétés électroniques et magnétiques de tels matériaux^(86,87,88,89).

Localement, les états $|u_+\rangle$ et $|u_-\rangle$ sont séparés par $2\rho_0$. Nous nous intéresserons à un cristal moléculaire contenant au plus deux électrons par molécule et négligerons dorénavant la bande d'états antiliants formée à partir des états $|u_+\rangle$. Cette hypothèse conduit à ne conserver qu'un seul état par molécule. Elle relève d'un schéma plus général où l'on tronque (ici, à un seul niveau) la multiplicité des états localisés, en l'occurrence les différents états moléculaires s , p , d , etc... Ce schéma de troncature est correct lorsque l'intégrale de transfert entre états localisés -à travers une barrière haute séparant deux puits très profonds- est petite devant la séparation des deux premiers niveaux (ici $2\rho_0$) (voir Fig.15). On peut dans ce cas justifier le modèle à deux sites, à la base de notre étude des chapitres IV, V.

L'effet de raccourcissement de la molécule se comprend comme un effet de liaison chimique, la force E'_m ressentie par les ions dépendant du caractère liant ou antiliant de l'état électronique. On associe ainsi à chaque état $|m\rangle$ un état polaron d'énergie de liaison $E'_m{}^2/2M\omega^2$.

b) Stabilité d'un bipolaron

Considérons deux molécules, portant au total deux électrons (supposés de spins opposés) et comparons les états de plus basse énergie. Nous pouvons les placer chacun sur une molécule différente, dans un état $|u_-\rangle$, formant ainsi deux petits polarons. Nous pouvons aussi les associer sur une seule molécule, dans un état singulet $|S\rangle$ qui est l'état à deux électrons de plus basse énergie. Nous construisons ainsi un bipolaron qui peut occuper l'un ou l'autre des deux sites (Fig.16). Dans ce dernier cas, l'énergie électronique se calcule en diagonalisant (3-3) :

$$E_{|S\rangle}(X) = 2\varepsilon_0(X) + \left\{ \frac{U+V(X)}{2} - \left[\left(\frac{U-V(X)}{2} \right)^2 + 4\rho^2(X) \right]^{1/2} \right\} \quad (3-15)$$

où, en développant linéairement, $V = V_0 + XV'$, $\rho = \rho_0 + X\rho'$; $\varepsilon_0(X) = \varepsilon_0 - \lambda_0 X$:

$$E_{|S\rangle}(X) = 2\varepsilon_0 + V_0 - J_0 + E'_{|S\rangle} X \quad (3-16)$$

V_0 est l'énergie coulombienne intramoléculaire et J_0 l'énergie d'échange stabilisant l'état singulet $|S\rangle$ ($J_0 = -4\rho_0^2/(U-V)$ si $\rho_0 \ll U-V$). L'énergie de l'état bipolaron, donnée par (3-14), s'écrit donc :

$$\mathcal{E}_{\text{bip}} = 2\varepsilon_0 + V_0 - J_0 - \frac{E'_{|S\rangle}{}^2}{2M\omega^2} \quad (3-17)$$

tandis que l'énergie de deux polarons s'écrit :

$$2\mathcal{E}_{\text{pol}} = 2\left(\varepsilon_0 - \rho_0 - \frac{\lambda_-^2}{2M\omega^2}\right) \quad (3-18)$$

Si l'on néglige les interactions U,V, l'état $|S\rangle$ s'identifie au produit $|u_{-\uparrow}\rangle |u_{-\downarrow}\rangle$, l'énergie d'échange vaut $-2\rho_0$ et $E'_{|S\rangle} = 2\lambda_-$, d'où :

$$\mathcal{E}_{\text{bip}} = 2(\epsilon_0 - \rho_0) - \frac{2\lambda_-^2}{M\omega^2} \quad (3-19)$$

L'état bipolaronique est donc plus bas en énergie de $\frac{\lambda_-^2}{M\omega^2}$ par rapport à l'état à deux polarons. Physiquement, chaque électron interagit avec le puits de potentiel créé par l'autre et se trouve ainsi piégé par la même déformation, laquelle est en conséquence deux fois plus forte. On vérifie facilement (pour des électrons sans interaction) que la distorsion est linéaire en le nombre d'électrons n tandis que l'énergie de liaison varie en n^2 , ce qui traduit un terme d'interaction effective entre les électrons.

Si l'on tient compte de l'interaction électron-électron, deux effets apparaissent : en premier lieu, l'énergie $E'_{|S\rangle}^0$ (pour $X = 0$) devient supérieure à $2 E'_{|u_{-\downarrow}\rangle}^0$ d'une interaction effective U^{eff} . En second lieu, l'état singulet devient moins liant ($E'_{|S\rangle}$ dans (3-16) devient inférieur à $2 E'_{|u_{-\downarrow}\rangle} = 2(\lambda + \rho_0\beta)$) et la polarisation de la molécule diminue. Il est intéressant de considérer également la limite $U = \infty$, où le bipolaron ne peut être stabilisé que par la modulation $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_0(X)$ des énergies atomiques (qui doit compenser la répulsion coulombienne V et l'énergie de résonance $-2\rho_0$, perdue lors de l'appariement des électrons). On peut donc discuter de la manière suivante la stabilité d'un bipolaron lorsque l'intégrale de transfert intermoléculaire est quasi-nulle (cas considéré ci-dessus) : suivant que l'interaction effective via la distorsion moléculaire l'emporte ou non sur la répulsion coulombienne intra-moléculaire, les bipolarons pourront se former. A $\sigma = 0$, le système d'électrons se condense en bipolarons. Notons la brisure de symétrie qui apparaît dans le cas de deux molécules (Fig. 17).

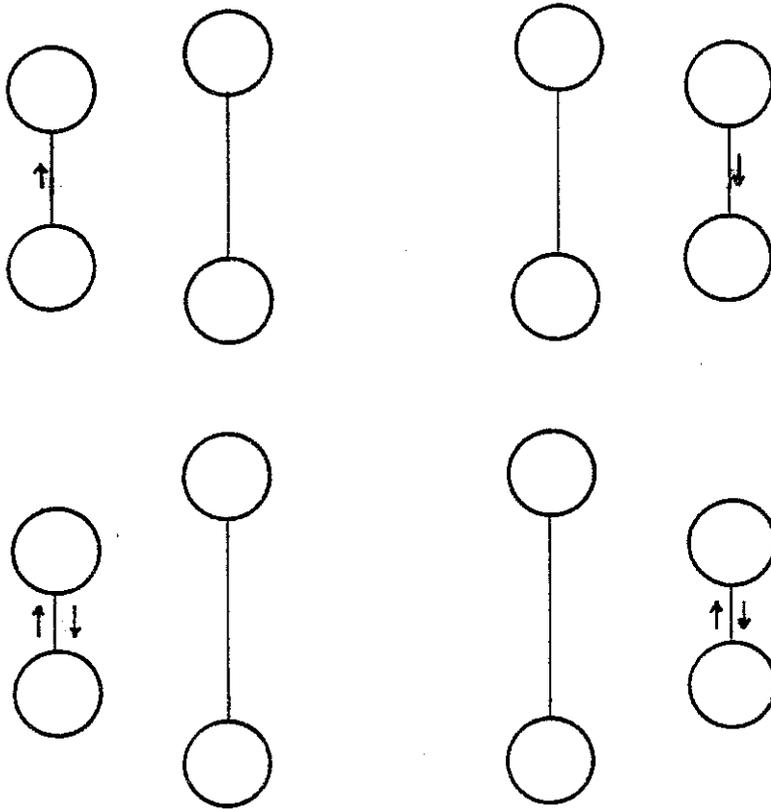


Figure 16

Etats polaron et bipolaron (localisés). La distorsion est plus forte pour deux électrons que pour un seul.

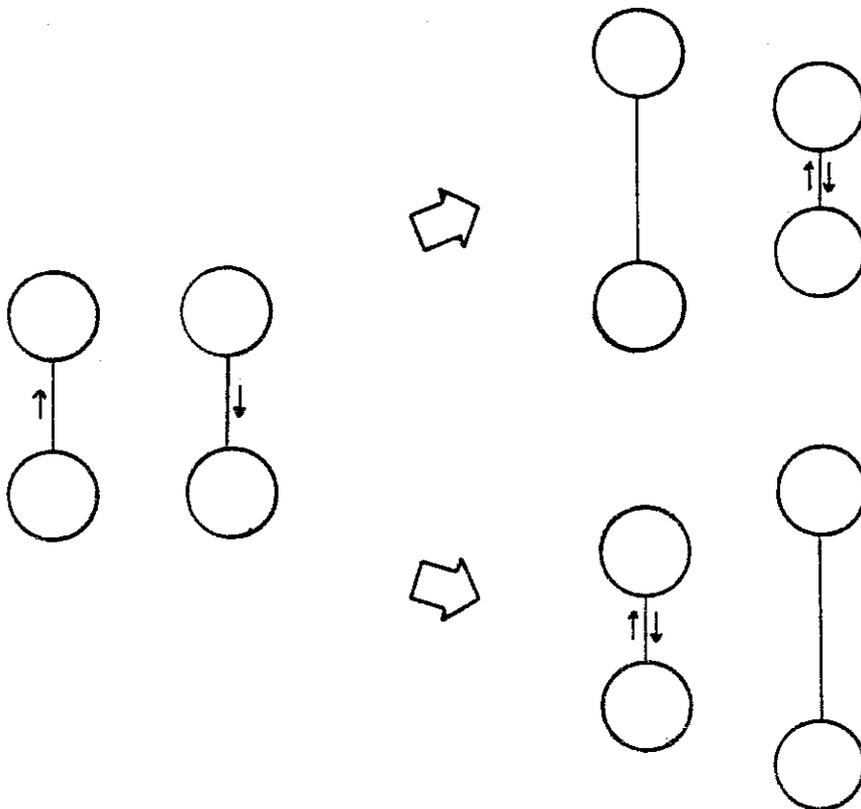


Figure 17

Brisure de symétrie lors de la formation d'un bipolaron

c) Observation expérimentale des bipolarons

Les bipolarons ont été observés dans de nombreux composés de métaux de transition dans lesquels les électrons 3d sont suffisamment localisés. De plus, dans ces composés, l'interaction coulombienne entre électrons sur des sites cationiques est suffisamment écrantée par l'environnement des anions O^{2-} .

Le cas le plus frappant est celui de Ti_4O_7 ^(29,90,91,92,93). Dans ce composé, à basse température, les bipolarons sont bloqués sur les sites d'un sous-réseau formé de 'molécules' $Ti^{3+} - Ti^{3+}$, tandis que l'autre sous-réseau est formé de paires $Ti^{4+} - Ti^{4+}$ ne comportant pas d'électrons 3d. La phase est isolante, et le réseau montre une brisure de symétrie de translation caractéristique d'une instabilité cristallographique. Au-dessus d'une température de transition $T_1 = 130$ K, la symétrie du cristal est restaurée mais les bipolarons, mobiles cette fois, subsistent dans une phase semiconductrice. Cette phase laisse place à une température $T_2 = 150$ K à une phase métallique où les bipolarons se sont scindés en électrons libres. Les mesures magnétiques et électriques donnent pour l'énergie de liaison d'un bipolaron une quantité de l'ordre de 0.15 à 0.2 eV (Fig. 18).

Citons également l'explication donnée par Chakraverty, Sienko et Bonnerot⁽⁹⁴⁾ de la chaleur spécifique linéaire en T et du caractère diamagnétique de la phase basse température des bronzes de Vanadium par la formation et l'effet tunnel de bipolarons.

Les bipolarons ont été récemment mis en évidence directement (RMN, RPE) dans le conducteur quasi-unidimensionnel $\beta-Na_{0.33}V_2O_5$ ⁽⁹⁵⁾, et par absorption optique et ESR dans le bronze de tungstène sous-stoechiométrique WO_{3-x} ⁽⁹⁶⁾. La formation de bipolarons a été aussi proposée par Anderson⁽⁹⁷⁾, Street et Mott⁽⁹⁸⁾ dans un tout autre contexte, celui des semiconducteurs

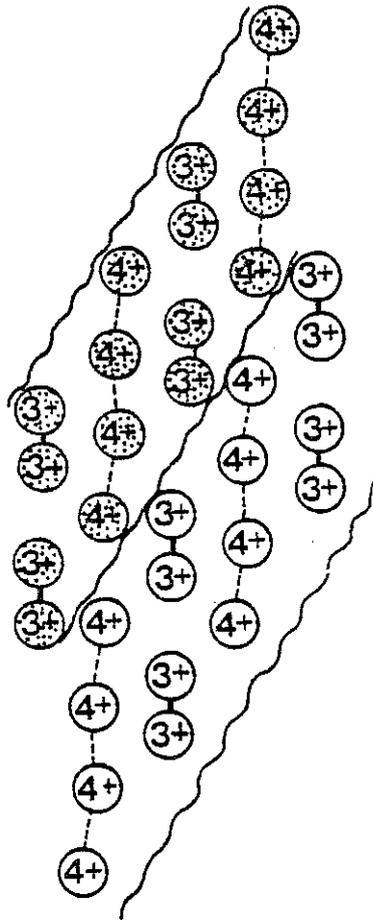


Figure 18

Structure de Ti_4O_7 (phase basse température) montrant l'alternance de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ (bipolarons) et $Ti^{4+} - Ti^{4+}$.

$$\begin{aligned}
 | +1 \rangle & \text{-----} | S_1 \rangle = c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ | 0 \rangle \\
 | 0 \rangle & \text{-----} | S_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ - c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+) | 0 \rangle \\
 | -1 \rangle & \text{-----} | S_3 \rangle = c_{2\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ | 0 \rangle
 \end{aligned}$$

Figure 19

Représentation des trois états singulets (deux sites moléculaires) par un spin 1.

amorphes. Les propriétés observées dans ces verres sont cohérentes avec un modèle de type Hubbard, avec une énergie de corrélation négative ($U < 0$) due à une forte distorsion locale du réseau. Dans les semiconducteurs amorphes, particulièrement les verres de chalcogénures tels que As_2S_3 , les modèles ordinaires faisant appel à des défauts localisés dans le gap (liaisons pendantes, etc...) se heurtent souvent à de sérieux écueils : absence de paramagnétisme de type Curie, chaleur spécifique linéaire en T à très basse température, pas de signal ESR, alors que d'importantes concentrations d'états localisés sont mises en évidence par d'autres méthodes (photoluminescence, photoconductivité). Anderson a proposé qu'un effet polaron stabilise des paires diamagnétiques localisées d'électrons et explique ainsi les contradictions observées. Street et Mott précisent les conséquences physiques d'un modèle de défauts localisés comportant non pas un, mais deux électrons. L'effet bipolaron existe également dans d'autres systèmes, plus 'exotiques'. Citons pour exemple l'appariement d'électrons solvatés dans les solutions d'ammoniac⁽¹⁵⁸⁾.

III.1.3. Dynamique d'un bipolaron

Nous allons, dans ce paragraphe, décrire l'effet tunnel d'un bipolaron entre deux sites d'un cristal moléculaire. La question qui vient à l'esprit est la suivante : les deux électrons sautent-ils ensemble ou l'un après l'autre ? Nous n'entreprendrons pas ici une étude dynamique du type de celle que nous effectuons aux chapitres suivants pour un seul électron, mais nous nous limiterons à la discussion et l'exploitation des deux limites connues : non-adiabatique et adiabatique.

Considérons donc notre système de deux molécules, avec cette fois deux électrons de spins opposés, que nous supposerons pour simplifier posséder une répulsion effective V' lorsqu'ils sont tous deux sur le même site. L'hamiltonien s'écrit, avec les notations de (2-21) :

$$H = \hbar\omega a^\dagger a - \Lambda(a+a^\dagger) (n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow} - n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow}) + V(n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}) + \sigma(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}) \quad (3-20)$$

a) Isomorphisme avec un spin 1 couplé à un champ magnétique

Nous allons montrer que, de même que l'électron du modèle à deux sites peut être représenté par un spin 1/2, la paire d'électrons singulette peut être décrite à l'aide d'un spin $S = 1$.

On a affaire en effet à un espace à trois états singulets, $|S_1\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$, $|S_3\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ étant les états de paire localisée sur le même site, et $|S_2\rangle = (1/\sqrt{2}) (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle$ l'état avec un électron par molécule (Fig. 19).

Définissons les opérateurs de spin 1 par :

$$\begin{aligned} S_z &= \frac{1}{2} [n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow} - n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow}] \\ S_+ &= c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \\ S_- &= c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \end{aligned} \quad (3-21)$$

On vérifie aisément que les éléments de matrice de S_z , S_+ , S_- entre les états $|S_1\rangle$, $|S_2\rangle$, $|S_3\rangle$ sont ceux des opérateurs de spin 1 entre les états $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ du spin $S = 1$ (Fig. 19). En particulier :

$$\begin{aligned} S_z |S_1\rangle &= |S_1\rangle ; S_z |S_2\rangle = 0 ; S_z |S_3\rangle = -|S_3\rangle \\ S_+ |S_3\rangle &= \sqrt{2} |S_2\rangle ; S_+ |S_2\rangle = \sqrt{2} |S_1\rangle \\ S_- |S_1\rangle &= \sqrt{2} |S_2\rangle ; S_- |S_2\rangle = \sqrt{2} |S_3\rangle \end{aligned} \quad (3-22)$$

On peut aussi, ce qui équivaut à (3-22), vérifier que S_z , S_+ définis par (3-20) satisfont bien aux relations de commutation :

$$[S_+, S_-] = 2 S_z ; [S_z, S_+] = S_+ ; [S_z, S_-] = - S_- \quad (3-23)$$

L'Hamiltonien à deux électrons (3-20) peut alors s'écrire :

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \lambda X S_z + \sigma S_x + V' S_z^2 \quad (3-24)$$

Mis à part le terme en S_z^2 , et en effectuant une rotation autour de l'axe Oy, cet Hamiltonien est similaire à (2-25) hormis le fait que l'on a affaire à un spin 1. Nous reconsidérerons cette analogie dans le chapitre IV, à propos du traitement semi-classique.

b) Cas non-adiabatique

A $\sigma = 0$, la transformation unitaire U découple le mode et les électrons :

$$U = \exp[- i \frac{\Lambda}{\hbar\omega} (a-a^+) (n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow} - n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow})] \quad (3-25)$$

d'où l'Hamiltonien transformé $\tilde{H} = U H U^+$:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = \hbar\omega a^+ a + (V' - 2\varepsilon_b) (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}) + \sigma \{ (c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow}) \\ \exp[- \frac{2\Lambda}{\hbar\omega} (a-a^+)] + (c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) \exp[\frac{2\Lambda}{\hbar\omega} (a-a^+)] \} \end{aligned} \quad (3-26)$$

On a schématisé sur la figure 20 les trois courbes de potentiel pour les quatre états électroniques, états propres de \tilde{H} à $\sigma = 0$:

$$\begin{aligned} |S_1\rangle &= c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ |0\rangle : \text{courbe } V_1(X) \\ |S_3\rangle &= c_{2\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle : \text{courbe } V_3(X) \\ |S_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ - c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+) |0\rangle : \text{courbe } V_2(X) \\ |T\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ + c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+) |0\rangle : \text{courbe } V_2(X) \end{aligned}$$

$|S_1\rangle$, $|S_3\rangle$ sont des singulets bipolaroniques, $|S_2\rangle$ est singulet polaronique ; la charge y est répartie, la polarisation moyenne est nulle, de même que pour

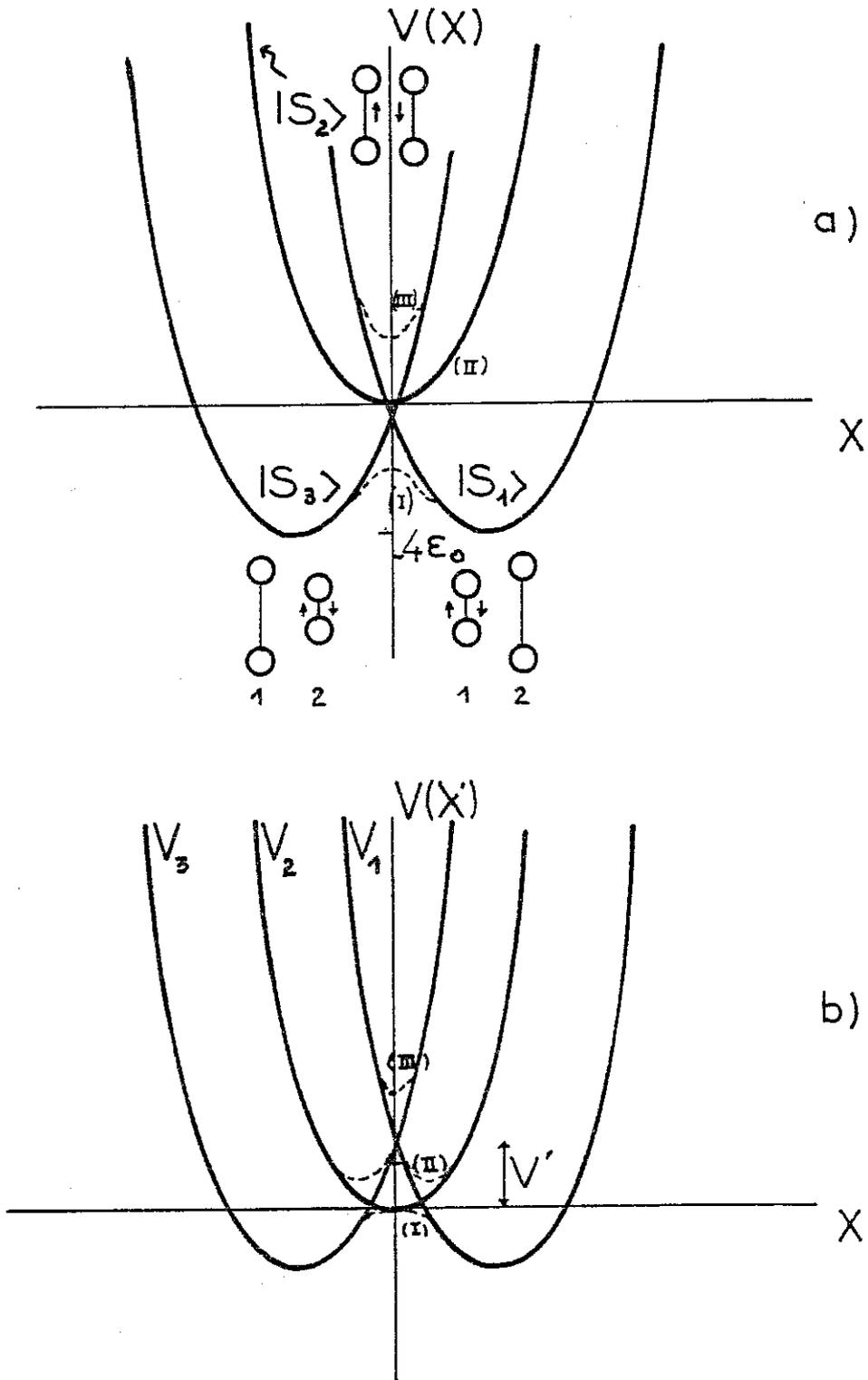


Figure 20

Courbes de potentiel $V_1(X)$, $V_2(X)$, $V_3(X)$ associées aux états bipolaroniques $|S_1\rangle$, $|S_3\rangle$ et formés de deux polarons $|S_2\rangle$

a) en l'absence d'interactions

b) avec une répulsion coulombienne intermoléculaire V'

Les corrections adiabatiques (anticroisements) sont indiquées en pointillés, elles conduisent aux courbes $V_I(X)$, $V_{II}(X)$, $V_{III}(X)$.

l'état triplet $|T\rangle$.

Moyennant sur l'état à zéro phonon le terme de transfert dans (3-26), on obtient l'Hamiltonien de polaron, avec interaction attractive si $V < 2 \varepsilon_b$, répulsive sinon, et intégrale de transfert effective

$$\tilde{\sigma} = \sigma \exp(-\varepsilon_b/\hbar\omega) :$$

$$\langle \tilde{H} \rangle_0 = (V - 2 \varepsilon_b) (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}) + \tilde{\sigma} \sum_S (c_{1s}^+ c_{2s} + c_{2s}^+ c_{1s}) \quad (3-27)$$

Si $\tilde{\sigma} \ll 2 \varepsilon_b - V$, ce qui est généralement le cas, l'état à deux polarons a une durée de vie extrêmement courte. En perturbation au second ordre, on obtient le dédoublement par effet tunnel entre les états :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|S_1\rangle \pm |S_3\rangle) + 0 \left(\frac{\tilde{\sigma}}{2\varepsilon_b - V} \right) |S_2\rangle,$$

soit : $\Delta E_{\text{bip}} = 2 T_{\text{bip}}$, avec :

$$T_{\text{bip}} = \frac{4 \tilde{\sigma}^2}{2\varepsilon_b - V} \quad (3-28)$$

Ici, le saut du bipolaron résulte d'une brisure momentanée en un état virtuel formé de deux polarons. Ce type d'effet tunnel à deux électrons a une conséquence extrêmement importante en ce qui concerne les propriétés thermiques à basse température : le spectre des excitations à un électron présente un gap (égal à l'énergie de liaison d'un bipolaron), tandis que le spectre des excitations à deux électrons n'en a pas. Il en résulte^(97,99) à très basse température une contribution linéaire en T à la chaleur spécifique et une conductivité thermique en T^2 . Cependant, Phillips⁽¹⁰⁰⁾ conteste que l'effet tunnel des bipolarons puisse notablement contribuer à la chaleur spécifique à cause des temps de relaxation très longs qu'implique la valeur extrêmement faible du terme de transfert. Le processus de saut décrit par Phillips met en jeu le couplage aux phonons acoustiques et localise le bipolaron sur des temps

supérieurs à 1 s ! Par contre, l'effet tunnel que nous venons de décrire conduit à une bande de bipolarons, de largeur de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ eV si l'on prend $\tilde{\sigma} \sim 10^{-5}$ eV et $2 \varepsilon_b - V \approx 0.2$ eV, d'où un temps de localisation du bipolaron de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}$ s. Il va cependant de soi qu'en présence d'un désordre quelconque, aussi faible soit-il, la délocalisation des bipolarons n'a plus aucun sens et qu'on doit parler d'effet tunnel entre états localisés.

c) Cas adiabatique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on diagonalisera à X fixé la matrice 3-3 des états électroniques $|S_1\rangle$, $|S_3\rangle$, $|S_2\rangle$, connectés par un terme $\sigma \sqrt{Z}$ et d'énergies respectives à l'ordre zéro en σ , $-\lambda X + V'$, 0 , $\lambda X + V'$:

$$H_{el}(X) = \begin{bmatrix} -\lambda X + V' & \sigma \sqrt{Z} & 0 \\ \sigma \sqrt{Z} & 0 & \sigma \sqrt{Z} \\ 0 & \sigma \sqrt{Z} & \lambda X + V' \end{bmatrix} \quad (3-29)$$

Ceci donne naissance à trois états électroniques dépendants de X :

$|\psi_I(X)\rangle$, $|\psi_{II}(X)\rangle$, $|\psi_{III}(X)\rangle$ et trois courbes de potentiel $V_I(X)$, $V_{II}(X)$, $V_{III}(X)$ (Fig. 20). Dans l'état fondamental $|\psi_{\pm}(X)\rangle$, la fonction d'onde présente les caractéristiques suivantes. Au voisinage des minima latéraux du potentiel $V_I(X)$, la fonction d'onde est celle d'un bipolaron 'adiabatique' c'est-à-dire qu'elle contient une faible composante de l'état $|S_2\rangle$ (un électron sur chaque site). Au voisinage du minimum central, la fonction d'onde décrit deux polarons simples (les polarisations du mode X se compensent, seule subsiste la polarisation du mode symétrique $x = X_1 + X_2$, identique pour les quatre états électroniques) légèrement mélangés aux états $|S_1\rangle$, $|S_2\rangle$.

Il faut noter que de tels états adiabatiques, polaroniques ou bipolaroniques s'obtiennent (pour σ petit) à partir des états polaron ou bipolarons non adiabatiques ($\sigma = 0$) par des excitations à un électron de type Franck-Condon, c'est-à-dire sans relaxation du mode X. Par exemple, $|\psi_I (X=2 X_0)\rangle$ (bipolaron adiabatique localisé au site 1) s'écrit :

$$|\psi_I (X=2 X_0)\rangle \approx \phi_0 (X=2 X_0) [c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ |0\rangle + 0 \left(\frac{2\sigma}{2\varepsilon_b - V}\right) (c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ - c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+) |0\rangle] \quad (3-30)$$

La fonction d'onde vibrationnelle $\phi_0 (X=2 X_0)$ (oscillateur déplacé) est ici la même pour les deux composantes de $|\psi_I\rangle$.

Par contre, l'état résonnant bipolaronique obtenu dans l'approximation non adiabatique (§ b) s'écrit :

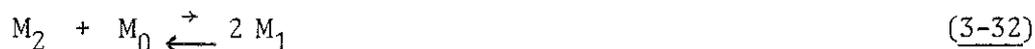
$$|\psi^{\text{bip}}\rangle \approx \phi_0 (X=2 X_0) c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ |0\rangle - \phi_0 (X+2 X_0) c_{2\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle + 0 \left(\frac{2\sigma}{2\varepsilon_b - V}\right) \phi_0 (X) [c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ - c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+] |0\rangle \quad (3-31)$$

Cette fois les états bipolaroniques localisés sont mélangés avec des excitations à deux polarons, c'est-à-dire que la fonction d'onde vibrationnelle dans le dernier terme est modifiée pour prendre en compte la relaxation de l'oscillateur.

En résumé, le bipolaron 'adiabatique' est habillé d'un 'nuage' d'excitations électroniques, tandis que le bipolaron non adiabatique est habillé d'excitations polaroniques. Et un facteur $\sigma/\sigma \approx 10^3 - 10^5$ sépare les deux amplitudes de perturbations de la fonction d'onde!

En ce qui concerne la diffusion des bipolarons par activation thermique, les courbes de potentiel du mode X montrent qu'elle s'effectue par l'intermédiaire d'une scission du bipolaron en deux polarons. Cet état est métastable et ceux-ci se recombinaient très vite en un bipolaron, sauf si V' est de l'ordre de $2 \epsilon_b$, auquel cas l'état à deux polarons peut avoir une durée de vie comparable à celle d'un bipolaron. Le modèle à deux sites n'a plus tellement de sens dans ce cas car la diffusion sera dominée par les processus à un électron, avec des recombinaisons en bipolarons de temps en temps.

Qualitativement, on peut décrire la recombinaison de deux polarons par une 'réaction' du type :



où M_n désigne une molécule portant n électrons. A haute température, un équilibre thermodynamique s'instaure entre les trois espèces, et l'on s'attend à ce que les densités de bipolarons $N_{bip} = N_2$, de polarons $N_{pol} = N_1$ et de molécules 'vides' N_0 satisfassent à :

$$\frac{N_{bip} \cdot N_0}{(N_{pol})^2} \approx \exp\left(\frac{2\epsilon_b - V}{kT}\right) \quad (3-33)$$

On peut remarquer que nous n'avons pas tenu compte d'une répulsion coulombienne intermoléculaire V_{12} entre deux électrons. Un tel terme favoriserait la formation des bipolarons et revient en fait à corriger V' (répulsion intramoléculaire) par $V' - V_{12}$.

III.1.4. Condensation en bipolarons d'un système d'électrons

Ce paragraphe est consacré à l'étude d'une phase de bipolarons obtenue dans la limite $\sigma \approx 0$, lorsque les conditions de formation d'un bipo-

laron (II.1.2) sont satisfaites.

a) Equivalence avec le modèle de Hubbard $U < 0$

Considérons l'Hamiltonien du modèle de cristal moléculaire, auquel nous adjoignons un terme de répulsion intramoléculaire :

$$H = \sum_q \hbar\omega_q a_q^+ a_q - \sum_{i,s,q} \Lambda_q e^{-iqR_i} c_{is}^+ c_{is} (a_q + a_{-q}^+) + \sigma \sum_{is} (c_{is}^+ c_{i+1,s} + c_{i+1,s}^+ c_{is}) + V \sum n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \quad (3-34)$$

Effectuons une transformation unitaire calquée sur (3-25) :

$$U = \exp \left[-i \sum_{qis} \frac{\Lambda_q}{\hbar\omega_q} e^{-iqR_i} (a_q - a_{-q}^+) c_{is}^+ c_{is} \right] \quad (3-35)$$

D'où le nouvel Hamiltonien :

$$\tilde{H} = \sum_q \hbar\omega_q a_q^+ a_q - \varepsilon'_b \sum_{is} c_{is}^+ c_{is} + (V - 2\varepsilon'_b) \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \tilde{T} \quad (3-36)$$

où \tilde{T} est le terme de transfert transformé, donné par (2-69) et ε'_b est donné par (2-68). Moyennant sur l'état à 0 phonon dans chaque mode q , ce qui revient à faire un calcul de perturbations, on obtient l'Hamiltonien 'polaronique' :

$$\tilde{H} = \sum_q \hbar\omega_q a_q^+ a_q + (V - 2\varepsilon'_b) \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \tilde{\sigma} \sum_{is} (c_{is}^+ c_{i+1s} + c_{i+1s}^+ c_{is}) \quad (3-37)$$

(le second terme, constant, de (3-36) a été supprimé).

L'Hamiltonien prend la forme d'un Hamiltonien de Hubbard pour un système de fermions représentant les petits polarons, avec une intégrale de transfert $\tilde{\sigma}$ (extrêmement petite) et une attraction coulombienne intra-site $\varepsilon'_b - V = U$ (si $V < \varepsilon'_b$). Nous supposons $\tilde{\sigma} \ll U$.

Les propriétés d'un tel Hamiltonien de Hubbard 'U négatif' en régime perturbatif $\tilde{\sigma} \ll U$ sont maintenant bien connues, nous allons les résumer dans le reste de ce paragraphe.

A $\tilde{\sigma} = 0$, le fondamental est fait de paires de polarons (bipolarons). Il est d'autant plus dégénéré que la densité des bipolarons est plus proche de 1/2 (toutes les configurations des bipolarons sont équivalentes).

Si $\tilde{\sigma} \ll U$, ainsi que nous l'avons montré (III.1.3.b), un calcul de perturbations en $\tilde{\sigma}/U$ conduit à un effet tunnel des bipolarons. On peut, ce qui revient au même, effectuer une transformation unitaire (Alexandrov, Ranninger⁽¹⁰¹⁾) qui, 'habillant' les bipolarons d'excitations virtuelles de polarons, élimine le terme de transfert au premier ordre. Alexandrov et Ranninger prennent en compte d'une manière plus réaliste la structure des niveaux électroniques intramoléculaires (singulet conduisant au bipolaron et état résonnant à un électron formant le polaron). Nous résumons l'essentiel de leur discussion sur l'Hamiltonien effectif (3-37), plus simple et qui contient l'essentiel de la physique des bipolarons dans le régime étudié.

Le résultat de la transformation précédente est que les états polarons disparaissent en tant qu'états réels et ne subsistent donc qu'en tant qu'états virtuels. Elle conduit à l'Hamiltonien suivant :

$$H_{\text{bip}} = \tilde{\varepsilon}_0 \sum_i b_i^+ b_i + \sum_{\langle ij \rangle} (v_{ij} b_i^+ b_i b_j^+ b_j - t_{ij} b_i^+ b_j) \quad (3-38)$$

Ici, $b_i^+ = c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow}^+$ est l'opérateur de création d'un bipolaron (les c_i , c_i^+ doivent maintenant être compris comme désignant des polarons et non plus des électrons).

$$\tilde{\varepsilon}_0 = V - 2 \varepsilon'_b - z \frac{(2 \tilde{\sigma})^2}{2\varepsilon'_b - V} \quad (3-39)$$

est l'énergie d'un bipolaron, le dernier terme représentant le gain d'énergie

au second ordre en $\tilde{\sigma}$ obtenu par brisure virtuelle du bipolaron en deux polarons ($2\tilde{\sigma}$ est l'élément de matrice de couplage entre les états bipolarons et à deux polarons). Le facteur z (nombre de proches voisins) est égal à 2 pour un cristal unidimensionnel, mais tient compte d'une extension éventuelle du modèle à deux ou trois dimensions.

Le terme de répulsion v_{ij} entre bipolarons sur des sites voisins provient de ce que chacun d'eux perd une partie $(2\tilde{\sigma})^2/2\varepsilon'_b - V$ de son énergie d'échange de par la proximité de l'autre, la brisure en deux polarons étant interdite par le principe de Pauli (Fig. 21) :

$$v_{ij} = 2 \frac{(2\tilde{\sigma})^2}{2\varepsilon'_b - V} \quad (3-40)$$

Quant à l'intégrale de transfert effective t_{ij} , elle n'est autre que celle calculée au paragraphe 3.b (remplaçant ε_b par ε'_b), soit :

$$t_{ij} = \frac{(2\tilde{\sigma})^2}{2\varepsilon'_b - V} \quad (3-41)$$

L'Hamiltonien (3-38) confère au système des bipolarons des propriétés tout à fait remarquables et étudiées en détail par Alexandrov et Ranninger^(101,102,103). Nous les décrivons brièvement dans le paragraphe b).

b) Superfluidité ou onde de densité de charge dans le système des bipolarons

Les interactions responsables de la formation des bipolarons et celles donnant lieu aux paires de Cooper dans un supraconducteur relèvent du même mécanisme, celui d'une attraction via le champ de déformation du réseau. La différence réside dans la force du couplage : faible dans le supraconducteur, il conduit à une diffusion résonnante des électrons, résultant en une instabilité de la mer de Fermi ; fort dans le système des bipolarons, il localise les

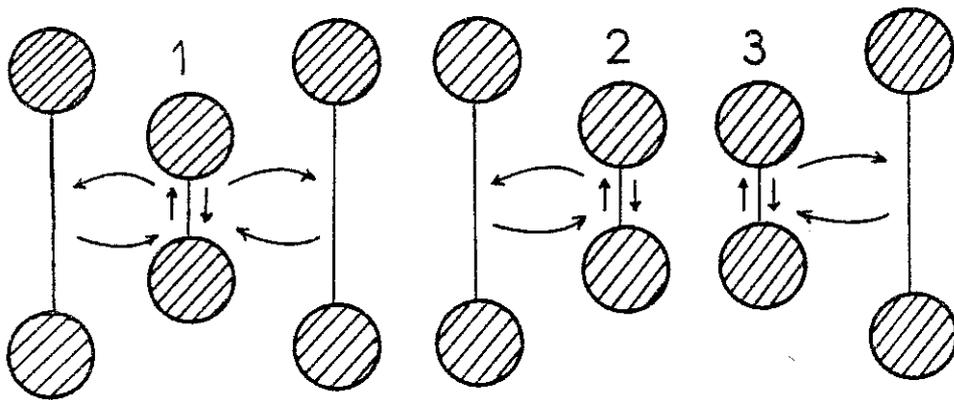


Figure 21

Mécanisme de répulsion entre bipolarons voisins par blocage de l'effet d'échange : les bipolarons 2, 3 voient chacun leur énergie augmentée de $(2\mathcal{J})^2/(2\varepsilon_f - V)$ par rapport au bipolaron 1 qui peut sauter sur chacun des sites voisins.

paires dans l'espace réel.

Cependant le caractère presque bosonique des paires d'électrons est dans les deux cas à l'origine d'une condensation en un état quantique macroscopique. Plus précisément le modèle des bipolarons décrit par (3-38) est en partie analogue au modèle de fluide quantique sur réseau décrivant ^4He (Matsubara et Matsuda⁽¹⁰⁴⁾). Le principe de Pauli impose une répulsion de coeur dur aux bipolarons qui les empêche d'occuper le même site.

Alexandrov et Ranninger utilisent la méthode d'Anderson⁽¹⁰⁵⁾ pour le traitement de la supraconductivité B.C.S. et obtiennent les résultats suivants : au-dessous d'une densité critique n_c des bipolarons, l'effet tunnel (décrit par t_{ij}) l'emporte sur la répulsion v_{ij} et une phase superfluide est stabilisée. Par contre, pour $n > n_c$ c'est le contraire et une onde de densité de charge se forme. Le caractère superfluide est mis en évidence à partir du spectre d'excitations qui est différent (sans gap) de celui obtenu dans un supraconducteur B.C.S. Par contre, la supraconductivité et l'effet Meissner existent bien et garantissent l'analogie avec l'état B.C.S.

Les propriétés d'un Hamiltonien de Hubbard $U < 0$ ont aussi été étudiées par Nozières⁽¹⁰⁶⁾, en particulier du point de vue de la transition entre couplage fort et couplage faible (où on retrouve le comportement B.C.S.).

III.1.5. Effet de l'itinérance sur la stabilité d'un bipolaron

a) Le mécanisme de déstabilisation d'un bipolaron

Le but de ce paragraphe est d'estimer les effets d'une largeur de bande finie sur la stabilité d'un bipolaron. Nous nous placerons dans le régime non-adiabatique, c'est-à-dire que nous nous intéresserons à l'instabilité d'un bipolaron vis à vis d'une scission en deux polarons, et non à

l'excitation d'électrons 'libres' sur les sites voisins (cas adiabatique).

Dans cette situation, une partie de la physique est, nous le savons contenue dans le modèle de distorsion effective de Toyozawa et Emin, que nous avons résumé au § II.4.1. L'effet de l'itinérance s'y résume en une réduction de la déformation associée à un état électronique localisé (petit polaron). Dans le cas d'un bipolaron, ce mécanisme va avoir deux effets qui tendent tous deux à déstabiliser celui-ci en relâchant la liaison des deux électrons.

- i) L'intégrale de transfert effective augmente, le bipolaron se casse plus facilement en deux polarons ;
- ii) L'attraction effective ($U < 0$ de Hubbard) est réduite et diminue la stabilité de la paire.

C'est ce double effet que nous allons décrire quantitativement pour deux électrons placés dans un cristal moléculaire. Reprenons l'Hamiltonien (3-34) avec $V = 0$ et effectuons la transformation :

$$U(x) = \exp \left[-i \sum_{qis} \xi \frac{\Lambda_q}{\hbar\omega_q} e^{-iqR_i} (a_q - a_{-q}^+) c_{is}^+ c_{is} \right] \quad (3-42)$$

d'où :

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_q \hbar\omega_q a_q^+ a_q - (1-\xi) \sum_{qs} \Lambda_q e^{-iqR_i} n_{is} (a_q + a_{-q}^+) - \epsilon_b \xi(2-\xi) \sum_s n_{is} \\ & - 2 \epsilon_b \xi(2-\xi) \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \tilde{T}(\xi) \end{aligned} \quad (3-43)$$

On reconnaît : le couplage résiduel (2e terme), l'énergie de liaison d'un seul polaron (3e terme), l'attraction effective (3e terme) et le terme de transfert polaronique dont la moyenne sur l'état à zéro phonon est, si l'on néglige la dispersion des phonons :

$$\langle \hat{T}(\xi) \rangle = \sigma \exp \left[-\frac{\epsilon_b \xi^2}{\hbar \omega} \right] \sum_{is} (c_{is}^+ c_{i+1,s} + c_{i+1,s}^+ c_{is}) \quad (3-44)$$

La moyenne du second terme étant nulle, on se ramène à l'Hamiltonien effectif à $T = 0$:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\epsilon_b \xi(2-\xi) \sum_i n_{is} - 2 \epsilon_b \xi(2-\xi) \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \\ & \sigma \exp \left[-\frac{\epsilon_b}{\hbar \omega} \xi^2 \right] \sum_{is} (c_{is}^+ c_{i+1s} + c_{i+1s}^+ c_{is}) \end{aligned} \quad (3-45)$$

Nous nous trouvons confrontés à un Hamiltonien de Hubbard $U < 0$ dans lequel le potentiel chimique, l'intégrale de transfert et l'interaction dépendent du paramètre variationnel ξ compris entre zéro et un, qui décrit l'intensité de la déformation associée à un polaron.

b) Etat fondamental d'une paire

Considérons le cas de deux électrons et développons la fonction d'onde sur les états singulets construits sur les sites i, j (nous négligeons les états triplets, non couplés aux états de paires localisées) :

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} a(i,j) c_{i\uparrow}^+ c_{j\downarrow}^+ |0\rangle \quad (3-46)$$

avec :

$$a(j,i) = a(i,j) \quad \text{si } i \neq j.$$

Nous utiliserons plutôt la représentation dans l'espace réciproque. $K = k_1 + k_2$ et $k = k_1 - k_2$ désignant le moment total et le moment relatif d'une paire $|k, K\rangle$, les coefficients $a(k, K)$ sont donnés par :

$$a(k, K) = N^{-1} \sum_{i,j} a(i,j) \exp \left[i \frac{K}{2} (R_i + R_j) + i \frac{k}{2} (R_i - R_j) \right] \quad (3-47)$$

Ce problème a été examiné par Hubbard⁽⁸⁵⁾ dans le cas d'une corrélation répulsive entre électrons mais des conclusions tout à fait similaires peuvent être tirées dans le cas $U < 0$ (attraction). L'équation de Schrödinger s'écrit

dans l'espace réel :

$$Ea(i,j) = \tilde{\sigma}(\xi) \left[\sum_{l=i\pm 1} a(l,j) + \sum_{l=j\pm 1} a(i,l) \right] + \tilde{U}(\xi) \delta_{ij} a(i,i) \quad (3-48)$$

avec :

$$\tilde{\sigma}(\xi) = \sigma \exp[-\varepsilon_b \xi^2 / \hbar \omega], \quad \tilde{U}(\xi) = -2 \varepsilon_b \xi(2-\xi) \quad (3-49)$$

Posant $\tilde{\varepsilon}_k(\xi) = 2 \tilde{\sigma}(\xi) \cos ka$, on obtient l'équation pour les $a(k,K)$:

$$E a(k,K) = \left[\tilde{\varepsilon}_{\frac{K+k}{2}}(\xi) + \tilde{\varepsilon}_{\frac{K-k}{2}}(\xi) \right] a(k,K) + N^{-1} \tilde{U}(\xi) \sum_{k'} a(k',K) \quad (3-50)$$

Les coefficients $a(k,K)$ pour des K différents ne sont pas couplés entre eux, ce qui traduit la symétrie de translation (le moment total K est un bon nombre quantique). On tire de (3-50) l'équation implicite :

$$a(k,K) = \tilde{U}(\xi) N^{-1} \frac{\sum_{k'} a(k',K)}{E - \tilde{\varepsilon}_{\frac{K+k}{2}}(\xi) - \tilde{\varepsilon}_{\frac{K-k}{2}}(\xi)} \quad (3-51)$$

d'où l'équation pour l'énergie :

$$\frac{1}{\tilde{U}(\xi)} = N^{-1} \sum_k \left[E - 4 \tilde{\sigma}(\xi) \cos \frac{ka}{2} \cos \frac{Ka}{2} \right]^{-1} \quad (3-52)$$

Cette équation se résoud graphiquement (Fig. 22). La fonction $\phi_K(E)$ du membre de droite de (3-52) possède N pôles, et l'équation possède $(N-1)$ racines 'coincées' entre ces pôles. Ces solutions forment une bande d'états confondue (à la limite $N \rightarrow \infty$) avec la bande des états non perturbés. Ces états sont des états diffus résonnants. Une autre solution existe à une énergie bien séparée de la bande $[-4 \tilde{\sigma}(\xi) \cos \frac{Ka}{2}, 4 \tilde{\sigma}(\xi) \cos \frac{Ka}{2}]$. Elle représente l'état lié bipolaronique.

Pour chaque valeur de K , on obtient donc un état lié et une bande d'états résonnants. Variant K , les premiers forment une bande d'états liés bornée inférieurement par l'état lié $K = 0$ et supérieurement par l'état lié $K = \pi/a$. Les $N(N-1)$ états diffus, eux, se rassemblent en une bande $[-4\tilde{\sigma}, 4\tilde{\sigma}]$

(Fig. 23).

L'état lié $K = \pi/a$ est facile à déterminer, son énergie vaut $E = \tilde{U}(\xi)$ ce qui veut dire que son énergie cinétique est nulle. Si $|\tilde{U}(\xi)| > 4\tilde{\sigma}$, la bande d'états liés reste au-dessous de la bande d'états diffus et les états liés existent. Si $|\tilde{U}(\xi)| < 4\tilde{\sigma}$, on ne peut plus parler d'états liés car les deux bandes sont mélangées.

Afin de préciser la nature de la fonction d'onde bipolaronique, étudions la limite $4\tilde{\sigma} \ll |\tilde{U}|$. L'équation (3-52) se résoud aisément :

$$E_K = \tilde{U} \left[1 + 8 \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{U}} \right)^2 \cos^2 \frac{Ka}{2} \right] \quad (3-53)$$

La distorsion effective ξ s'obtient en minimisant l'énergie totale de la paire (il ne faut pas oublier le potentiel chimique $-\epsilon_b \xi(2-\xi)$ qui n'est autre que l'énergie d'un polaron libre) :

$$\tilde{E}_K = -2\epsilon_b \xi(2-\xi) + E_K \quad (3-54)$$

soit :

$$\tilde{E}_K = 2\tilde{U} \left[1 + 4 \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{U}} \right)^2 \cos^2 \frac{Ka}{2} \right] \quad (3-55)$$

Minimisant \tilde{E}_K vis à vis de ξ , on obtient au second ordre :

$$\xi = 1 - 2 \left(\frac{\tilde{\sigma}_0}{\epsilon_b} \right)^2 \frac{\epsilon_b}{\hbar\omega} \quad (3-56)$$

avec $\tilde{\sigma}_0 = \sigma \exp[-\epsilon_b/\hbar\omega]$.

La probabilité que les deux électrons occupent le même site se calcule aisément :

$$\sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle = 1 - 8 \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{U}} \right)^2 \cos^2 \frac{Ka}{2} \quad (3-57)$$

L'énergie de l'état lié s'écrit, à l'ordre deux en $\tilde{\sigma}_0/\epsilon_b$:

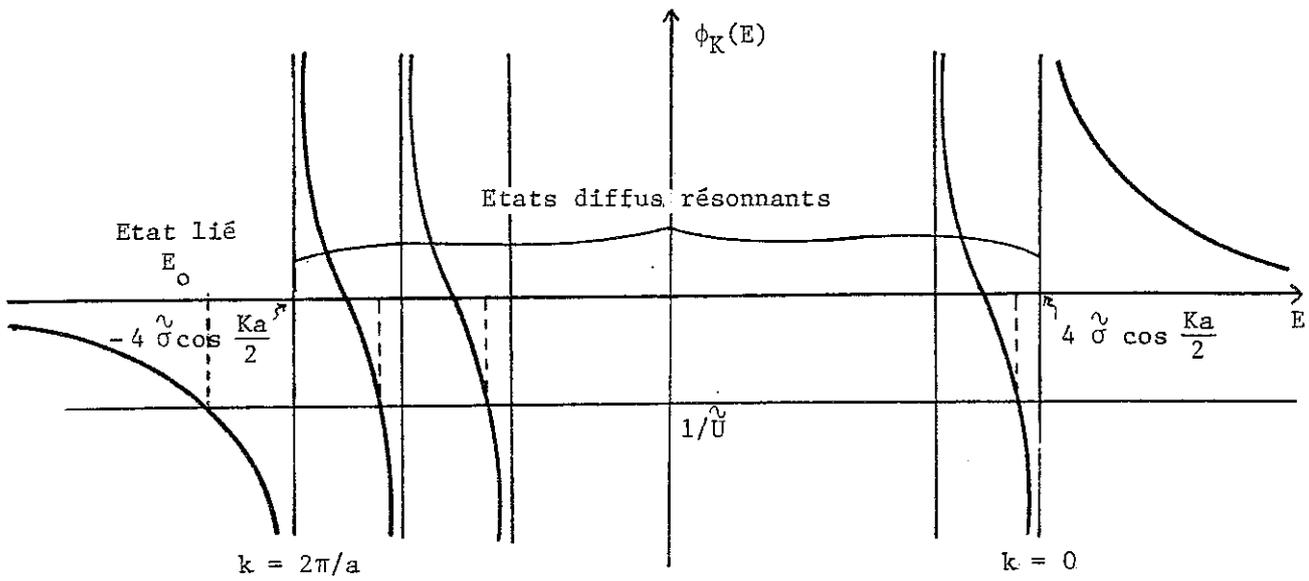


Figure 22

Solution graphique de l'équation (3.52), pour une valeur donnée de $K = k_1 + k_2$.

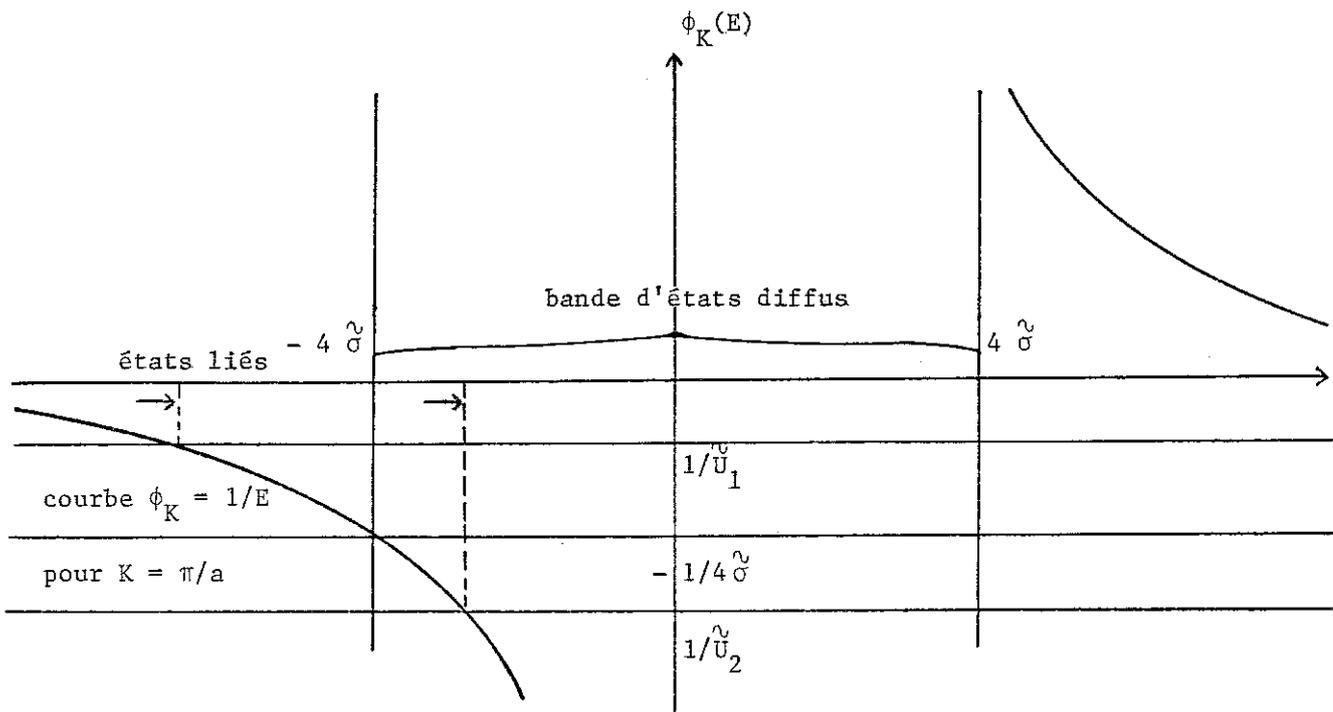


Figure 23

Etat lié et bande d'états diffus (toutes valeurs de K réunies)

- * $|\tilde{u}| = |\tilde{u}_1| > 4\tilde{\sigma}$: il existe un état lié
- * $|\tilde{u}| = |\tilde{u}_2| < 4\tilde{\sigma}$: il n'existe pas d'état lié.

$$E(K) = - 2 \varepsilon_b \left[1 + 2 \left(\frac{\tilde{\sigma}_0}{\varepsilon_b} \right)^2 \cos^2 \frac{Ka}{2} \right] \quad (3-58)$$

On peut la décomposer d'une façon qui mette en lumière les différentes contributions et leur signification physique :

$$E(K) = - 2 \varepsilon_b \left[1 - 2 \left(\frac{\tilde{\sigma}_0}{\varepsilon_b} \right)^2 \cos^2 \frac{Ka}{2} \right] - 4 \frac{\tilde{\sigma}_0^2}{\varepsilon_b} - 4 \frac{\tilde{\sigma}_0^2}{\varepsilon_b} \cos Ka \quad (3-59)$$

Faisant $\tilde{U} = 2 \varepsilon_b$ dans (3-57), on reconnaît dans le premier terme de (3-59) la valeur moyenne du terme d'interaction. Le second terme représente la self-énergie (énergie de résonance gagnée par scission des bipolarons en deux polarons, à l'ordre $\tilde{\sigma}_0/2 \varepsilon_b$). Le dernier terme enfin s'interprète comme étant l'énergie cinétique du bipolaron, avec l'intégrale de transfert effective $2 \tilde{\sigma}_0^2/\varepsilon_b$ (terme de bande).

Nous retrouvons donc dans cette limite perturbative les bipolarons du § III.1.4.b, hormis le fait que la polarisation est réduite d'un terme du second ordre en $\tilde{\sigma}_0/\varepsilon_b$.

c) Discussion - Comparaison avec le cas d'un seul polaron

Comparons à ce propos l'effet de l'itinérance sur la distorsion effective dans le cas d'un électron (polaron) et de deux électrons (bipolaron). Ainsi qu'on l'a vu en (II.4.1.) (équation (2-89)), la réduction de la déformation emportée par un électron est du premier ordre en $\tilde{\sigma}_0/\varepsilon_b$ et résulte de la compétition entre l'énergie de liaison au réseau et l'énergie cinétique (en $\tilde{\sigma}_0$). Pour le bipolaron en revanche, l'effet est du second ordre parce que la corrélation entre électrons est tellement forte que ceux-ci ne se déplacent qu'ensemble. Le terme d'énergie cinétique qui entre en compétition est de l'ordre de $\tilde{\sigma}_0^2/\varepsilon_b$. Si l'on interprète de cette manière le modèle de distorsion effective, on peut dire que chaque électron, du fait de la liaison a une durée de vie beaucoup plus importante sur un site donné. La corré-

lation attractive est donc un facteur de localisation qu'il ne faut pas négliger.

Il n'est pas possible de calculer exactement la forme de la fonction d'onde de paire, donc de déterminer analytiquement la variation de ξ avec σ/ϵ_b comme nous l'avons fait pour un électron. On peut cependant prévoir la manière dont la transition de l'état lié à l'état résonnant va se faire en augmentant σ/ϵ_b .

Pour σ/ϵ_b petit, ξ est extrêmement proche de 1, la correction peut être de l'ordre de 10^{-10} ! Quand σ/ϵ_b augmente, la contribution de l'itinérance (également extrêmement faible) est d'abord tout à fait négligeable et ξ met très longtemps à 'décoller' de la valeur 1.

Dans le cas d'un seul électron, nous avons une seule transition : lorsque l'énergie d'un polaron (limite $\sigma \rightarrow 0$) et d'un électron 'nu' se croisent, c'est-à-dire lorsque $2 \sigma \sim \epsilon_b$, la polarisation (déterminée de manière auto-cohérente) chute brutalement et le polaron se transforme en électron 'nu' (sans déformation associée).

Pour deux électrons, nous attendons deux transitions possibles : l'une concerne la brisure en deux polarons, elle doit intervenir lorsque $\tilde{U} \sim 4 \tilde{\sigma}$. L'autre correspond à la dépolarisation et se produit toujours à $2 \sigma \sim \epsilon_b$. Cette dernière condition équivaut à la précédente si la polarisation est faible car dans ce dernier cas, $\tilde{\sigma} \approx \sigma$ et $\tilde{U} \approx 2 \epsilon_b$. On prédit donc que ces deux transitions ne font qu'une et que le bipolaron se scinde directement en deux électrons. Cependant, l'effet d'auto-cohérence et donc, le caractère abrupt de la transition, seront beaucoup plus dramatiques que dans le cas d'un électron ! Dans ce dernier cas, en effet, entraînent en compétition l'itinérance, de l'ordre de $\tilde{\sigma}(\xi) = \sigma \exp[-\xi^2 \epsilon_b / \hbar \omega]$, et

l'énergie de liaison au réseau, soit $-\epsilon_b \xi(1-\xi)$ et le caractère abrupt de la transition polaron-électron reflétait la vitesse de variation de $\tilde{\sigma}$ avec ξ . En revanche, dans le cas d'une paire d'électrons, l'itinérance est en $\tilde{\sigma}^2(\xi)/\tilde{U}$ et varie d'une manière beaucoup plus dramatique avec ξ , d'où une transition bipolaron-paire d'électrons beaucoup plus abrupte. La figure 24 reflète ce comportement.

Nous avons tracé l'allure attendue de ξ en fonction de σ/ϵ_b , de manière à comparer avec le polaron seul. Notons que la discussion précédente néglige toute répulsion coulombienne V , qui réduirait l'attraction effective \tilde{U} . La conjecture précédente -que confirment des calculs numériques faits à l'aide d'un ansatz variationnel pour la fonction d'onde de paire- reste valable dans ce cas, tant que $4\tilde{\sigma} < \tilde{U}-V$ pour des valeurs de σ inférieures à $\epsilon_b/2$ (ce qui est vrai en général).

En résumé, nous venons de montrer qu'un fort effet polaron s'accompagne inévitablement d'une forte corrélation attractive qui lie les deux polarons en un bipolaron. La limite de stabilité du bipolaron versus deux électrons quasi-libres est essentiellement la même que pour un polaron simple. Cependant, l'appariement accroît fortement la localisation de chaque électron, ceux-ci ne pouvant se déplacer qu'ensemble, à travers la scission en deux polarons 'virtuels'. Il en résulte une transition extrêmement brutale lorsque $2\sigma \sim \epsilon_b$.

III.1.6. Bipolarons et paires de Cooper

Dans un cristal réel, une certaine densité de bipolarons est présente et l'état lié n'a de sens que si ceux-sont assez rares pour ne pas se recouvrir. Dans le cas contraire, le principe de Pauli, on le sait, a pour effet d'étaler les paires qui doivent se délocaliser pour éviter la

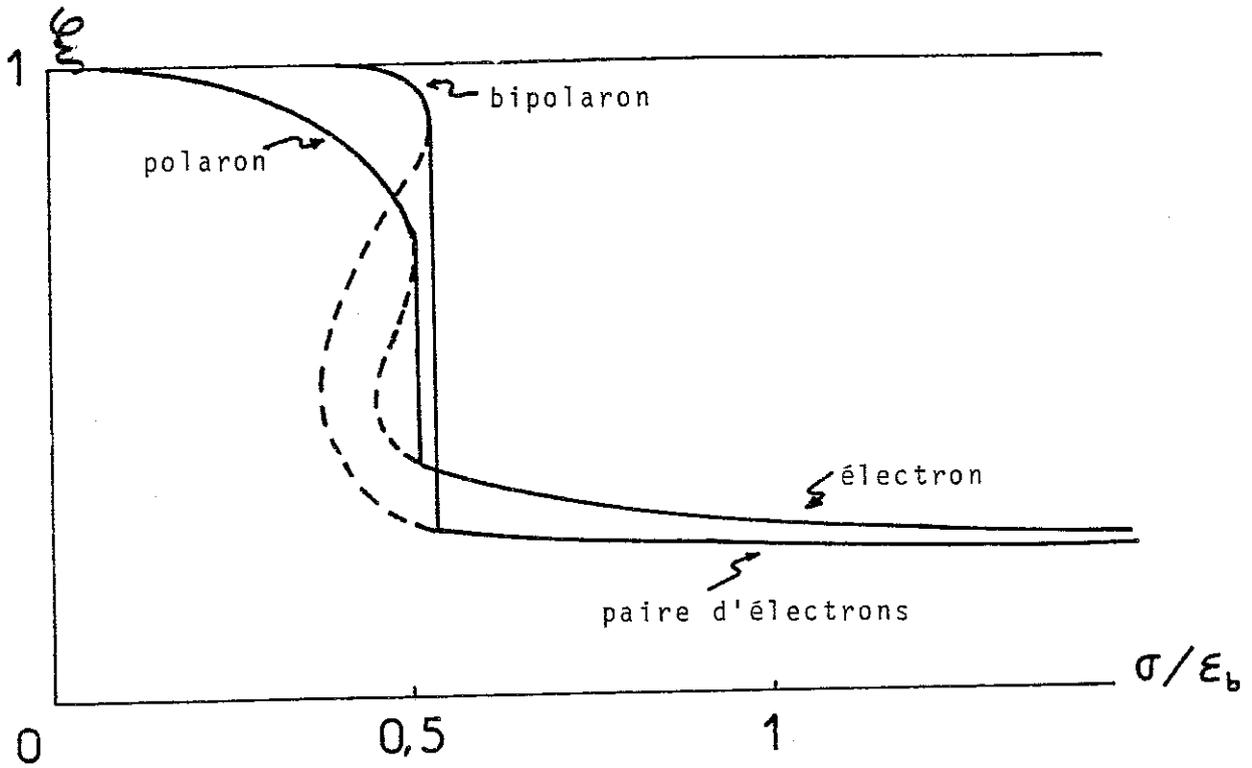


Figure 24

Comparaison des variations de ξ avec σ/ϵ_b pour un et deux électrons (sans répulsion coulombienne), montrant la disparition de l'état polaron (ou bipolaron) par chute de la déformation associée. La transition est beaucoup plus abrupte dans le cas du bipolaron.

suroccupation des états de Fermi. Une conséquence est que aussi faible que soit la densité, les états diffus résonnants, de longueur de cohérence infinie, n'ont pas de signification individuelle mais n'ont de sens que dans une description globale de la mer de Fermi.

Le problème général de la condensation de paires de fermions liées a été étudié en détail par Leggett^(107,108), Comte et Nozières^(109,110). A basse densité, $Na_0^3 \ll 1$ où a_0 est le rayon de la paire liée, les paires de fermions peuvent être considérées comme des bosons à coeur dur et se condensent d'une manière analogue aux atomes de ^4He . A haute densité, $Na_0^3 \gg 1$, le principe de Pauli joue un rôle majeur et la condensation est un phénomène collectif mettant en jeu l'ensemble de la mer de Fermi, de manière analogue à la supraconductivité B.C.S.

Nous avons vu que l'effet polaron en couplage fort entraînait la liaison des électrons en paires, par un mécanisme d'interaction via le réseau analogue à celui de la supraconductivité (qui intervient plutôt en couplage faible). Cependant, l'interaction, locale dans les deux cas, est d'autant moins retardée que le couplage est plus fort. Elle devient instantanée à la limite $\sigma \ll \epsilon_b$.

Nous posons dans ce paragraphe, sans la résoudre mais en essayant de donner des éléments de réponse, la question suivante : Comment s'effectue le passage de la condensation de Bose des bipolarons (§ III.1.4.b) à la supraconductivité B.C.S. en variant le rapport σ/ϵ_b . Le problème, par rapport à celui traité par Nozières -et qui concerne un gaz d'excitons- est que la force de l'interaction mesurée ici par U n'est pas déterminée a priori mais dépend d'une manière auto-cohérente de la mobilité des électrons. Ce phénomène peut être pris en compte en partie à l'aide du modèle de distortion effective, mais nous savons ce modèle assez grossier, négligeant d'im-

portants phénomènes dynamiques (les effets de retard notamment) d'autant plus sensibles que l'on s'éloigne de la limite du couplage fort.

Cependant, de telles descriptions instantanées basées sur des calculs de variations s'avèrent souvent assez correctes (le formalisme B.C.S. en est un exemple remarquable !). Nous pensons donc qu'il vaudrait la peine d'examiner la transition bipolaron-paires de Cooper en réunissant l'ansatz variationnel de Nozières et la méthode de distorsion effective.

Dans la limite $\sigma \ll \epsilon_b$, nous savons que le modèle revient à un modèle de Hubbard $U < 0$, avec $U \approx 2 \epsilon_b$ et une intégrale de transfert polaronique $\tilde{\sigma}$. Les bipolarons étant localisés, même à haute densité, la condensation de paires liées est possible, le principe de Pauli ne jouant pas (la tendance à la formation d'une onde de charge contrarie cependant la superfluidité à haute densité).

Nozières⁽¹⁰⁶⁾ a étudié la transition superfluidité de paires - supraconductivité B.C.S. dans le modèle de Hubbard $U < 0$. Dans ce problème, diminuer le couplage (donc augmenter le rayon de paire a_0) et augmenter la densité N ont le même effet, le paramètre pertinent étant toujours Na_0^3 ; a_0 varie dans le même sens que le rapport de l'énergie cinétique au couplage, ici $\tilde{\sigma}/\tilde{U}$. On peut donc, à partir des résultats établis pour deux électrons à l'aide du schéma variationnel, prévoir les scénarii suivants en ce qui concerne le passage du condensat de Bose des bipolarons au supraconducteur B.C.S., en augmentant le rapport σ/ϵ_b , ou la densité.

D'après les résultats du § 1.5., si l'on augmente σ/ϵ_b à densité fixée, et suffisamment faible pour négliger le recouvrement des bipolarons, la taille de la paire, a_0 , va augmenter progressivement jusqu'à la transition bipolaron-paires d'électrons quasi-libres, caractérisée par $2 \sigma \sim \epsilon_b$.

A ce stade, on passe brutalement d'une taille a_0^c telle que $N(a_0^c)^3 \ll 1$, à une longueur de cohérence infinie. La limite $Na_0^3 \approx 1$ est dépassée très abruptement et l'on arrive très vite au supraconducteur de type B.C.S. (du fait de la faible interaction résiduelle qui diffuse les électrons).

Alternativement, fixons le rapport $2\sigma/\epsilon_b$, supposé inférieur à un, de telle sorte que les petits polarons soient stables vis à vis des électrons. Augmentant la densité, on devrait passer du condensat de bipolarons localisés à un supraconducteur de polarons de type B.C.S., modélisé par un modèle de Hubbard avec une intégrale de transfert \tilde{v} et une interaction forte.

Nous proposons de vérifier ces conjectures en incorporant le paramètre variationnel de distorsion effective au modèle de Nozières. En bref, nous prévoyons le résultat suivant : l'effet auto-cohérent lié à l'affaiblissement de la distorsion (à cause du temps de réponse du réseau) implique que la transition du superfluide bipolaronique au supraconducteur B.C.S. doit s'effectuer de manière extrêmement brutale, à cause d'un double mécanisme : diminution de l'attraction effective et augmentation de l'itinérance électronique.

Toutes ces considérations offrent un intérêt plus que théorique ; il est certain que la théorie B.C.S. de la supraconductivité ne s'applique pas dans des métaux très déformables et à bandes étroites (par exemple des cristaux moléculaires), et qui présentent à haute température un transport par petits polarons. Cependant un tel type de supraconductivité ne se manifeste probablement qu'à des températures très basses, du fait de la réduction de la mobilité par effet polaron.

III.2. ONDE DE DENSITE DE CHARGE DANS UN CRISTAL MOLECULAIRE A UNE DIMENSION

III.2.1. L'instabilité de Peierls 'transverse'

a) Le modèle

Nous avons discuté au § III.1.2. la formation d'un bipolaron, comparant l'énergie des deux types de configurations, pour un système de deux molécules portant au total deux électrons. La première représente l'état bipolaronique dans lequel la symétrie du système est brisée, tant du point de vue de la densité de charge électronique que de celui de la déformation moyenne des molécules.

Considérons maintenant un système de N molécules et N électrons, tel que l'intégrale de transfert intermoléculaire soit très petite devant l'énergie de liaison d'un bipolaron. On prévoit que les électrons vont se distribuer de manière à former N/2 bipolarons, laissant N/2 molécules sans électron. Cependant, l'énergie de bande des électrons, bien que faible, n'est pas nulle. Nous allons montrer qu'elle stabilise un état à symétrie brisée caractérisée par une onde de densité de charge et une déformation périodique de la chaîne.

Reprenons notre modèle du cristal moléculaire, dans sa version simplifiée où les molécules sont considérées comme autant d'oscillateurs indépendants :

$$H = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2\mu} + \frac{1}{2} M \omega^2 X_i^2 \right) - \lambda \sum_i n_i X_i + \sigma \sum_{is} (c_{is}^+ c_{i+1s} + c_{i+1s}^+ c_{is}) \quad (3-60)$$

Effectuons le changement de variable $X_i \rightarrow X_i - \frac{\lambda}{\mu\omega}$, de manière à mesurer les déformations à partir de celle occasionnée par un seul électron. Un terme constant mis à part, il reste :

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2\mu} + \frac{1}{2} M \omega^2 X_i^2 \right) - \lambda \sum_i (n_i - 1) X_i + \sigma \sum_{is} (c_{is}^+ c_{i+1s} + c_{i+1s}^+ c_{is}) \quad (3-61)$$

Dans ce qui suit, nous procéderons de la façon suivante : nous calculerons l'énergie libre totale élastique plus électronique, pour une déformation périodique de la chaîne, et nous la minimiserons par rapport à cette déformation, négligeant l'énergie cinétique du réseau. Cette approximation peut être qualifiée de 'statique'. Nous la discuterons au paragraphe c).

b) Minimisation de l'énergie

L'instabilité que nous allons décrire repose sur le même mécanisme que l'instabilité de Peierls⁽¹¹¹⁾ rencontrée dans un grand nombre de cristaux unidimensionnels. La différence réside dans la nature du couplage électron-phonon : dans le cas que nous considérons ici, le couplage met en jeu les phonons optiques tandis que l'instabilité 'ordinaire' concerne les phonons acoustiques. Dans ces deux cas, cependant, le terme de couplage peut s'écrire sous la forme :

$$H_{int} = - \sum_{kq} \Lambda_q c_{k+q}^+ c_k (a_q + a_{-q}^+) \quad (3-62)$$

Les électrons qui sont concernés par l'instabilité sont ceux situés au niveau de Fermi. Le terme H_{int} connecte les états (de même énergie) situés en $\pm k_F$ à l'aide de l'émission ou l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde $2 k_F$.

La condensation du système d'électrons en une onde de densité de charge s'accompagne donc d'une déformation périodique du réseau, de vecteur d'onde $2 k_F$. Dans le cas simple que nous examinons ici -un électron par molécule, soit une bande à demi-pleine si l'on ne retient des états moléculaires que les états liants (une molécule peut alors porter deux électrons)- cette distorsion correspond à un doublement de périodicité.

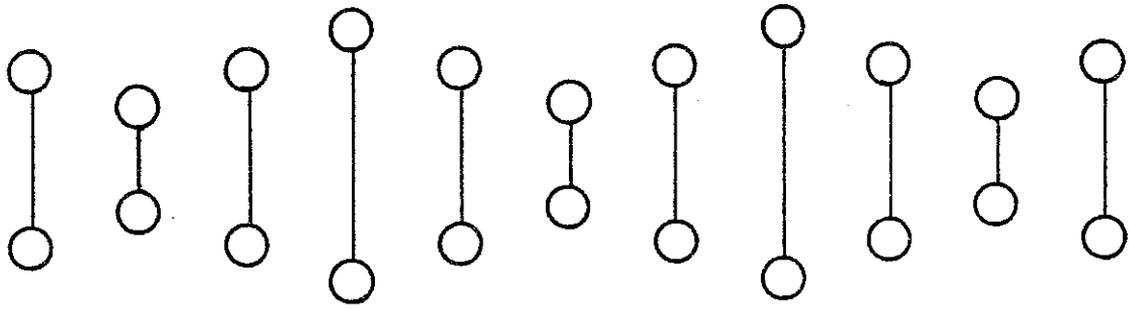


Figure 25

Cristal moléculaire avec distorsion périodique induite par une instabilité électronique.

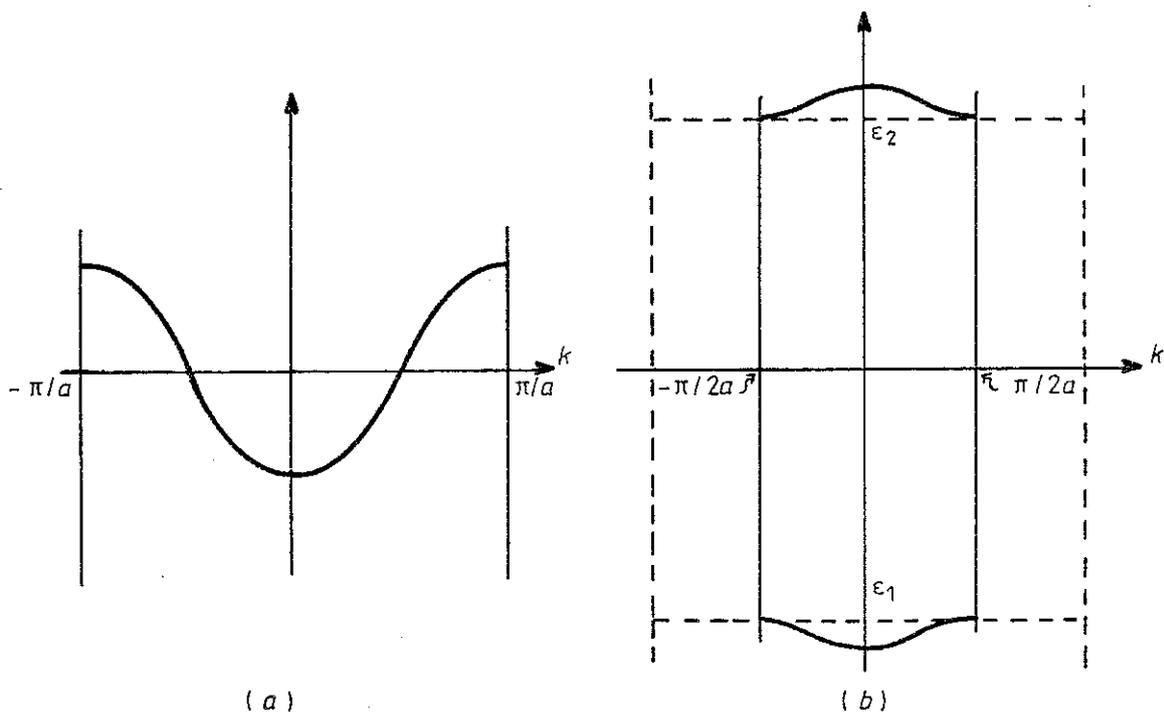


Figure 26

Séparation de la bande initiale en deux sous-bandes. En couplage fort, le gap Δ est grand devant la largeur de bande initiale.

Diagonalisons l'Hamiltonien 'statique' en présence d'une distorsion $X_{2p} = -X/2$, $X_{2p+1} = X/2$ sur les deux sous-réseaux (Fig. 29) :

$$H = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 \right) - \frac{\lambda}{2} \sum_p (n_{2p} - n_{2p+1}) X + \sigma \sum_i (c_{2p+1}^+ c_{2p} + c_{2p-1}^+ c_{2p} + \text{h.c.}) \quad (3-63)$$

(avec $\mu = M/2$). Pour cela, définissons des états de Bloch sur chacun des deux sous-réseaux :

$$\begin{aligned} |k1s\rangle &= (N/2)^{-1/2} \sum_p e^{ikR_{2p}} |2p, s\rangle \\ |k2s\rangle &= (N/2)^{-1/2} \sum_p e^{ikR_{2p+1}} |2p+1, s\rangle \end{aligned} \quad (3-64)$$

On peut alors réécrire H (a désignant la distance intermoléculaire) :

$$H = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 \right) - \frac{\lambda X}{2} \sum_{ks} (n_{k1s} - n_{k2s}) + \sum_{ks} 2 \sigma \cos ka (c_{k1s}^+ c_{k2s} + c_{k2s}^+ c_{k1s}) \quad (3-65)$$

Les états propres et énergies sont obtenus en diagonalisant une matrice 2-2 :

$$\begin{bmatrix} -\lambda X/2 & 2\sigma \cos ka \\ 2\sigma \cos ka & \lambda X/2 \end{bmatrix} \quad (3-66)$$

ce qui conduit à :

$$|\psi_{ks}^\pm\rangle = (N/2)^{-1/2} \sum_p e^{ikR_{2p}} [a_{k1}^\pm |2p, s\rangle + a_{k2}^\pm |2p+1, s\rangle] \quad (3-67)$$

$$\varepsilon_k^\pm = \pm \left[\left(\frac{\lambda X}{2} \right)^2 + 4\sigma^2 \cos^2 ka \right]^{1/2} - \pi/2a \leq k \leq \pi/2a \quad (3-68)$$

Les coefficients a_{k1}^\pm , a_{k2}^\pm satisfont aux relations :

$$a_{k2}^\pm / a_{k1}^\pm = \sigma [1 + \exp(2ika)] / [\varepsilon_k^\pm - (\lambda X/2)] \quad (3-69)$$

$$|a_{k1}^\pm|^2 + |a_{k2}^\pm|^2 = 1 \quad (3-70)$$

La bande initiale de largeur 4σ , a laissé place à deux sous-bandes séparées par un gap $\Delta = \lambda X$. On vérifie facilement que $|a_{k2}^-| < |a_{k1}^-|$ et $|a_{k1}^+| < |a_{k2}^+|$, ce qui signifie que les états $|\psi_k^- \rangle$ sont principalement distribués sur les sites 1, d'énergie minimale $-\lambda X/2$, tandis que les $|\psi_k^+ \rangle$ sont distribués plutôt sur les sites 2, d'énergie $+\lambda X/2$. Par analogie avec les états molé-

liaires, on peut les appeler respectivement liants et antiliants. A $T = 0$, tous les électrons sont dans les états liants, la bande inférieure est pleine. Comme pour l'instabilité de Peierls, l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi donne au système un caractère isolant (Fig. 26).

La brisure de symétrie se manifeste par l'apparition d'une modulation de la densité de charge électronique (onde de densité de charge), mesurée par un paramètre d'ordre η défini par :

$$\eta = \frac{1}{2} (\langle n_1 \rangle - \langle n_2 \rangle) \quad (3-71)$$

où $n_1 = \sum_{is} n_{i1s}$ et $n_2 = \sum_{is} n_{i2s}$ sont les nombres d'occupation sur chacun des deux sous-réseaux. En fonction des a_{km}^{\pm} , $m = 1, 2$:

$$\eta = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} (|a_{k1}^-|^2 - |a_{k2}^-|^2) \quad (3-72)$$

L'énergie totale du système s'obtient en ajoutant l'énergie élastique à l'énergie électronique :

$$E(X) = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 \right) + 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^- \quad (3-73)$$

soit, utilisant (3-68) et transformant la somme en une intégrale sur $\phi = ka$:

$$E(X) = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 \right) - \frac{2N}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[\left(\frac{\lambda X}{2} \right)^2 + 4\sigma^2 \cos^2 \phi \right]^{1/2} d\phi \quad (3-74)$$

Minimisant $E(X)$ par rapport à X , nous obtenons l'équation auto-cohérente :

$$X = \left(\frac{\lambda}{\mu \omega^2} \right) \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{[1 + (4\sigma/\lambda X) \cos^2 \phi]^{1/2}} \quad (3-75)$$

On peut vérifier une relation très simple entre X et η : utilisant (3-69) et (3-70), il vient après quelques transformations :

$$|a_{k1}^-|^2 - |a_{k2}^-|^2 = -(\lambda X/2) \epsilon_{\mathbf{k}}^- \quad (3-76)$$

d'où l'expression de η (donné par (3-71)) en fonction de X .

$$\eta = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{[1 + (4\sigma/\lambda X)^2 \cos^2 \phi]^{1/2}} \quad (3-77)$$

Comparant (3-75) et (3-77), on obtient la relation cherchée :

$$X = \frac{\lambda}{\mu\omega^2} \eta \quad (3-78)$$

L'intensité de l'onde de densité de charge et la distorsion sont donc proportionnels. De plus, si l'on revient à la définition initiale de X , c'est-à-dire : $X = X - X_-^{\text{eq}}$ (X_-^{eq} étant la distorsion d'équilibre d'une molécule portant un électron, donnée dans le § III.1.2.), on obtient facilement la relation suivante entre la déformation et l'occupation moyenne d'une molécule du sous-réseau 1 :

$$X_1 = \langle n_1 \rangle \frac{\lambda}{\mu\omega^2} \quad (3-79)$$

Ici, $\langle n_1 \rangle$ est une variable continue variant entre 0 et 2. Nous avons obtenu un résultat identique pour une molécule comportant un nombre donné (0, 1 ou 2) d'électrons. Dans le cas présent, il provient de l'approximation de type champ moyen utilisée (voir le paragraphe suivant).

Comme d'habitude, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas du couplage fort et d'une faible largeur de bande, soit $\sigma \ll \epsilon_b$. Ainsi que le montre la solution de (3-75) schématisée sur la figure 27, X est peu différent de $\lambda/\mu\omega^2$, sa valeur maximale. Plus précisément, au second ordre en σ/ϵ_b :

$$X = \frac{\lambda}{\mu\omega^2} \left(1 - \frac{\sigma^2}{4\epsilon_b^2} \right) \quad (3-80)$$

En conséquence, la relation de dispersion (3-68) montre que les deux sous-

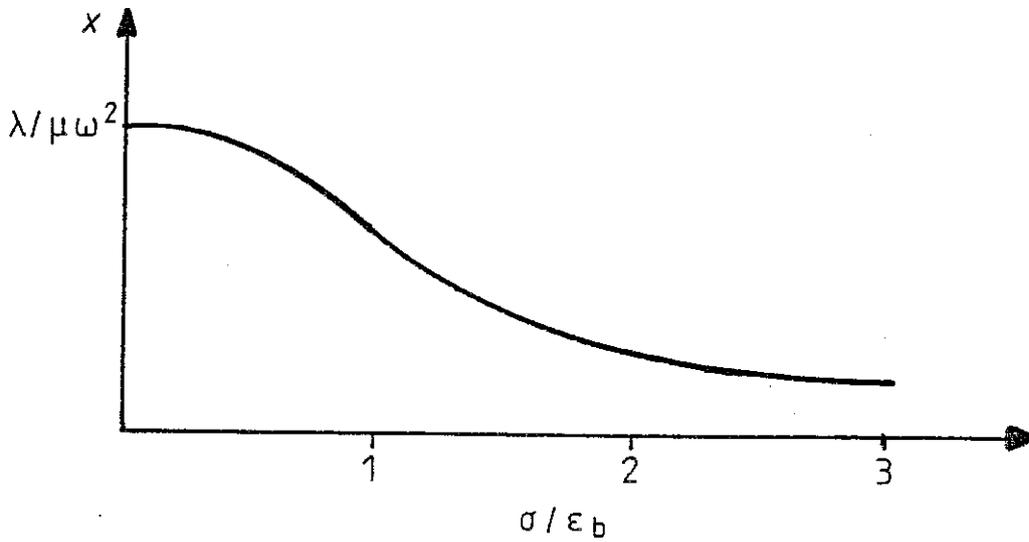


Figure 27

Variation de la distorsion périodique X avec le rapport σ/ϵ_b .

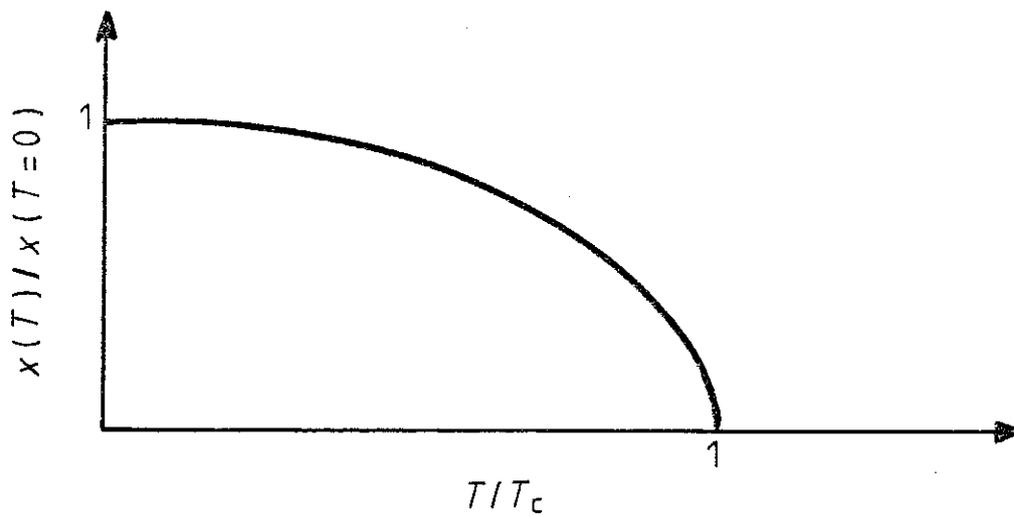


Figure 28

Variation du déplacement X avec la température, montrant la transition de phase du second ordre (avec un couplage linéaire et en champ moyen).

bandes sont extrêmement étroites, de largeur de l'ordre de σ^2/ϵ_b , tandis que le gap est peu différent de $\lambda^2/\mu\omega^2 = 2 \epsilon_b$ (Fig. 26). Le paramètre d'ordre de charge est donné par :

$$\eta = 1 - \frac{\sigma^2}{4\epsilon_b} \quad (3-81)$$

Les électrons sont donc essentiellement localisés sur les sites du sous-réseau 1, avec une faible délocalisation (d'ordre σ/ϵ_b) sur le sous-réseau 2. L'onde de charge est pratiquement saturée, ce qui veut dire que mise à part la faible délocalisation, le système peut être vu comme un cristal de bipolarons.

c) Commentaires sur l'approximation statique

Le traitement que nous venons d'effectuer, et qui néglige l'énergie cinétique du réseau, n'est en fait qu'une partie d'une approche adiabatique du problème, restreinte aux configurations du réseau montrant une périodicité $2a$. L'état du réseau est entièrement déterminé par la coordonnée X qui est celle du mode optique de vecteur d'onde $2 k_F = \pi/a$. Le calcul de l'énergie totale pour un X fixé est la première phase du calcul adiabatique. Il aboutit à la fonction $E(X)$ donnée par (3-74) et dont les minima (symétriques) ont été calculés.

La seconde phase du modèle adiabatique nécessite de déterminer les niveaux de vibration du mode X . L'énergie cinétique associée au mode X est $\frac{p^2}{2\mu}$; négligeant les autres modes, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{N}{2} \left[\frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu\omega^2 X^2 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} [(\lambda X)^2 + 16 \sigma^2 \cos^2 \phi]^{1/2} d\phi \right] \quad (3-82)$$

Comparons l'expression entre crochets et l'Hamiltonien d'un bipolaron adiabatique, qui s'écrit :

$$H_{\text{bip}} = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - [(\lambda X)^2 + 4\sigma^2]^{1/2} \quad (3-83)$$

Ces deux expressions sont très proches, les profils de potentiel adiabatique comparables.

Cependant, la hauteur totale de la barrière de potentiel est $(N/2)$ fois la hauteur obtenue pour un seul bipolaron. Une inversion totale du système, analogue de l'effet tunnel d'un bipolaron, est par conséquent bloquée par l'effet coopératif, comme dans toute transition de phase où une symétrie continue laisse place à une symétrie discrète, caractérisée par un nombre fini de configurations équivalentes.

L'analogie avec le bipolaron adiabatique est, malgré tout, parfaitement valable : l'itinérance des électrons provoque une délocalisation (en σ/ϵ_b) des bipolarons localisés, assurant du même coup la cohérence sur tout le réseau qui permet à l'ordre à longue distance de s'établir.

On peut admettre que le critère d'adiabaticité $\sigma > (\epsilon_b \hbar \omega)^{1/2}$ tient toujours dans cette situation. Ce n'est pas évident car en principe les électrons doivent se délocaliser sur toute la chaîne pour assurer la cohérence donc l'instabilité. Cependant, un échange d'électrons entre bipolarons voisins suffit en fait pour leur faire préférer d'être séparés par un site plutôt que d'être proches voisins. Cette répulsion effective est un effet à courte portée et justifie donc l'adiabaticité si une condition locale telle que $\sigma > (\epsilon_b \hbar \omega)^{1/2}$ est respectée.

Notons que nous démontrons ici l'apparition en couplage fort d'une onde de densité de charge, exactement comme celle obtenue au § III.1.4.b. Elles sont cependant aussi différentes que le sont un bipolaron adiabatique et non-adiabatique (§ III.1.3). En particulier, l'effet d'échange qui les stabilise (répulsion effective des bipolarons) est un échange d'électrons dans le premier cas, de polarons dans le second (§ III.1.4.b).

Pour terminer ce paragraphe, remarquons que ce type d'approche revient aussi à effectuer un traitement de champ moyen, dans lequel on néglige les fluctuations de X. L'Hamiltonien est alors fonction de la variable $\langle X \rangle$, valeur moyenne du mode X :

$$H = \frac{N}{2} \left[\frac{1}{2} \mu \omega^2 \langle X \rangle^2 - \lambda n \langle X \rangle \right] + T \quad (3-84)$$

où T est le terme de transfert électronique et $n = N^{-1} \sum_i (n_{i1} - n_{i2})$. H est donc fonction du paramètre $\langle X \rangle$. Le théorème de Hellmann-Feynman s'applique et stipule que :

$$\frac{d}{d\langle X \rangle} \langle \psi(\langle X \rangle) | H(\langle X \rangle) | \psi(\langle X \rangle) \rangle = \langle \psi(\langle X \rangle) | \frac{dH(\langle X \rangle)}{d\langle X \rangle} | \psi(\langle X \rangle) \rangle \quad (3-85)$$

où $\psi(\langle X \rangle)$ est la fonction d'onde électronique. Le premier terme est nul (calcul variationnel). D'autre part :

$$\frac{dH(\langle X \rangle)}{d\langle X \rangle} = \frac{N}{2} [\mu \omega^2 \langle X \rangle - \lambda n] \quad (3-86)$$

Compte-tenu de la définition de η (équation (3-71)), l'égalité (3-86) conduit immédiatement à $\langle X \rangle = (\lambda/\mu\omega^2) \eta$, c'est-à-dire au résultat (3-78).

Nous comparerons au § 3 l'instabilité que nous venons de décrire avec l'instabilité de Peierls ; nous montrerons que ces deux instabilités sont non seulement très différentes, mais que de plus, elles s'excluent l'une l'autre.

III.2.2. La transition isolant-métal

L'instabilité précédente concerne l'état fondamental du système. Nous allons dans ce paragraphe effectuer une théorie de champ moyen de la transition de phase qui conduit à la dispersion de l'onde de charge. Cette théorie est analogue à celle effectuée par quelques auteurs dans le cas de l'instabilité de Peierls 'classique' (112, 113, 114).

Du fait que la bande de valence consiste en états liants (favorisant l'instabilité) et la bande de conduction en état antiliants, l'excitation d'un électron au-dessus du gap diminue celui-ci parce que l'électron ainsi excité ne participe plus à la liaison. Plus précisément, il se distribue sur les molécules 'longues' et contribue à affaiblir la distorsion périodique. On s'attend par conséquent à un rétrécissement du gap en augmentant la température, pour arriver finalement à une transition de phase vers une phase métallique sans distorsion (et sans onde de charge). La discussion de cette transition suit de près celle de Vegter et Kommandeur⁽¹¹⁴⁾ à propos de la transition de Peierls, dans un modèle de liaisons fortes. Le paramètre d'ordre sera la distorsion locale X. Calculons l'énergie libre électronique par électron. La fonction de partition électronique est donnée par le produit des fonctions de partition pour chacune des deux sous-bandes :

$$Z_{el} = \prod_k \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_k^- - \epsilon_F)]\}^2 \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_k^+ - \epsilon_F)]\}^2 \quad (3-87)$$

d'où l'énergie libre $F_{el}(X,T)$, ϵ_F étant le niveau de Fermi.

$$F_{el}(X,T) = \epsilon_F - \frac{2}{N\beta} \sum_{\tau=+,-} \sum_{k=0}^{\pi/2a} \ln \{1 + \exp[\beta(\epsilon_F - \epsilon_k^\tau)]\} \quad (3-88)$$

où l'index τ repère les deux sous-bandes ; ϵ_F est déterminé par :

$$1 = N^{-1} \sum_{\tau=+,-} \sum_{k=0}^{\pi/2a} \frac{2}{1 + \exp[\beta(\epsilon_k^\tau - \epsilon_F)]} \quad (3-89)$$

A la limite N infini (3-88) et (3-89) deviennent :

$$F_{el}(X,T) = \epsilon_F - \sum_{\tau=+,-} \frac{1}{\pi\beta} \int_0^{\pi/2} \ln \{1 + \exp[\beta(\epsilon_F - \epsilon_k^\tau)]\} d(ka) \quad (3-90)$$

$$1 = \sum_{\tau=+,-} \int_0^{\pi/2} \frac{d(ka)}{\pi \{1 + \exp[\beta(\epsilon_k^\tau - \epsilon_F)]\}} \quad (3-91)$$

A $T = 0$, le niveau de Fermi est situé à $\epsilon_F = 0$. Si nous supposons qu'il varie peu avec T et si nous ajoutons à (3-90) l'énergie élastique, nous obtenons l'énergie libre par molécule :

$$F(X,T) = - \frac{2\sigma}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[\left(\frac{\lambda^2 X^2}{16\sigma^2} + \cos^2 ka \right)^{1/2} + \frac{kT}{\sigma} \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{\lambda^2 X^2}{16\sigma^2} + \cos^2 ka \right)^{1/2} \right] \right\} \right] d(ka) + \frac{1}{4} \mu \omega^2 X^2 \quad (3-92)$$

Cette expression est tout à fait similaire à celle obtenue par Vegter et Kommandeur⁽¹¹⁴⁾, avec de plus, une approximation harmonique pour l'énergie du réseau. Il ressort de⁽¹¹⁴⁾ qu'une transition de phase du second ordre doit apparaître. En fait, l'ordre de la transition dépend de la forme de l'énergie de couplage (qui ici est linéaire). Suivant l'argument de Vegter et Kommandeur, la prise en compte plus réaliste de la variation avec X du niveau électronique (exponentielle par exemple, Cf. (3-5)) peut conférer au système suffisamment de coopérativité pour déclencher une instabilité du premier ordre.

On obtient la déformation d'équilibre en minimisant F(X,T) par rapport à X. Suivant pour cela⁽¹¹⁴⁾, la température de transition est calculée à l'aide d'un développement de F(X,T) à la Landau, en puissance de X. Elle est déterminée par :

$$I_2 (2\sigma/kT_C) = \sigma/\epsilon_b \quad (3-93)$$

$$\text{avec : } I_2(y) = \frac{2y}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\text{th}(y \cos \phi/2)}{y \cos \phi} \quad (3-94)$$

La variation de X avec la température ainsi obtenue est schématisée fig.28.

En couplage très fort, la discussion thermodynamique qui précède doit être prise plus qualitativement que quantitativement. Elle conduit en effet à des valeurs de kT_C de l'ordre de ϵ_b (si $\sigma \ll \epsilon_b$), soit de 10^3 à 10^4 K. T_C doit être réduit pour différentes raisons.

Nous savons que l'entropie du réseau doit être prise en compte ; les fluctuations thermiques vont donc réduire le paramètre d'ordre lorsque $kT \sim \hbar\omega_D$. De plus, et spécialement dans le cas d'une modulation aussi marquée

de la densité de charge, la répulsion coulombienne intramoléculaire doit réduire l'énergie de liaison locale de deux électrons et donc aussi l'onde de densité de charge (remarquons qu'au contraire, la répulsion électronique intramoléculaire ne peut que favoriser cette dernière).

Il n'est évidemment pas question d'appliquer ce modèle de champ moyen à un cristal unidimensionnel (qui ne comporte pas de transition à $T \neq 0$). Malgré tout, de telles approches de type champ moyen sont très utiles du moins du point de vue qualitatif, en ce qui concerne des composés quasi-unidimensionnels.

III.2.3. Compétition entre instabilités transverse et longitudinale

a) Comparaison des deux instabilités

Nous pouvons écrire d'une manière très générale en liaisons fortes l'Hamiltonien électronique d'un cristal moléculaire sous la forme :

$$H = \sum_{is} \epsilon_{is} n_{is} + \sum_{i \neq j, s} \sigma_{ij} c_{is}^+ c_{js} \quad (3-95)$$

Deux types de déformations sont envisageables pour un tel système : d'une part, des distorsions transversales ainsi que nous l'avons considéré précédemment, et dans ce cas, ce sont les ϵ_{is} (énergie des niveaux électroniques moléculaires) qui dépendent des paramètres de déformation (dans une théorie adiabatique intramoléculaire) ; d'autre part, des distorsions longitudinales, qui modulent les intégrales de transfert σ_{ij} (nous avons négligé, dans l'étude précédente, l'effet d'une déformation transverse sur les σ_{ij} , effet qu'on peut considérer comme faible).

Dans le premier cas, le couplage électron-phonon met en jeu les phonons optiques, dans le second cas, les phonons acoustiques du cristal moléculaire. Dans un cristal réel, les deux mécanismes interviennent nécessairement,

la considération de l'un ou de l'autre dépend de l'ordre de grandeur des deux constantes de couplage.

L'instabilité de Peierls 'classique' suppose les ϵ_{is} constants et laisse σ_{ij} varier avec la distance $R_i - R_j$ des deux molécules i, j . Pour une bande à demi-pleine, elle résulte en une dimérisation partielle du système, alternant 'grandes' et 'petites' intégrales de transfert. La modulation de charge qui en résulte est en général faible (Fig. 29).

Dans l'instabilité que nous avons décrite, il est au contraire possible d'obtenir de très grandes modulations de la densité de charge car on peut varier indépendamment l'énergie de couplage locale $\delta\epsilon_i(X)$ et l'intégrale de transfert σ qui s'oppose à la modulation, tandis que dans l'instabilité classique les deux sont liées.

Le mécanisme que nous avons explicité n'est pas seulement 'académique', pas plus que la transition de Peierls ! Rappelons que la plupart des cristaux quasi-unidimensionnels sont faits d'unités moléculaires empilées le long d'un axe. Des intégrales de transfert de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} eV sont courantes dans de tels systèmes. D'autre part, l'énergie des niveaux électroniques moléculaires peut dépendre - nous l'avons vu sur l'exemple simple d'une molécule diatomique- fortement d'une déformation quelconque de cette molécule. Quelques exemples de telles déformations sont suggérés sur la figure 30. Signalons que les degrés de liberté de rotation peuvent aussi intervenir⁽¹¹⁵⁾.

Il faut cependant mentionner qu'il est souvent difficile de distinguer expérimentalement (aux rayons X par exemple) entre les deux types de déformation (transverse ou longitudinale) si celles-ci correspondent à la même périodicité. Le bronze bleu de potassium $K_{0.3}MoO_3$ ⁽¹¹⁶⁾ possède en particulier une structure propice à la déformation transverse des "clusters"

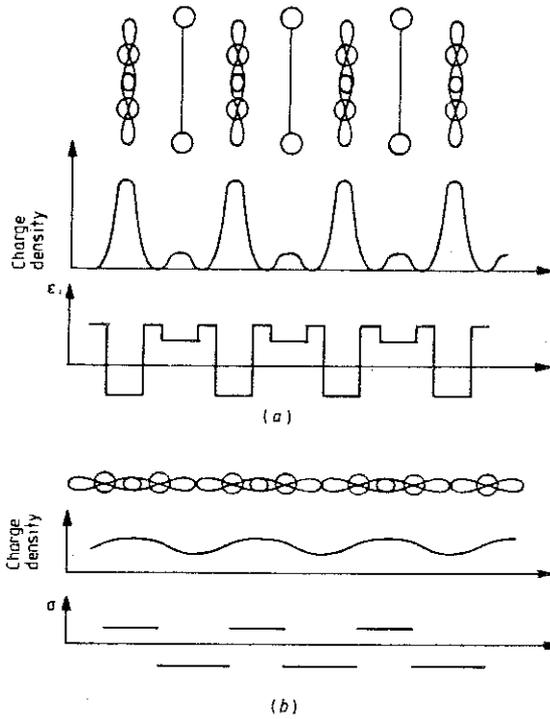
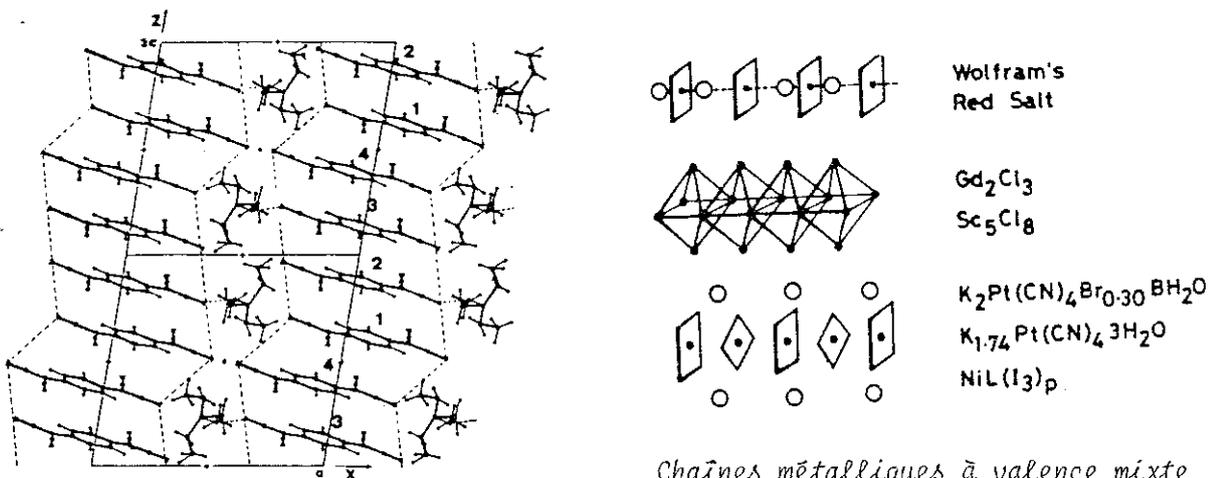


Figure 29

Comparaison de l'instabilité "transverse" (a) avec l'instabilité de Peierls classique "longitudinale" (b).

a) Onde de densité de charge presque saturée (en couplage fort) et modulation périodique des niveaux électroniques

b) Onde de densité de charge faible et modulation périodique des intégrales de transfert.



TEA-TCNQ

Figure 30

Exemples de cristaux "moléculaires" susceptibles de déformations "transverses".

d'atomes de Mo.

b) Compétition entre les deux types d'instabilités

Nous allons comparer l'apparition des deux instabilités. Elles font non seulement appel à des mécanismes différents, mais nous allons voir de plus qu'elles sont incompatibles. L'argument s'appuie sur la remarque suivante concernant la symétrie dans la phase ordonnée (toujours dans le cas d'une bande à moitié pleine). Dans l'instabilité transverse, les maxima de l'onde de densité de charge sont situés sur les molécules d'un sous-réseau. En revanche, dans l'instabilité longitudinale, les maxima de la densité électronique sont situés entre les molécules des dimères correspondant à une intégrale de transfert plus élevée.

Les deux ondes de charges sont donc incompatibles, on s'attend à une transition brutale de l'une à l'autre en variant le rapport des deux constantes de couplage.

Précisons ce phénomène quantitativement, en permettant aux ϵ_{is} et σ_{ij} de (3-95) de varier avec deux paramètres de déformation X_i (rétrécissement de la molécule i) et Y_i (déplacement de la même molécule le long de la chaîne) :

$$\epsilon_{is} = \epsilon_0 - \lambda_1 (X_i + \lambda_1/M \omega^2) \quad (3-96)$$

$$\sigma_{i,i+1} = \sigma_{i+1,i} = \sigma_0 + \frac{\lambda_2}{4} (Y_i - Y_{i+1}) \quad (3-97)$$

(3-97) signifie que σ_{ij} augmente lorsqu'on rapproche les sites i, j . Supposant $X_{2p} = -\frac{X}{2}$, $X_{2p+1} = +\frac{X}{2}$, $Y_{2p} = \frac{Y}{2}$, $Y_{2p+1} = -\frac{Y}{2}$..., l'Hamiltonien statique s'écrit, en posant $c_1 = \mu\omega^2$ et en introduisant un terme d'énergie élastique longitudinale $c_2 Y^2/2$ par dimère (couple de molécules):

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{N}{2} \left[\frac{1}{2} c_1 X^2 + \frac{1}{2} c_2 Y^2 \right] - \frac{\lambda_1}{2} X \sum_p (n_{2p} - 2p+1) \\
 & + \sum_p \left[\left(\sigma_0 + \frac{\lambda_2 Y}{4} \right) (c_{2p}^+ c_{2p+1} + c_{2p+1}^+ c_{2p}) + \left(\sigma_0 - \frac{\lambda_2 Y}{4} \right) \right. \\
 & \left. (c_{2p}^+ c_{2p-1} + c_{2p-1}^+ c_{2p}) \right] \quad (3-98)
 \end{aligned}$$

La diagonalisation s'effectue en définissant des états $|k_{1s}\rangle$, $|k_{2s}\rangle$ comme en (3-67). On obtient finalement la matrice 2-2 couplant les états $|k_{1s}\rangle$ et $|k_{2s}\rangle$.

$$\left[\begin{array}{cc} -\frac{\lambda_1 X}{2} & 2\sigma_0 \cos ka - i \frac{\lambda_2 Y}{2} \sin ka \\ 2\sigma_0 \cos ka + i \frac{\lambda_2 Y}{2} \sin ka & \frac{\lambda_1 X}{2} \end{array} \right] \quad (3-99)$$

La bande initiale se sépare donc en deux sous-bandes :

$$\varepsilon_k^\pm = \pm \left\{ \left(\frac{\lambda_1 X}{2} \right)^2 + 4\sigma_0^2 \cos^2 ka + \left(\frac{\lambda_2 Y}{2} \right)^2 \sin^2 ka \right\}^{1/2} \quad (3-100)$$

et l'énergie totale s'écrit pour une bande à moitié pleine :

$$E(X,Y) = \frac{N}{2} \left[\frac{1}{2} c_1 X^2 + \frac{1}{2} c_2 Y^2 + \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} \varepsilon_k^-(X,Y) d(ka) \right] \quad (3-101)$$

Nous définirons deux énergies de couplage caractéristiques : $\varepsilon_1 = \lambda_1^2/4c_1$ et $\varepsilon_2 = \lambda_2^2/4c_2$, et deux paramètres sans dimension $\alpha_1 = \sigma_0/\varepsilon_1$ et $\alpha_2 = \sigma_0/\varepsilon_2$ qui définissent la force de chaque couplage comparée à l'intégrale de transfert σ_0 . Un troisième paramètre nous sera utile, il est défini par le rapport $\eta = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ des deux énergies de couplage.

Utilisant deux variables réduites, définies par $X = (\lambda_1/c_1)x$ $Y = (\lambda_2/c_2)y$, la minimisation de (3-101) conduit à deux équations auto-cohérentes couplées :

$$x = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_1}{X} \right)^2 \cos^2 \phi + \left(\eta \frac{Y}{X} \right)^2 \sin^2 \phi \right]^{1/2}} \quad (3-102)$$

$$y = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \phi \, d\phi}{[\sin^2 \phi + \left(\frac{\alpha_1}{\eta y}\right)^2 \cos^2 \phi + \left(\frac{x}{\eta y}\right)^2]^{1/2}} \quad (3-103)$$

en plus des solutions triviales $x = 0$, $y = 0$.

Nous avons toute latitude de varier α_1 , ce qui conduit dans le cas $\lambda_2 = 0$ à la courbe de la figure 27. Par contre, ε_2 apparaît comme la variation de l'intégrale de transfert σ_0 , que nous avons développée linéairement en Y , et ne peut donc raisonnablement excéder σ_0 . Nous imposerons par conséquent la restriction $\alpha_2 > 1$, donc $\eta = \varepsilon_2/\varepsilon_1 = \alpha_1/\alpha_2 < \alpha_1$.

Nous avons tracé sur la figure 31, les courbes x , y en fonction de α_1 (l'inverse de la force de couplage transverse), pour différentes valeurs de α_2 (l'inverse de la force de couplage longitudinal). A faible couplage longitudinal ($\alpha_2 = 3$), l'instabilité transverse l'emporte et la variation de x avec α_1 est peu perturbée par le couplage longitudinal. Avec un couplage plus fort ($\alpha_2 = 2$), on voit apparaître une transition assez brusque de l'onde transverse (O.T.) vers l'onde longitudinale (O.L.) en augmentant α_1 . Cette transition devient tout à fait dramatique pour $\alpha_2 = 1$: aucune coexistence n'est possible entre ces deux instabilités de forces comparables, et les valeurs de α_1 définissent clairement deux régions distinctes. Des résultats analogues ont été obtenus par S. Robaszkiewicz^(164,165).

CONCLUSION

Tirons un bilan de ce chapitre consacré au couplage effectif entre plusieurs électrons, dû à l'effet polaron. Nous avons tout d'abord précisé les hypothèses sous-jacentes au modèle du cristal moléculaire. La clef de ce modèle est l'utilisation de niveaux électroniques moléculaires dépendant adiabatiquement des paramètres de la molécule, ce qui nécessite des électrons bien délocalisés sur de telles molécules. Il va de soi que la molécule

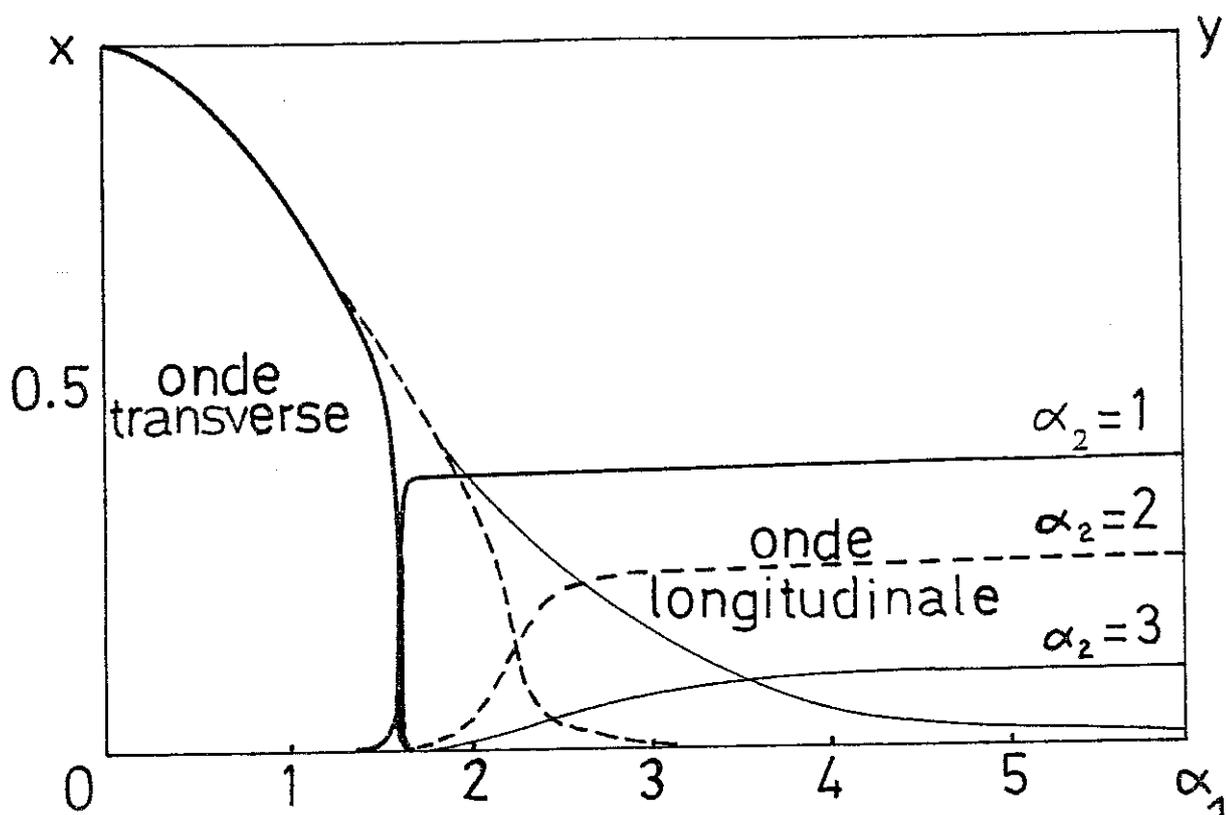


Figure 31

Compétition entre instabilité transverse et longitudinale :
variation des paramètres de déformation intramoléculaire (x)
et intermoléculaire (y) avec $\alpha_1 = \sigma_0/\varepsilon_1$ (mesurant la force du
couplage intramoléculaire), pour différentes valeurs de $\alpha_2 = \sigma_0/\varepsilon_2$
(mesurant la force du couplage intermoléculaire). Les deux instabi-
lités s'excluent pour α_2 petit.

diatomique représente le système le plus simple, mais que ce schéma s'étend également à des molécules plus complexes possédant éventuellement plusieurs degrés de liberté (vibration, rotation).

Une question que nous n'avons pas examinée est celle de la validité d'un couplage linéaire. Dans le cas de déformations importantes, plausibles en couplage fort, le couplage quadratique devrait être pris en compte. Par exemple, l'effet d'un terme de couplage en X^2 est évident, c'est la modification de la fréquence du mode X dans le sens d'un 'ramollissement' du mode en présence d'un électron. De tels couplages quadratiques sont d'ailleurs nécessaires pour expliquer certaines propriétés des cristaux moléculaires (35, 38).

L'alternative adiabatique-non-adiabatique s'est avérée tout aussi pertinente pour le bipolaron que le polaron simple. En couplage fort, le bipolaron 'non-adiabatique' consiste en une paire localisée couplée à l'ordre $\tilde{\sigma}/\epsilon_b$ ($\tilde{\sigma}$ est l'intégrale de transfert du polaron, non de l'électron) à des états à deux polarons sur deux sites voisins. Il en résulte un affaiblissement de la déformation associée à un électron, ce que nous avons décrit quantitativement sur la base d'un calcul variationnel.

Dans cette même description non-adiabatique, les bipolarons décrits précédemment peuvent à basse densité se condenser en une phase superfluide. A haute densité, s'ils sont toujours très fortement liés, ils préfèrent former une onde de densité de charge dont l'origine est la répulsion effective par échange de polarons.

Dans le régime adiabatique, le bipolaron consiste en une paire localisée couplée à l'ordre σ/ϵ_b à des états où un électron a été excité sur un site voisin. L'équivalent de ce mécanisme dans un système de N électrons

est également l'apparition d'une onde de densité de charge. Elle est aussi stabilisée par échange, mais d'électrons au lieu de polarons. Plus précisément, elle est stabilisée par l'itinérance des électrons 'nus' c'est-à-dire non accompagnés d'une déformation de réseau.

Dans ces deux régimes par conséquent, l'onde de densité de charge est stabilisée par action simultanée du couplage électron-phonon et de l'itinérance, même si la nature des excitations dues à cette dernière sont différents dans les deux cas. Il n'est donc en aucune manière besoin de faire appel à une répulsion coulombienne inter-site pour stabiliser une onde de charge, si le couplage électron-phonon est suffisamment fort.

Le problème du passage des bipolarons (non-adiabatiques) aux paires de Cooper a été brièvement discuté en III.1.6. Dans le cas adiabatique, en revanche, que dire de la condensation de Bose ? Ce problème reste ouvert, mais on peut conjecturer qu'à basse densité, lorsque les bipolarons ne se 'voient' pratiquement pas, la condensation de Bose reste possible, même si la nature de la paire quasi-localisée (bipolaron adiabatique) est légèrement modifiée. A plus haute densité, une onde de charge doit apparaître, stabilisée par l'itinérance. Mais la périodicité doit dépendre de la densité... Notons qu'Alexandrov et Ranninger n'ont considéré que des ondes de charge de période $2a$, et ceci pour toute densité. Kubo et Takada⁽¹¹⁷⁾ ont examiné la possibilité d'ondes de période différente, et éventuellement incommensurable.

En bref, on peut conjecturer que, dans le cas adiabatique et pour un même rapport σ/ϵ_b , les conclusions d'Alexandrov et Ranninger restent qualitativement correctes. Cependant, les effets adiabatiques augmentent nécessairement la mobilité des paires. La température de transition de l'état superfluide à l'état normal étant proportionnelle à l'intégrale de transfert bipolaronique⁽¹⁰²⁾, elle sera notablement plus élevée dans le cas adiabatique.

CHAPITRE IV

ETUDE DYNAMIQUE DU MODELE A DEUX SITES (SPIN-BOSON)



*"Les lumières de la géométrie, de la physique et de la mécanique m'en fournirent le dessein, et m'assurèrent que l'usage en serait infail-
liblé, si quelque ouvrier pouvait forger l'instrument dont j'avais imaginé le modèle".*

Pascal, "Pensées"

ETUDE DYNAMIQUE DU MODELE A DEUX SITES (SPIN-BOSON)

INTRODUCTION

Nous avons donné au chapitre I, § 4, une idée de l'aspect essentiel à notre avis, de l'effet polaron, qui est l'auto-cohérence, ou la non-linéarité. Le modèle à deux sites, présenté au chapitre II, § 1.2.b, est un modèle très simple qui contient tous les ingrédients nécessaires à la compréhension de la dynamique d'un petit polaron. Il exhibe en effet les deux mécanismes en compétition (et donc source de non-linéarité) : la délocalisation de l'électron sur les deux sites (terme σS_z de (2-24)) et l'abaissement d'énergie $\epsilon_p/2$ par formation d'un état polaron, qui conduit à la solution exacte à $\sigma = 0$ (§ II.3.1.a); $\epsilon_p/2$ est l'énergie de liaison de l'électron par effet polaron, et à $\sigma = 0$ la symétrie de la configuration moléculaire est brisée (Fig.7.b). Cette symétrie est rétablie par le transfert électronique ($\sigma \neq 0$) qui connecte les états polarons entre eux. En perturbations en σ , le transfert électronique s'accompagne de la relaxation du mode local de déformation vers la nouvelle configuration d'équilibre. Il en résulte si $\hbar\omega \ll \epsilon_p$, une très forte réduction de l'intégrale de transfert effective (équation (2-61)), d'où la notion d'auto-piégeage.

L'approche que nous proposons se démarque nettement de toutes celles que nous avons décrites au chapitre III. Elle est fondée sur un schéma dynamique propre à mettre en lumière la non-linéarité du problème. Plutôt que d'utiliser par exemple des fonctions de corrélation et un schéma de troncature, nous préférons utiliser les équations du mouvement de Heisenberg, facilement interprétables en termes d'équations dynamiques pour des variables classiques, à l'aide du principe de correspondance.

La signification du schéma semi-classique est discutée au § IV.1.2. Il permet d'envisager l'évolution du système comme découlant d'un véritable système dynamique d'équations non-linéaires couplées. Il est utile de pousser jusqu'au bout l'étude d'un tel système, et ceci d'un double point de vue :

- i) en tant que décrivant l'évolution approchée de la fonction d'onde du petit polaron localisé 'au voisinage' d'un site : oscillations non-linéaires qui doivent mettre en évidence les fréquences caractéristiques des états quantiques, et importance de la localisation en fonction du rapport σ/ε_D ;
- ii) du point de vue purement dynamique, dans le contexte de l'effet des non-linéarités dans les systèmes hamiltoniens : invariants adiabatiques, stochasticité (ou chaos).

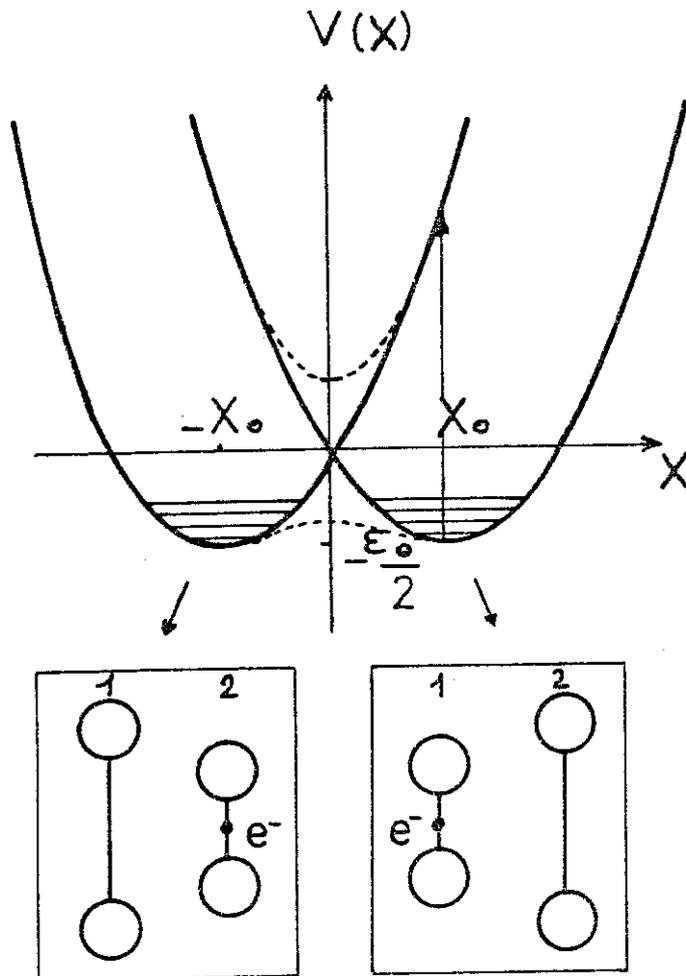
La connexion entre ces deux points de vue, l'un plutôt physique, l'autre plutôt mathématique, pose le problème difficile de la quantification des orbites d'un système classique : dans quelle mesure une 're-quantification' du système dynamique donnerait-elle accès, par exemple, au spectre des niveaux quantiques du système à deux sites ? Nous ne répondrons pas ici à cette question qui ouvre un champ d'intérêt considérable, tant du point de vue physique (états du petit polaron) que du point de vue fondamental (problème du chaos quantique), mais nous donnerons quelques idées qualitatives pouvant guider une telle étude.

IV.1. LA FORMULATION SEMI-CLASSIQUE DU MODELE A DEUX SITES

IV.1.1. L'approche dynamique

a) Signification physique de la représentation de spin 1/2

Notre point de départ sera l'Hamiltonien (2-25) du modèle à deux sites :



Modèle à deux sites. Courbes de potentiel du mode X à la limite $\sigma = 0$ (trait plein) et à la limite adiabatique (pointillés).

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \frac{\lambda}{2} X S_x + \sigma S_z \quad (4-1)$$

Rappelons que X et P représentent la coordonnée et l'impulsion associés au mode de déformation (X sera désormais appelé 'mode' pour simplifier) et que les composantes de \vec{S} , données par (2-23), décrivent l'électron en tant que système à deux niveaux. Ce sont à un facteur 2 près, les matrices de Pauli écrites dans la base des états délocalisés $|\pm\rangle = (1/\sqrt{2}) (|1\rangle \pm |2\rangle)$, correspondant à $S_z = \pm 1$. Ces états sont les états propres du dernier terme de (4-1), ils forment les deux états, séparés par 2σ , d'un 'dipôle' décrivant l'électron, le moment dipolaire étant S_x . Cette dernière grandeur est proportionnelle à la différence de densité de charge entre les deux sites 1 et 2. On sait par ailleurs que l'opérateur moment dipolaire n'est autre que :

$$\Pi = e a S_x, \quad S_x = c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2 \quad (4-2)$$

où a est la distance entre les deux molécules. C'est ce moment dipolaire qui se couple à un champ électrique par exemple. On voit donc que notre analogie avec un dipôle a plus qu'un simple caractère formel.

Les deux autres composantes de \vec{S} , S_y et S_z s'interprètent de la manière suivante : $S_y = i(c_1^+ c_2 - c_2^+ c_1)$ est proportionnel à l'opérateur densité de courant et S_z est l'opérateur parité pour la fonction d'onde de l'électron.

Nous avons remarqué au chapitre II que l'Hamiltonien (4-1) pouvait aussi décrire un système d'un spin et d'un champ couplés entre eux :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{S} ; \quad \vec{\mathcal{H}} = \left(\frac{\lambda X}{2}, 0, -\sigma \right) \quad (4-3)$$

En couplage faible, X oscille à la fréquence ω et le problème rappelle de très près celui de la résonance magnétique, avec un champ constant ($-\sigma$) suivant l'axe O_z . Mais nous sommes ici en couplage fort, ce qui signifie que le

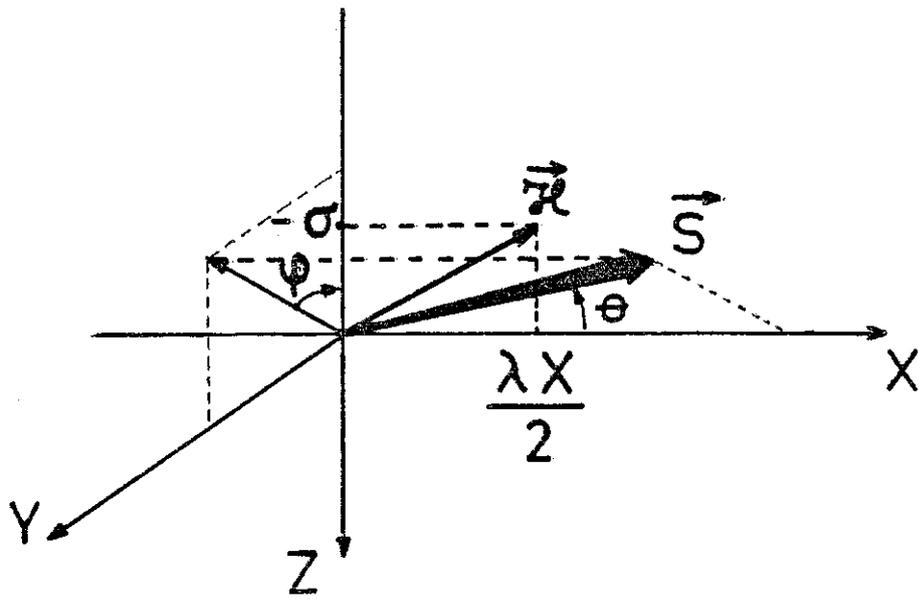


Figure 32

Représentation en termes d'un vecteur spin \vec{S} de l'état électronique, avec le champ magnétique effectif \vec{H}

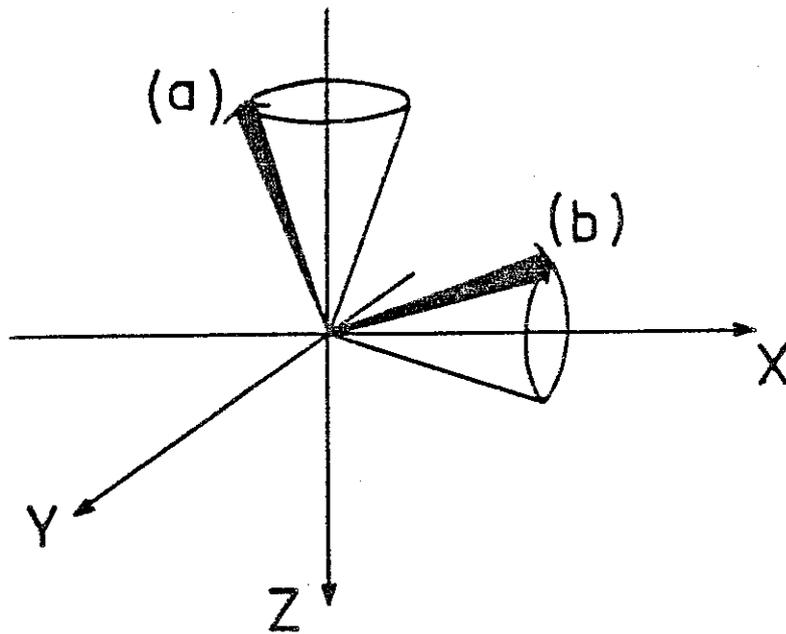


Figure 33

Mouvement de précession du spin dans deux cas particuliers

a) couplage nul, état résonnant $(|1\rangle - |2\rangle)/\sqrt{2}$:

$\vec{H} = (0, 0, -\sigma)$, fréquence de précession 2σ

b) $\sigma = 0$, électron localisé au site 1 : $\vec{H} = (\lambda X/2, 0, 0)$.

La fréquence de précession λX est modulée par l'oscillation de X .

spin réagit fortement sur le champ effectif $\vec{\mathcal{H}}$ (d'où la polarisation du mode !). L'image physique d'un spin dans un champ magnétique s'avèrera cependant fructueuse, et nous verrons ce que l'on peut tirer de la notion de résonance magnétique (Fig. 32).

b) Les équations de Heisenberg

Les équations de Heisenberg pour les opérateurs $A(t)$ ($A = X, P, S_x, S_y, S_z$) définis par ($\hbar \equiv 1$) :

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt} \quad (4-4)$$

sont données par :

$$\dot{A} = i [H, A] \quad (4-5)$$

Elles s'écrivent ici :

$$\dot{X} = \frac{P}{\mu} \quad (4-6a)$$

$$\dot{P} = -\mu \omega^2 X + \frac{\lambda}{2} S_x \quad (4-6b)$$

$$\dot{S}_x = -2\sigma S_y \quad (4-6c)$$

$$\dot{S}_y = 2\sigma S_x + \lambda X S_z \quad (4-6d)$$

$$\dot{S}_z = -\lambda X S_y \quad (4-6e)$$

On peut rassembler (4-6a) et (4-6b) en :

$$\ddot{X} + \omega^2 X = \frac{\lambda}{2\mu} S_x \quad (4-7)$$

qui traduit l'évolution du mode sous l'effet d'une force proportionnelle à la densité de charge électronique. Les équations (4-6c,d,e), elles, équivalent formellement à l'équation du mouvement classique :

$$\dot{\vec{S}} = 2 \vec{S} \times \vec{\mathcal{H}} \quad (4-8)$$

De plus, multipliant (4-6c) par la charge électronique e , on reconnaît la version discrétisée de l'équation de conservation de la charge :

$$\dot{\rho} + \frac{J}{a} = 0 \quad (4-9)$$

où $\rho = e S_x/2$, $J = \sigma e a S_y$ sont les opérateurs 'différence de charge' et 'courant du site 2 au site 1'.

On voit apparaître dans (4-6d) et (4-6e) les non-linéarités, en les termes $\lambda X S_z$ et $-\lambda X S_y$. Ces non-linéarités proviennent des relations de commutation des composantes du spin. Elles ont pour conséquence que la réponse du spin à un champ donné est non-linéaire. Il en va autrement pour la réponse du mode X au spin : cette réponse est automatiquement linéaire, compte-tenu de $[X, P] = i$ et de la forme $-(\lambda/2)X S_x$ du couplage électron-mode.

IV.1.2. L'approximation semi-classique

a) Deux cas particuliers

L'approximation semi-classique consiste à considérer les cinq variables X, P (ou la vitesse \dot{X}), S_x, S_y, S_z comme classiques. Examinons sa signification dans deux cas particuliers : le cas d'un oscillateur isolé ou polarisé d'une manière constante, et le cas d'un spin placé dans un champ externe classique.

Dans le premier cas, décrit par une équation du type :

$$\ddot{X} + \omega^2 X = A \quad (4-10)$$

où A est une constante, on se ramène à un oscillateur libre par la translation $X \rightarrow X - A/\omega^2$. C'est par exemple le cas de (4-7) lorsque, σ étant nul, $S_x = \pm 1$ exerce une force polarisante constante sur le mode X , ce qui donne

lieu aux vibrations d'oscillateurs déplacés associés aux deux états polarons.

Les valeurs moyennes X_c et P_c des opérateurs X et P dans un état quantique donné satisfont aux équations classiques :

$$\dot{X}_c = \frac{P_c}{\mu}, \quad \dot{P}_c = -\mu \omega^2 X_c \quad (4-11)$$

Si l'on requiert de plus que la valeur moyenne de :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2$$

soit égale à l'énergie classique :

$$\frac{P_c^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X_c^2$$

alors on aboutit à la description d'états cohérents (Glauber⁽¹¹⁸⁾ ; voir aussi Cohen-Tannoudji⁽¹¹⁹⁾). De tels états cohérents $|\alpha\rangle$ sont états propres de l'opérateur a :

$$a |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (4-12)$$

où α est un nombre complexe.

On peut encore écrire :

$$|\alpha\rangle = \exp [\alpha a^\dagger - \alpha^* a] |0\rangle \quad (4-13)$$

et les valeurs moyennes de X et P sont données par :

$$\begin{aligned} X_c &= \langle X \rangle = \sqrt{\frac{2}{\mu\omega}} \operatorname{Re}(\alpha) \\ P_c &= \langle P \rangle = \sqrt{2\mu\omega} \operatorname{Im}(\alpha) \end{aligned} \quad (4-14)$$

On remarque immédiatement que la partie vibrationnelle de la solution à $\sigma = 0$ (états polarons) est un état cohérent caractérisé par $\langle X \rangle = X_0$, $\langle P \rangle = 0$, où $X_0 = \lambda/2\mu\omega^2$.

Une telle description en termes d'états cohérents est correcte dans deux cas : fluctuations faibles, soit $\Delta X = (2\mu\omega)^{1/2} \ll \langle X \rangle$ et $\Delta P = (\mu\omega/2)^{1/2} \ll \langle P \rangle$, ou bien évolution d'un état qui était cohérent à $t = 0$, et dont on vérifie qu'il le reste à tout t . Dans ce dernier cas, il est simplement défini par $\alpha(t)$, où α est donné par (4-14) et où X_c, P_c sont les valeurs à l'instant t des variables classiques. L'évolution d'un état cohérent est donc entièrement définie par l'évolution classique.

Examinons la seconde situation, celle d'un spin 1/2 placé dans un champ classique $\vec{\mathcal{H}}(t)$. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\vec{\mathcal{H}}(t) \cdot \vec{S} \quad (4-15)$$

On vérifie que l'équation du mouvement $\dot{\vec{S}} = i[H, \vec{S}]$ s'écrit formellement :

$$\dot{\vec{S}} = \vec{S} \times \vec{\mathcal{H}}(t) \quad (4-16)$$

Si $\psi(0)$ est l'état du spin à l'instant $t = 0$, on tire de (4-16) l'équation du mouvement de la valeur moyenne $\dot{\vec{S}}_c = \langle \psi(0) | \dot{\vec{S}}(t) | \psi(0) \rangle = \langle \psi(t) | \dot{\vec{S}} | \psi(t) \rangle$

$$\dot{\vec{S}}_c = \vec{S}_c \times \vec{\mathcal{H}}(t) \quad (4-17)$$

D'autre part, la donnée de $\langle S_x(t) \rangle, \langle S_y(t) \rangle, \langle S_z(t) \rangle$ spécifie entièrement l'état $|\psi(t)\rangle$, ce que l'on peut vérifier en remarquant que la matrice densité associée à l'état de spin $|\psi\rangle$ est donnée par :

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi| \quad (4-18)$$

et donc que, dans la base $|i\rangle$ où $|i\rangle = (|+\rangle, |-\rangle)$ sont les états propres de S_z :

$$\rho_{ij} = \langle i | \rho | j \rangle = \langle \psi | (|j\rangle \langle i|) | \psi \rangle \quad (4-19)$$

soit successivement :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\rho_{++} - \rho_{--}) &= \langle S_z \rangle ; \rho_{++} + \rho_{--} = 1 \\ \frac{1}{2} (\rho_{-+} + \rho_{+-}) &= \langle S_x \rangle \\ \frac{1}{2i} (\rho_{-+} - \rho_{+-}) &= \langle S_y \rangle \end{aligned} \quad (4-20)$$

Les coefficients de ρ sont donc entièrement déterminés par la donnée de $\langle S_x \rangle$, $\langle S_y \rangle$, $\langle S_z \rangle$. Ce résultat est particulier à un spin 1/2 et a pour conséquence que toute l'information relative à l'évolution d'un spin quantique dans un champ classique donné est contenue dans l'équation classique (4-16).

b) 'L'état cohérent' du petit polaron

Examinons à la lumière de ce qui précède l'approximation semi-classique du système (4-6). Si nous voulons définir entièrement l'état du système par la donnée de $X(t)$, $P(t)$, $\vec{S}(t)$, il nous faut considérer que le mode est dans un état cohérent dépendant du temps, ce qui restreint l'espace des états vibrationnels. Par contre, à cause de la remarque précédente sur le spin 1/2, n'importe quel état du spin est entièrement spécifié par $\vec{S}(t)$.

Le schéma semi-classique revient à découpler les termes $X S_z$ et $X S_y$ de (4-6). Si $|\psi(t)\rangle$ est un état du système tel que les valeurs moyennes $\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$ (où $A = X, P, \vec{S}$) satisfont à (4-6), il faut que $|\psi(t)\rangle$ soit également découplé. On vérifie alors que l'on peut prendre :

$$|\psi(t)\rangle = | \phi_{\text{mode}}(t) \rangle | \psi_{e1}(t) \rangle \quad (4-21)$$

avec :

$$| \phi_{\text{mode}}(t) \rangle = \exp [\alpha(t) a^+ - \alpha^*(t) a] | 0 \rangle \quad (4-22)$$

$$X(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \operatorname{Re} \alpha(t), \quad P(t) = \sqrt{2\mu\omega} \operatorname{Im} \alpha(t) \quad (4-23)$$

$$\text{et : } | \psi_{e1}(t) \rangle = \cos \frac{\theta(t)}{2} | 1 \rangle + \sin \frac{\theta(t)}{2} e^{-i\phi(t)} | 2 \rangle \quad (4-24)$$

les angles $\theta(t)$, $\phi(t)$ définissent le vecteur classique $\vec{S}(t)$ (encore appelé vecteur de Bloch) (Fig. 32) :

$$\begin{aligned} S_x(t) &= \cos \theta(t) \\ S_y(t) &= \sin \theta(t) \cos \phi(t) \\ S_z(t) &= \sin \theta(t) \sin \phi(t) \end{aligned} \tag{4-25}$$

Dans ce modèle, la fonction d'onde se déforme continûment ; une telle évolution est représentée sur la figure 34.

On peut considérer qu'à tout instant le système électron-mode est dans l'état $|\psi(t)\rangle$ dont l'évolution est définie par les équations non-linéaires classiques (4-6). Dans un certain sens, on peut qualifier (4-21) "d'état cohérent" semi-classique du petit polaron. Le couplage non-linéaire entre X, P d'une part, \vec{S} d'autre part traduit une partie de l'interaction entre les deux sous-systèmes, mode et électron. Le schéma précédent tient compte de ce qu'on pourrait appeler les 'corrélations classiques' entre les deux mouvements. Par contre, les corrélations quantiques (fluctuations corrélées du mode et du spin) ne sont pas prises en compte.

Du point de vue des transitions électroniques entre les deux sites qui correspondent aux fluctuations de la charge (fluctuations très importantes dans le cas présent), elles sont contenues dans l'état (4-24). Le caractère quantique de l'électron est pris en compte dans ce modèle dès que l'électron est décrit par un système à deux niveaux. Par contre, le saut de l'électron accompagné d'une inversion de la configuration moléculaire (saut du polaron) n'est pas décrit ici. Plus généralement, dans l'espace des phases défini par X, P, \vec{S} , l'évolution est limitée aux régions permises classiquement par la valeur de l'énergie :

$$E = \frac{1}{2} \mu(\dot{X}^2 + \omega^2 X^2) - \frac{\lambda}{2} X S_x + \sigma S_z \tag{4-26}$$

Chaque état polaron est associé à un domaine de cet espace de phases. Les deux domaines symétriques sont séparés par une barrière de l'ordre de $\epsilon_b/2$, à travers laquelle s'effectuent les transitions tunnel du polaron (Fig. 35).

On peut espérer par ce schéma décrire correctement l'évolution d'un petit polaron auquel on interdirait l'effet tunnel, et qui resterait donc localisé 'au voisinage' d'un site donné. D'autre part, lorsque ce système à deux sites sera couplé au reste du réseau (chapitre V), il permettra de traiter le régime haute température dans lequel l'effet tunnel est négligeable comparé aux transitions 'par dessus la barrière'.

IV.1.3. Etude du système dynamique (sous la forme (4-6))

a) Energies caractéristiques et différents régimes

Définissons une variable réduite pour le mode par :

$$x = \frac{X}{X_0}, \quad X_0 = \frac{\lambda}{2\mu\omega^2} \quad (4-27)$$

où X_0 est la polarisation statique associée à un état polaron. Le système (4-6) se réécrit alors sous la forme :

$$\ddot{x} + \omega^2 (x - S_x) = 0 \quad (4-28a)$$

$$\dot{S}_x = -2\sigma S_y \quad (4-28b)$$

$$\dot{S}_y = 2\sigma S_x + 2\epsilon_b x S_z \quad (4-28c)$$

$$\dot{S}_z = -2\epsilon_b x S_y \quad (4-28d)$$

où l'on reconnaît les trois paramètres énergétiques du problème : l'intégrale de transfert σ mesurant la délocalisation de l'électron, la fréquence des vibrations ω et l'énergie de polaron ϵ_b (énergie de liaison de l'électron, ou de relaxation du réseau). Nous nous intéresserons dans tout ce qui suit à la situation d'un électron intrinsèquement déjà très localisé, soit $\sigma/\epsilon_b \ll 1$.

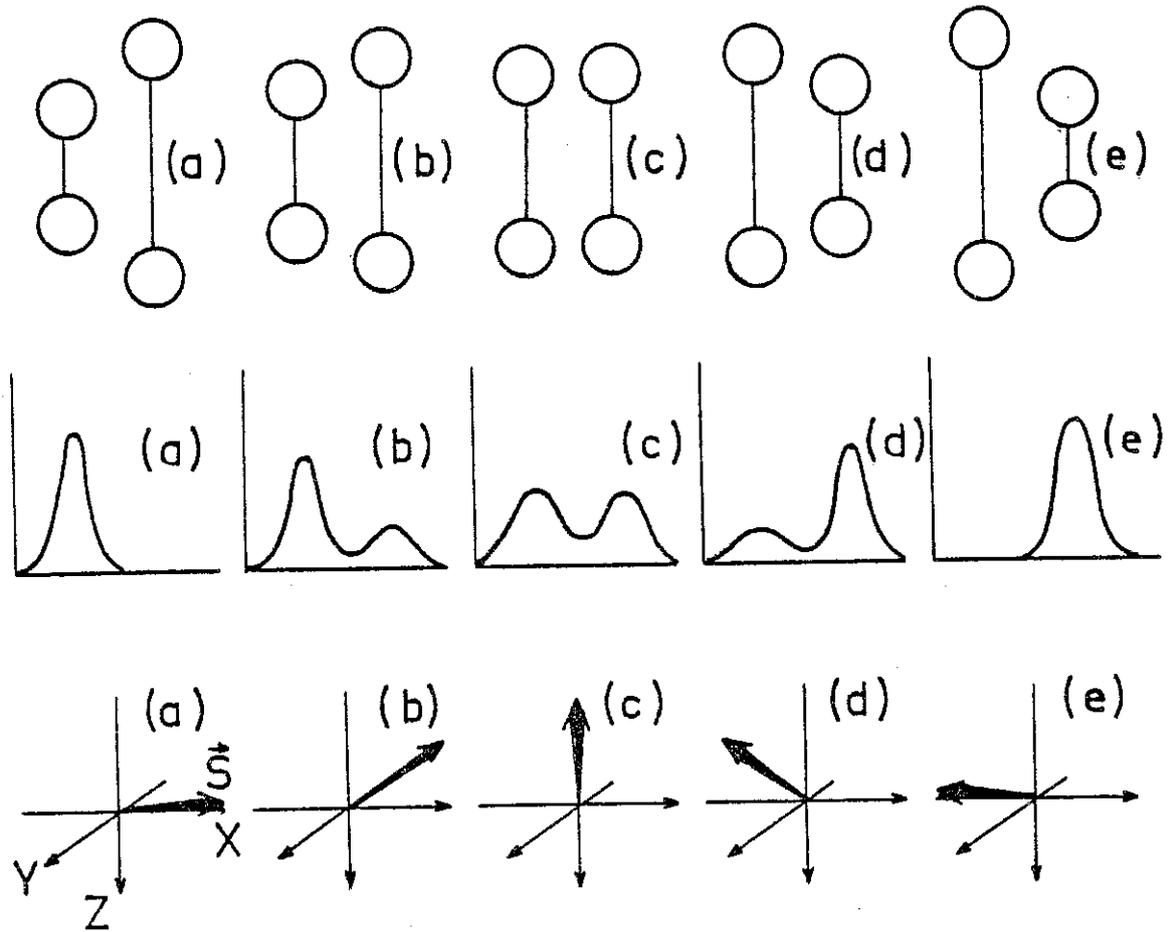


Figure 34

Exemple d'évolution dans le temps du système polaronique : transition continue d'un état polaron à l'autre par l'intermédiaire d'une coïncidence : la densité de charge se transfère progressivement, accompagnée d'une déformation également progressive.

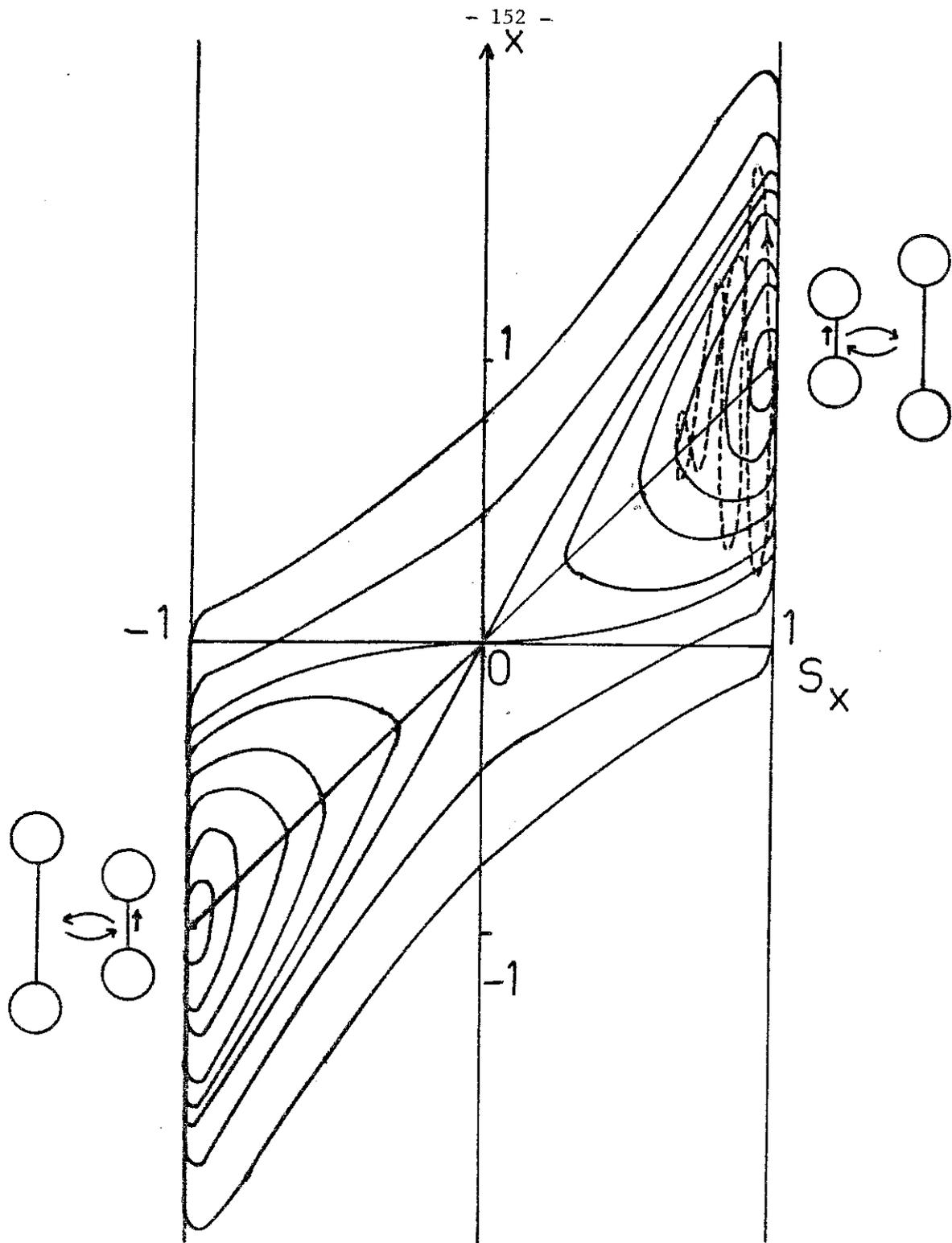


Figure 35

Courbes d'égale énergie en variables S_x , $x = X/X_0$, calculées pour $\dot{x} = 0$ et $S_y = 0$. On distingue les deux domaines symétriques associés à chaque état polaron. Sur la même figure est représenté (pointillés) un exemple d'évolution des variables x , S_x toujours à énergie constante, mais pour des valeurs de $\dot{x}(t)$ et $S_y(t)$ déterminés par les équations dynamiques (4.28) (l'énergie cinétique initiale du mode étant non nulle, $\dot{x}(0) \neq 0$).

Le paragraphe IV.1.3.c montre d'ailleurs comment ce dernier paramètre sépare deux régimes de fonctionnement, bistable (avec auto-piégeage) si $\sigma/\epsilon_b < 1$, monostable au contraire si $\sigma/\epsilon_b > 1$.

On supposera de plus que $\omega \ll \epsilon_b$, qui est la condition de couplage fort. On vérifie en effet que le rapport de la polarisation statique X_0 aux fluctuations de point zéro $\Delta X = 1/\sqrt{2\mu\omega}$ est tel que :

$$\frac{X_0}{\Delta X} = \sqrt{\frac{\epsilon_b}{2\omega}} \quad (4-29)$$

Enfin, nous nous intéresserons principalement au régime dit 'non-adiabatique' (voir les § II.2.1. et II.3.1.a) défini par $\sigma \ll \sqrt{\epsilon_b \omega}$.

b) Points fixes du système. Structure de l'espace des phases

Les solutions stationnaires s'obtiennent en faisant $\dot{x} = 0$, $\ddot{x} = 0$, $\dot{S}_x = \dot{S}_y = \dot{S}_z = 0$, et se séparent en deux types de points fixes :

$$i) x = S_x = \pm \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma}{\epsilon_b}\right)^2} ; S_y = 0 ; S_z = -\frac{\sigma}{\epsilon_b} ; \dot{x} = 0 \quad (4-30)$$

$$ii) x = 0 ; \dot{x} = 0 ; S_x = S_y = 0 ; S_z = \pm 1 \quad (4-31)$$

Ces solutions s'interprètent nécessairement comme des cas particuliers de la solution adiabatique du problème. On doit en effet retrouver certains points des potentiels adiabatiques $V_{\pm}(x)$ (voir § II.2.2.), en particulier ceux obtenus en diagonalisant l'Hamiltonien électronique avec $x = 0$. On vérifie effectivement que les valeurs de x dans le cas i) correspondent aux minima du potentiel $V_{-}(x)$ (Fig. 9), et que les valeurs de S_x, S_y, S_z sont celles associées à l'état électronique $|\psi_{-}(x)\rangle$ pour cette valeur particulière de x . D'autre part, $x = 0, S_z = -1$ (resp. $+1$) dans le cas i) caractérisent le maximum de $V_{-}(x)$ (resp. le minimum de $V_{+}(x)$), $S_z = \pm 1$ n'étant autre que la parité de l'état électronique. Nous appellerons les deux pre-

miers points fixes, les points fixes de 'petit polaron' correspondant aux états localisés et notés PFL - nous savons qu'ils n'existent que si $\sigma < \epsilon_b$ - et noterons les deux autres PFD (D pour 'délocalisé').

En-dehors de ces points fixes, la dynamique décrite par les équations non-linéaires (4-28) s'écarte de la dynamique classique d'une particule dans un des profils de potentiel $V_{\pm}(x)$, que nous pouvons appeler la solution adiabatique semi-classique. Elle doit cependant réapparaître pour de grandes valeurs de $\sigma/\sqrt{\epsilon_b} \omega$, le paramètre d'adiabaticité.

L'énergie des points fixes PFL est :

$$E_{\text{PFL}} = -\frac{\epsilon_b}{2} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b} \quad (4-32)$$

L'énergie des points fixes PFD est $\pm \sigma$, les deux points fixes PFL de petit polaron sont donc séparés par une barrière :

$$\Delta E = \frac{\epsilon_b}{2} + \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b} - \sigma \quad (4-33)$$

Remarquons que la forme même des équations du mouvement du spin interdit au système d'équations (4-28) d'être mis sous une forme potentielle, telle que :

$$\dot{X} = -\nabla_X V(X) \quad (4-34)$$

où $X = (x, \dot{x}, S_x, S_y, S_z)$. On peut cependant se représenter la dynamique de ce système comme s'effectuant à énergie constante dans l'une ou l'autre des deux 'bassins' dans l'espace des phases, séparés par une barrière de l'ordre de $\epsilon_b/2$, ceci si l'énergie est inférieure à $-\sigma$. Dans le cas contraire, le système peut osciller entre les deux bassins, ce que vérifient les simulations numériques (voir § d) (Fig. 35).

On peut décomposer l'énergie E (écrite avec les variables réduites x, \dot{x}) d'une manière qui sépare nettement les oscillations du mode du petit polaron proprement dit :

$$E = \frac{\epsilon_b}{2} [(x - S_x)^2 + \frac{\dot{x}^2}{\omega^2}] + [-\frac{\epsilon_b}{2} S_x^2 + \sigma S_z] \quad (4-35)$$

(rappelons ici que S_x^2 s'interprète comme le carré de la valeur moyenne de S_x dans l'état $|\psi(t)\rangle$). Le premier terme représente l'énergie d'un oscillateur harmonique déplacé de S_x , décrivant donc le mode dans un état polaron où la charge électronique serait répartie entre les deux sites. Le second terme, énergie obtenue pour $x = S_x$ et $\dot{x} = 0$, représente l'énergie fondamentale de cet état polaron (énergie semi-classique de petit polaron). Nous la noterons E_p .

Examinons la stabilité des points fixes précédents par la méthode de linéarisation, (X_i) désignant la matrice des coordonnées du système ; (X_{i0}) celle de l'un des points fixes, et $(X'_i) = (X_i) - (X_{i0})$ l'écart au point fixe, le système dynamique (4-28) s'écrit :

$$(\dot{X}'_i) = [A] (X'_i) + (B(X'_i)) \quad (4-36)$$

où $[A]$ est la matrice du système linéarisé. La diagonalisation de A fournit pour chaque point fixe les modes propres d'évolution près des points fixes (les termes non-linéaires $B(X'_i)$ étant petits), sous la forme de combinaisons linéaires Q_j des X_i :

$$Q_j = \sum \alpha_{ij} X_i \quad (4-37)$$

satisfaisant, aux non-linéarités près, à :

$$\dot{Q}_j = \lambda_j Q_j \quad (4-38)$$

Donnons les valeurs et modes propres associés à chacun des points fixes.

$$i) \text{ PFL : } \lambda_1 = 0, Q_1 = -\epsilon_b S_x^0 S'_x + \sigma S'_z \quad (4-39)$$

La variable Q_1 dans laquelle on reconnaît l'expression linéarisée de notre énergie de polaron E_p est stationnaire et n'évolue que du fait des non-

linéarités. C'est donc une variable lente du système dynamique près de l'un des PFL ; on reconnaît ici un invariant adiabatique du problème.

Les autres valeurs propres sont :

$$\lambda_{2,3} \approx \pm i\omega \quad (4-40)$$

le mode propre associé étant essentiellement donné par les composantes $x-S_x$, \dot{x} du 'mode déplacé' oscillant à la fréquence ω , et :

$$\lambda_{4,5} \approx 2i \epsilon_b \quad (4-41)$$

le mode propre associé traduisant la précession du spin autour de l'axe Ox . Les valeurs propres sont imaginaires pures, et reflètent les fréquences propres du mouvement non perturbé ($\sigma = 0$). Un développement plus poussé prenant en compte les non-linéarités à l'ordre le plus bas fait apparaître des oscillations de basse fréquence de Q_1 , résultant du couplage non-linéaire (proportionnel à σ) entre les oscillations du mode et du spin. Tout ceci sera réexaminé dans la partie 2 d'une manière plus systématique, en variables action-angle, notamment en dégageant les résonances entre les deux oscillations.

ii) PFD, $S_z = -1$

On trouve toujours la valeur propre $\lambda_1 = 0$, dont l'invariant associé est S_z , et l'oscillation à la fréquence ω , soit $\lambda_{2,3} \approx \pm i\omega$. En revanche, la précession à la fréquence $2 \epsilon_b$ laisse place à deux modes, l'un stable, l'autre instable, les valeurs propres étant :

$$\lambda_{4,5} \approx \pm \sqrt{\epsilon_b \sigma} \quad (4-42)$$

Le point fixe est un point selle. L'instabilité est évidente dans la limite adiabatique si l'on considère le maximum du potentiel $V_-(X)$ (Fig. 9).

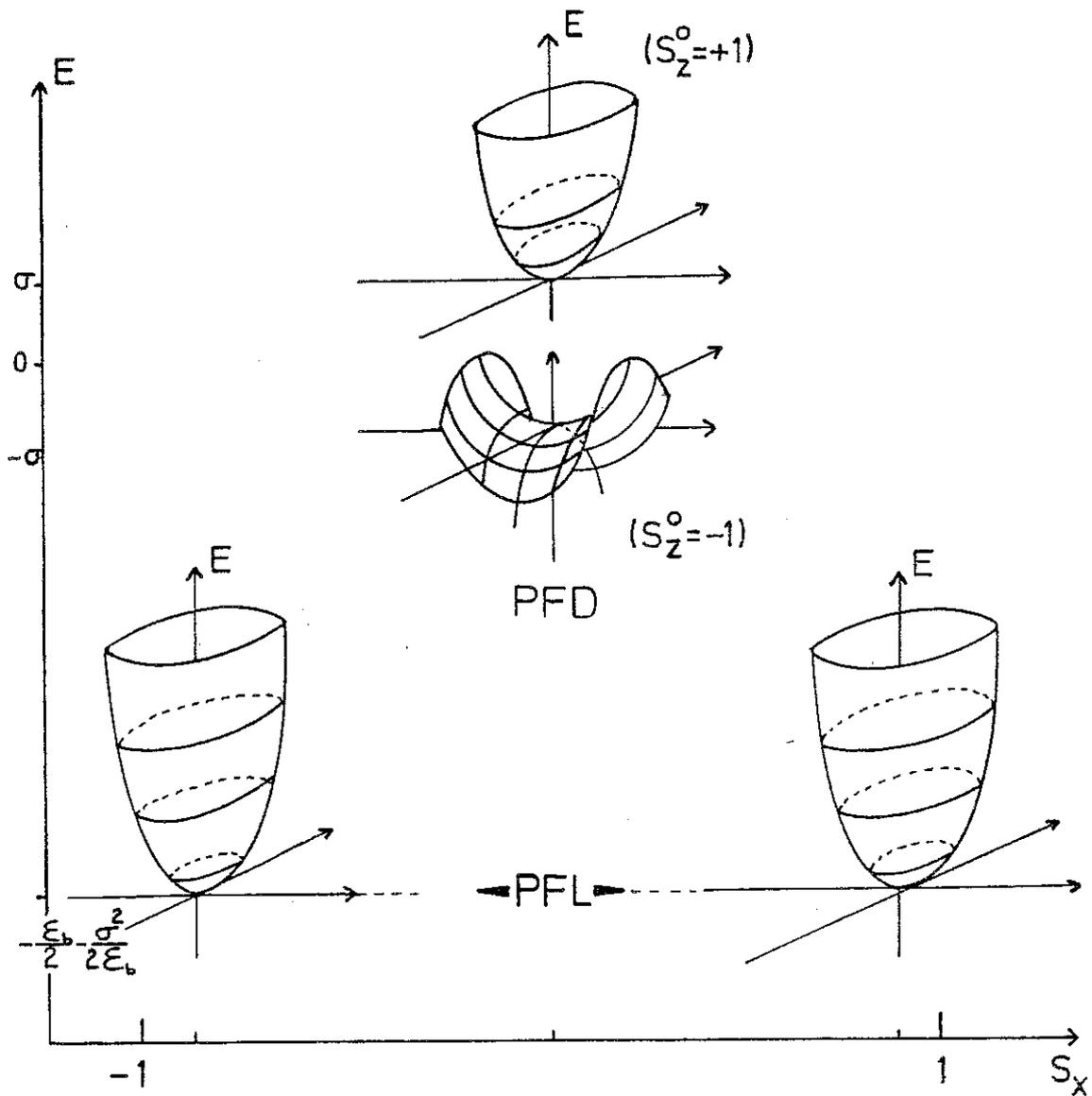


Figure 36

Représentation schématique des points fixes du système PFL (états polaron, localisés) et PFD (états délocalisés). Pour chaque point fixe, on utilise un espace réduit à trois dimensions, la direction verticale étant celle de l'énergie et les deux autres, celles des coordonnées propres associées à chacune des deux valeurs propres non nulles.

iii) PFD, $S_z = + 1$

Les valeurs propres $\lambda_{4,5}$ sont de nouveau imaginaires :

$$\lambda_{4,5} \approx \pm i\sqrt{\epsilon_b} \sigma \quad (4-43)$$

ce qui traduit la stabilité du point fixe (voir la courbe de potentiel adiabatique $V_+(x)$). La figure 36 montre la structure des quatre points fixes.

c) Décomposition de la dynamique : potentiel bistable lentement variable

On peut tenter de résoudre d'une manière approchée le système dynamique (4-28) en observant que S_x est une variable lente si σ est petit. La solution de (4-28a) peut s'écrire d'une manière générale :

$$x(t) = S_x(t) + x'(t) \sin(\omega t + \phi(t)) \quad (4-44)$$

où x' et ϕ sont respectivement une amplitude et une phase lentement variables : \dot{x}' et $\dot{\phi}$ tendent vers zéro avec σ . Négligeons cette variation et reportons cette solution dans les équations (4-28 b,c,d) :

$$\dot{S}_x = - 2\sigma S_y \quad (4-45a)$$

$$\dot{S}_y = 2\sigma S_x + 2 \epsilon_b S_x S_z + 2 \epsilon_b x' S_z \sin(\omega t + \phi) \quad (4-45b)$$

$$\dot{S}_z = - 2 \epsilon_b S_x S_y - 2 \epsilon_b x' S_y \sin(\omega t + \phi) \quad (4-45c)$$

Ce nouveau système dynamique décrit la réponse d'un spin à un champ oscillant anisotrope $\vec{\mathcal{H}}' = (\epsilon_b x' \sin(\omega t + \phi), 0, -\sigma)$. Par contre-réaction, le spin subit aussi un champ $(\epsilon_b S_x, 0, 0)$, source de non-linéarités.

Si nous ne conservons que la partie homogène du système (4-45), c'est-à-dire pour une amplitude nulle $x' = 0$, le système devient :

$$\dot{S}_x = - 2\sigma S_y \quad (4-46a)$$

$$\dot{S}_y = 2\sigma S_x + 2 \epsilon_b S_x S_z \quad (4-46b)$$

$$\dot{S}_z = - 2 \epsilon_b S_x S_y \quad (4-46c)$$

Ce système possède, en plus de la norme du spin $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 1$, une intégrale supplémentaire, qui n'est autre que l'énergie de polaron :

$E_p = - (\epsilon_b/2)S_x^2 + \sigma S_z$. (4-46) se réduit alors simplement à :

$$\ddot{S}_x = - \frac{dV(S_x)}{dS_x} \quad (4-47)$$

où $V(S_x)$ est une fonction potentiel paramétrée par E_p :

$$V(S_x) = 2(\sigma^2 + \epsilon_b E_p) S_x^2 + \frac{\epsilon_b^2}{2} S_x^4 \quad (4-48)$$

Ce type de potentiel est bien connu dans l'étude des transitions de phases. Il apparaît aussi fréquemment dans les modèles décrivant des systèmes coopératifs à plusieurs degrés de liberté, tels que le laser et certains systèmes chimiques⁽¹²⁰⁾. Le potentiel $V(S_x)$ présente deux puits symétriques si $E_p < -\sigma^2/\epsilon_b$, et un seul si $E_p > -\sigma^2/\epsilon_b$.

Si l'amplitude x' de l'oscillation dans (4-44) est non nulle, E_p va évoluer suivant :

$$\dot{E}_p = - 2\sigma \epsilon_b x' S_y \sin(\omega t + \phi) \quad (4-49)$$

Si l'amplitude est faible (mouvements de faible énergie par rapport à l'une des PFL), l'évolution de E_p est très lente, et E_p est un invariant adiabatique vis à vis de l'oscillation du mode. On peut donc décomposer la dynamique du système en une évolution rapide -oscillation de S_x dans un puits de $V(S_x)$, à une fréquence $\sim 2 \epsilon_b$ reflétant la précession du spin- et une lente modulation du potentiel $V(S_x)$ par l'intermédiaire de la variable E_p . Il apparaît que ces deux mouvements interagissent non-linéairement via la variable S_y présente dans (4-49) (Figs. 37 et 38).

La valeur minimale de E_p étant $E_p^{\min} = -(\epsilon_b/2) - (\sigma^2/2 \epsilon_b)$, on voit que la condition de bistabilité $E_p < -(\sigma^2/\epsilon_b)$ ne peut être remplie que si $\sigma < \epsilon_b$. Dans le cas contraire, le potentiel $V(S_x)$ ne peut être que monostable. On peut ainsi réinterpréter le critère de formation d'un petit polaron, qui traduit simplement la préférence de l'électron à se localiser.

La valeur de S_x aux minima du potentiel bistable $V(S_x)$ est :

$$S_x^{\circ} = \left[1 - \frac{\sigma^2}{\epsilon_b} - 2 \frac{E'_p}{\epsilon_b} \right]^{1/2} \quad (4-50)$$

où $E'_p = E_p - E_p^{\min}$ désigne l'écart de E_p à sa valeur minimale. S_x° est en quelque sorte une 'moyenne' de S_x , dans le sens d'une moyenne sur les échelles de temps rapides.

Signalons que le modèle décrit par les équations (4-45) est tout à fait similaire à celui étudié par Inoue et Koga⁽¹²¹⁾ dans un problème de réponse chaotique d'un pseudo-spin à un champ oscillant, avec une contre-réaction systématique introduite a priori. Nous montrerons dans la deuxième partie que ce modèle, en tant que cas particulier du modèle semi-classique de petit polaron, est en fait hamiltonien (du point de vue classique) et qu'une formulation en variables action-angle permet de préciser la nature du chaos dans ce système. Remarquons pour finir que les éq. (4-28) avec $x=S_x$ sont exactement équivalentes à l'équation de Schroedinger non-linéaire (2-90), mais pour le modèle discret.

d) Simulations numériques du système dynamique

Des simulations numériques de l'évolution des variables x , \dot{x} , S_x , S_y , S_z , déterminée par les équations (4-28) ont été faites sur un micro-ordinateur Apple II. Les équations du mouvement ont été transformées en équations aux différences finies par une méthode de Runge-Kutta et intégrées pas à pas. Les erreurs d'arrondi ont été contrôlées en calculant la variation des constantes du mouvement : le pas (intervalle de temps entre deux itéra-

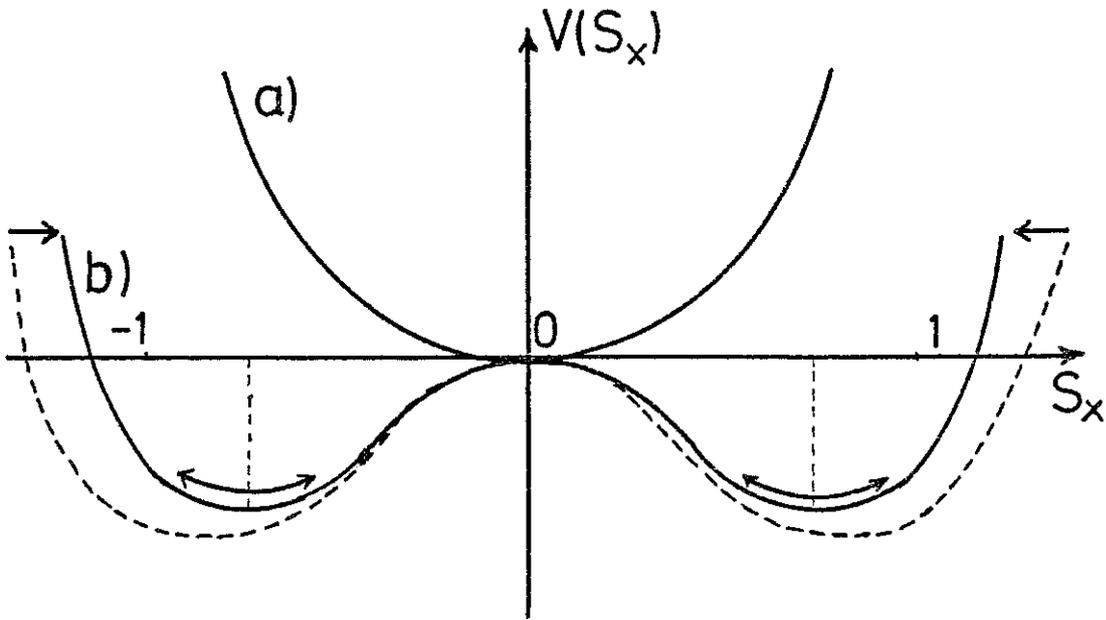


Figure 37

Décomposition du mouvement en

i) oscillation rapide dans un potentiel $V(S_x)$ (solution exacte si $x = S_x$)

ii) déformation lente du potentiel avec la variable

$$E_p = - (\epsilon_b/2) S_x^2 + \sigma S_z$$

Les cas (a) (potentiel monostable) et (b) (potentiel bistable) correspondent respectivement à $E_p > -\frac{\sigma^2}{2\epsilon_b}$ et $E_p < -\frac{\sigma^2}{2\epsilon_b}$

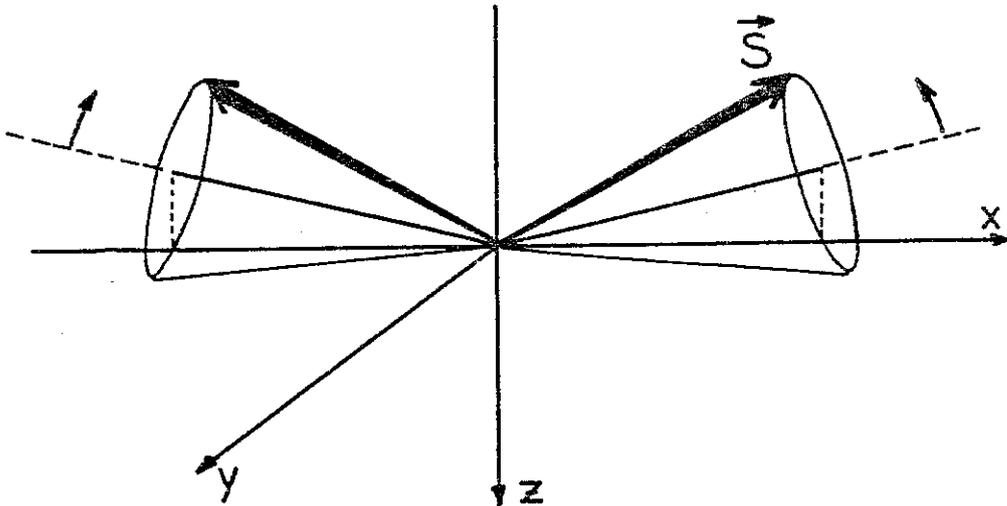


Figure 38

Traduction des deux mouvements précédents dans l'image d'un spin précessant (rapidement) autour d'un axe évoluant (lentement) avec la variable E_p

tions) a été choisi de telle sorte que l'erreur en énergie ne dépasse pas 10^{-5} au bout d'un calcul. En ce qui concerne la norme du spin $|\vec{S}|^2 = 1$, elle a été renormée à chaque pas, de façon à éviter les divergences qui apparaissent inévitablement lorsque $|\vec{S}|^2$ devient supérieur à un. Il va de soi qu'un tel artifice ne modifie pratiquement pas les résultats, et d'autant moins que le pas d'intégration est plus petit.

Nous reportons ici quelques résultats, obtenus avec les conditions initiales suivantes : $x = S_x = 1$, $S_y = 0$, $S_z = 0$, et $\dot{x} = \omega\sqrt{K}$ avec $0 < K < 1$. Si $\sigma \ll \epsilon_b$, on démarre donc très près de l'un des points fixes de petit polaron (PFL), donnés par (4-30), mais avec une vitesse initiale finie pour le mode d'oscillation. On étudie par conséquent la réponse du spin au mouvement d'oscillation de x autour de la valeur 1 (qui aurait lieu si $\sigma = 0$). D'autre part, l'oscillation de x sera modifiée du fait du couplage non-linéaire entre cette oscillation et la dynamique du spin. L'énergie du système est donnée par (4-35). Avec les conditions initiales précédentes, elle vaut :

$$E = - \frac{\epsilon_b}{2} (1 - K) \quad (4-51)$$

On peut jouer sur trois paramètres : $\epsilon = \sigma/\epsilon_b$ qui mesure l'itinérance, $\mu = \omega/\epsilon_b$ qui mesure la force du couplage, et K qui mesure l'énergie, et observer directement l'évolution des variables x , \dot{x} , S_x , S_y , S_z .

Tout d'abord, pour ϵ très petit, on observe des oscillations presque régulières ; la figure 39a correspond à $\epsilon = 0.05$, $\mu = 1$ et $K = 0.5$. Le mode oscille à la fréquence ω autour d'une position d'équilibre qui varie lentement. De plus, l'amplitude est modulée en fonction du temps. L'évolution de S_x qui décrit la délocalisation de l'électron montre une oscillation d'amplitude variable superposée à une lente oscillation.

Les trois mouvements (modulation d'amplitude de x , variation du centre d'oscillation de x et S_x) sont synchronisés et reflètent une trajectoire du petit polaron dans laquelle le système oscille autour du point fixe PFL. Cette lente oscillation est un mouvement coopératif qui naît du couplage non-linéaire, apparent dans les équations (4-28). L'oscillation rapide de S_x , pour sa part, trouve son origine dans l'oscillation de S_y , S_z à une fréquence de l'ordre de $2 \varepsilon_b$ (termes en $2 \varepsilon_b$ dans (4-28c,d)), laquelle se transmet à S_x par l'intermédiaire de (4-28a). Les oscillations de S_y et S_z , approximativement en quadrature de phase et d'amplitude $\sim \sqrt{1 - S_x^2}$, ne sont pas représentées ici.

Dans le cas d'une itinérance plus grande ($\varepsilon = 0.25$, $\mu = 0.5$), mais une énergie plus faible ($K = 0.4$), on observe le même type de phénomène (Fig. 39b), mais l'oscillation de S_x est loin d'être cohérente. Elle se brouille au contraire très vite, ce qui est le signe d'une stochasticité (chaos) du système, que nous examinerons plus systématiquement dans la deuxième partie. Si l'on moyenne ce mouvement rapide, on obtient une évolution qui suit exactement la variation du centre d'oscillation de x . Cet effet est également présent dans l'exemple précédent, où l'on a changé l'échelle de S_x . L'oscillation de $x - \overline{S_x}$ est alors centrée et présente une modulation quasi-périodique, synchronisée avec l'oscillation lente de $\overline{S_x}$.

Les valeurs précédentes de l'énergie, inférieures à la hauteur de la barrière séparant les PFL, sont insuffisantes pour permettre à la particule d'explorer les deux 'bassins' associés aux deux états polarons. C'est ce type de transition que nous examinons dans l'exemple suivant, avec $\varepsilon = 0.33$, $\mu = 0.6$ et $K = 0.6$. On observe alors des phases longues d'oscillation au voisinage d'un des points fixes, séparés par des phases courtes de basculement, le système ayant trouvé une 'fenêtre' de passage par dessus la

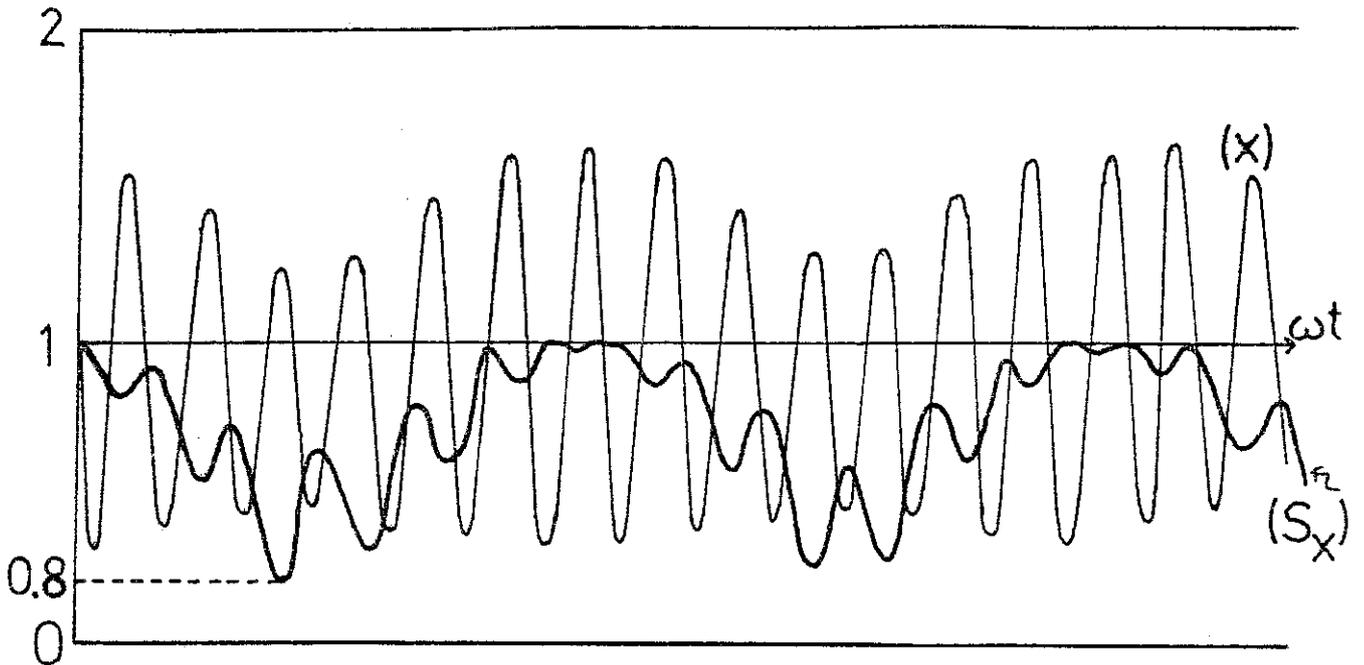


Figure 39.a

Evolution en fonction du temps de x et S_x , pour $\varepsilon = 0.05$, $\mu = 1$, $K = 0.5$. L'échelle est différente pour x et S_x .

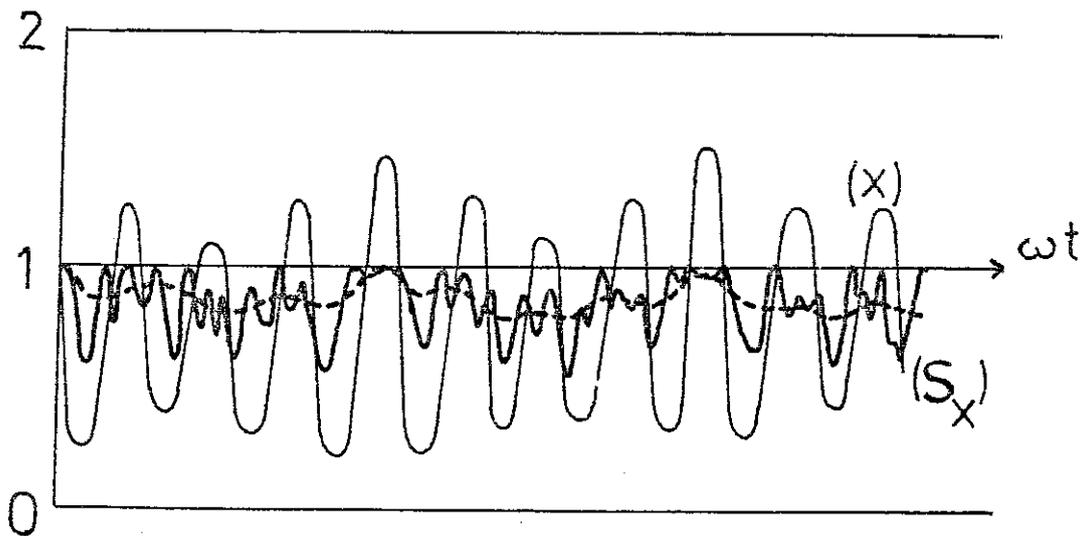


Figure 39.b

Exemple d'évolution b)

$\varepsilon = 0.25$, $\mu = 0.5$, $K = 0.4$. L'évolution moyenne de S_x est représentée en pointillés. L'échelle est la même pour x et S_x .

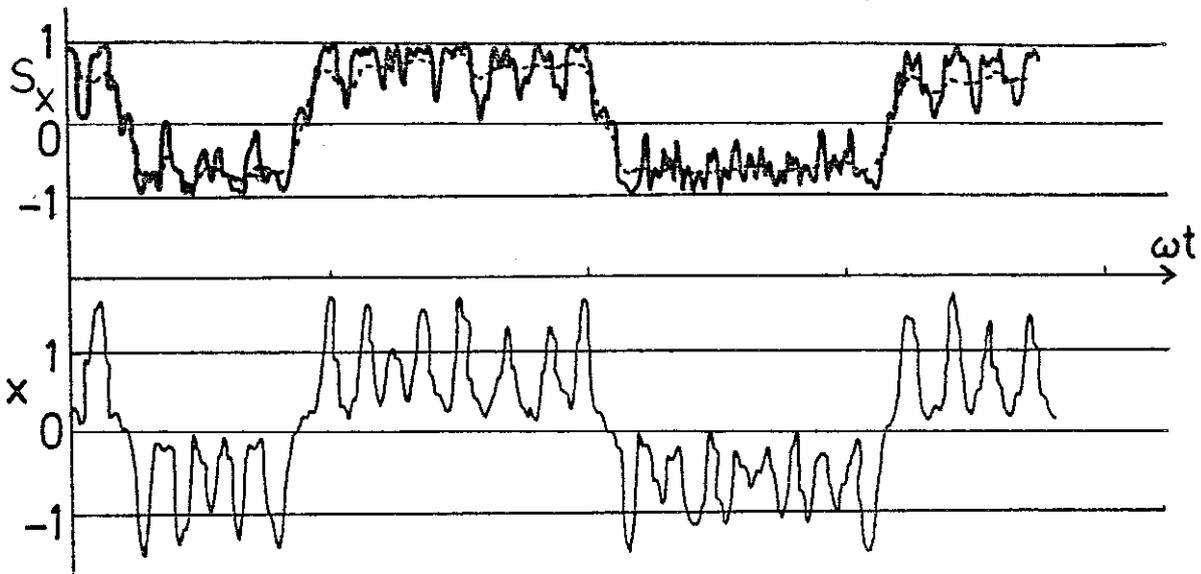


Figure 39.c

Exemple d'évolution c) : $\epsilon = 0.33$, $\mu = 0.6$, $K = 0.6$.

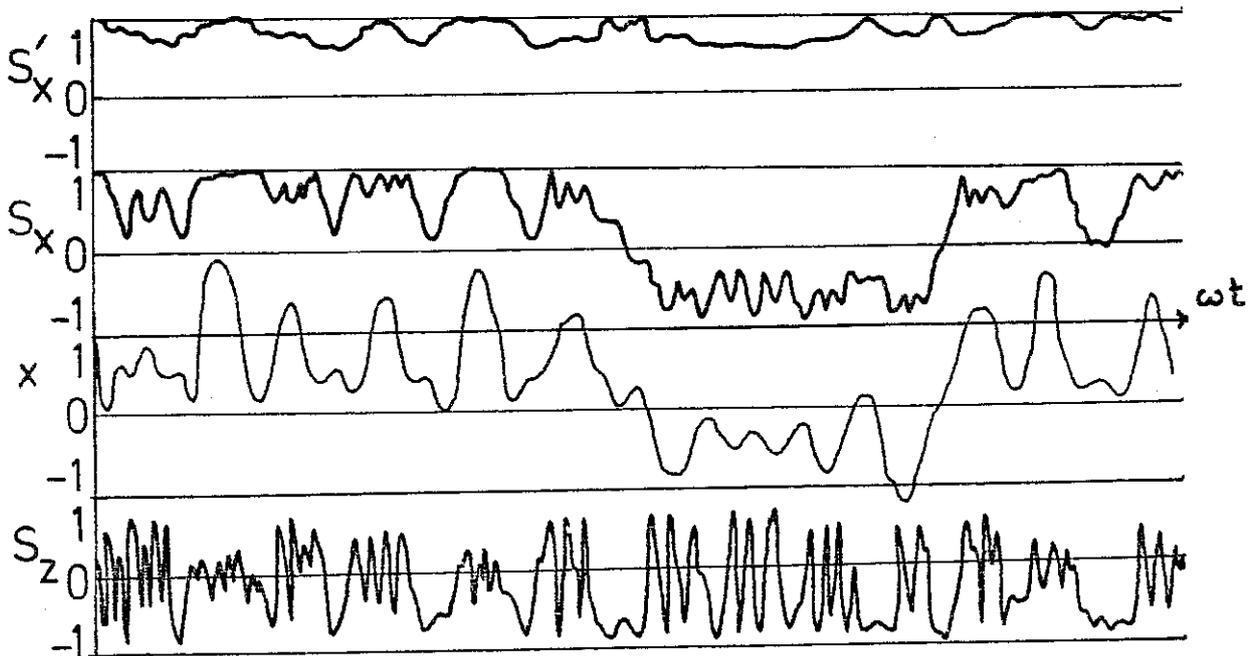


Figure 39.d

Exemple d'évolution d) : $\epsilon = 0.33$, $\mu = 0.9$, $K = 0.9$. Cas proche de l'adiabaticité parfaite.

barrière. Dans cette situation de haute énergie, ni l'oscillation du mode ni celle de la charge S_x ne sont régulières, cependant, leurs valeurs moyennes (lissages) apparaissent comme asservies à une trajectoire commune (Fig. 39c).

e) Discussion

Malgré l'apparente cohérence de l'oscillation de x , la phase de cette oscillation dérive néanmoins dans le temps, ce que l'on peut montrer sur des temps longs par la méthode du plan de Poincaré (voir la deuxième partie). Le mouvement est en fait plus ou moins stochastique (le degré de stochasticté, ainsi que nous le verrons, dépend de σ/ϵ_b et de l'énergie).

L'asservissement de S_x et x à une évolution lente commune reflète le caractère non-linéaire du système et le fait que nous nous trouvons dans un régime intermédiaire entre le régime 'non-adiabatique' ($\sigma = 0$, S_x constant) et adiabatique (spin asservi au mode). Ce dernier cas peut effectivement être atteint par les simulations numériques : la figure 39d montre un cas proche de l'adiabaticité, où l'on a représenté la composante 'adiabatique' du spin définie par :

$$S'_x = \frac{\vec{S} \cdot \vec{\mathcal{H}}}{|\vec{\mathcal{H}}|} = \frac{\epsilon_b x}{\sqrt{\epsilon_b^2 x^2 + \sigma^2}} S_x - \frac{\sigma}{\sqrt{\epsilon_b^2 x^2 + \sigma^2}} S_z \quad (4-52)$$

S'_x reste effectivement proche de 1 ($S'_x = 1$ correspondrait à un mouvement parfaitement adiabatique, défini par l'oscillation de x sur le potentiel adiabatique $V_-(x)$ (Fig. 9). L'Appendice A-3 donne plus de détails.

Dans le régime intermédiaire, une variable lente se dégage de l'évolution non-linéaire. Elle provient du couplage de deux oscillations, l'une à la fréquence ω , l'autre à la fréquence $2 \epsilon_b$ - on verra dans la deuxième partie quelle variable oscille effectivement à la fréquence $2 \epsilon_b$ - par l'intermédiaire de σ . Chacune de ces oscillations répond à l'autre à la fréquence de

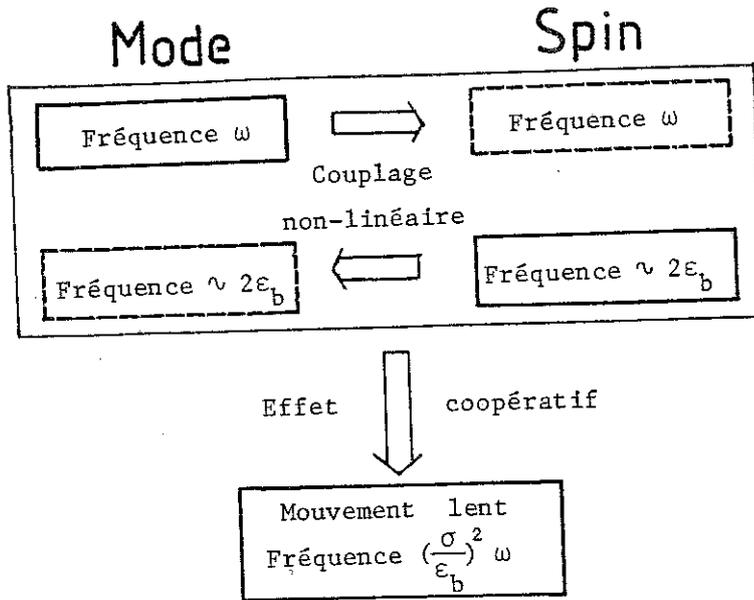


Figure 40

Mécanisme de l'effet coopératif conduisant à la dynamique (très lente) du petit polaron, par couplage non-linéaire d'oscillations aux fréquences (bien différentes) ω (mode d'oscillation moléculaire) et $2\varepsilon_b$ (précession du spin).

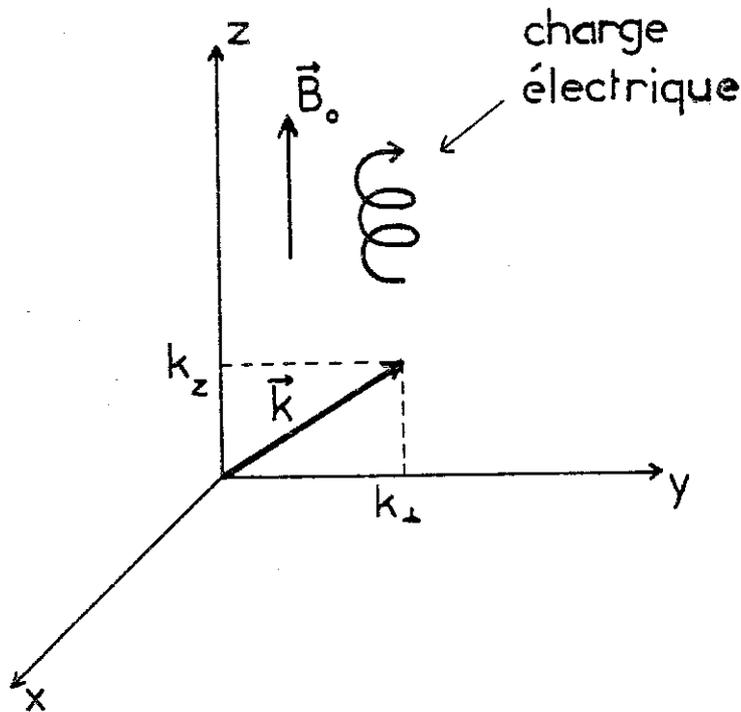


Figure 41

Problème onde-particule en physique des plasmas.

cette dernière, et ces perturbations agissent lentement, d'une manière coopérative, pour donner naissance à l'évolution lente (Fig. 40).

Ce mécanisme est très général dans les systèmes non-linéaires où l'on s'efforce de dégager des variables lentes décrivant l'état du système à un instant donné, indépendamment d'oscillations rapides qui s'y superposent. De telles variables sont appelées paramètres d'ordre par analogie avec les transitions de phases (Haken⁽¹²⁰⁾). Bien sûr, dans notre système, le nombre de degrés de liberté est petit (deux en réalité), mais il n'y a aucune différence de principe entre le paramètre d'ordre que l'on peut dégager de notre système et ceux qui décrivent l'évolution macroscopique d'un grand système hors d'équilibre.

Deux questions se posent : peut-on donner une expression de ce paramètre d'ordre, et est-il possible de déterminer des équations du mouvement réduites régissant son évolution ?

Nous pouvons répondre à la première question : considérons la variable E_p décrivant l'énergie du système pour $x = S_x$, $\dot{x} = 0$, et définie par :

$$E_p = -\frac{\varepsilon_b}{2} S_x^2 + \sigma S_z \quad (4-53)$$

Linéarisant E_p au voisinage d'un des points fixes PFL ou PFD, on vérifie que l'on retrouve les invariants du système linéarisé. Comme ce dernier ne contient que les mouvements d'oscillation de fréquence ω , $2\varepsilon_b$ et néglige leur couplage non-linéaire, E_p n'évolue que par les non-linéarités, et est par conséquent variable lente du système. L'équation d'évolution (4-49) manifeste cette lenteur à basse énergie et σ petit : supposant que les deux termes de (4-35) sont du même ordre de grandeur, on obtient (aux termes d'ordre deux en ε près) :

$$\sqrt{1 - S_x^2} \sim x' \sqrt{\frac{K}{2}} \quad (4-54)$$

Par conséquent, la vitesse relative d'évolution de E_p est de l'ordre de :

$$\frac{\dot{E}_p}{E_p} \approx 2 \varepsilon_b (\varepsilon K) \quad (4-55)$$

Elle est donc proportionnelle au produit des deux petits paramètres ε et K . On vérifie en simulation numérique que l'évolution de E_p suit d'extrêmement près l'évolution lente mentionnée plus haut, ce qui identifie E_p à un paramètre d'ordre du système. Ce paramètre d'ordre pilote l'évolution du potentiel bistable ($V(S_x)$) (§ 1.3.c). Il détermine notamment la bifurcation de ce potentiel vers une situation monostable.

Physiquement, E_p représente l'énergie du polaron à l'état zéro des vibrations du mode. Son complémentaire est l'énergie des vibrations du mode autour de S_x (c'est-à-dire, à peu de choses près, autour de $\sqrt{2 |E_p|/\varepsilon_b}$). On comprend maintenant la signification des évolutions synchrones de S_x et de l'amplitude de l'oscillation 'recentrée' du mode (Fig. 39a,b) : elles traduisent un échange d'énergie quasi-périodique entre les deux sous-systèmes : l'électron, entraînant une polarisation quasi-statique $x = S_x$, et les oscillations résiduelles (mode déplacé). La description canonique qui suit (partie 2) va permettre de dégager clairement les variables associées à ces deux degrés de liberté et d'explicitier leur couplage non-linéaire (proportionnel à ε). On pourra distinguer entre un régime où l'échange d'énergie est régulier et un régime de brouillage de phase dans lequel l'énergie du système s'équi-répartit sur les deux degrés de liberté, par un véritable processus de diffusion dû uniquement aux non-linéarités. En ce qui concerne la seconde question (équation d'évolution de S_x), la solution présente de grosses difficultés. De plus, dans l'état actuel de notre connaissance du modèle, nous ne pouvons y répondre. Il faut en fait distinguer entre un régime de non-linéarité faible dans lequel l'évolution est régie par des invariants adiabatiques, et un régime diffusif qui peut, éventuellement, se prêter à des méthodes de projection (à

la Mori). La suite de ce chapitre est destinée à approfondir notre compréhension des non-linéarités.

IV.1.4. Le schéma hamiltonien classique

a) Recherche d'une formulation canonique

Considérons le système d'équations (4-6) du point de vue d'un système dynamique non-linéaire. Ce système conserve l'énergie totale E obtenue en transcrivant simplement l'Hamiltonien (4-1) en termes de variables classiques :

$$E = \frac{1}{2} \mu (\dot{X}^2 + \omega^2 X^2) - \frac{\lambda}{2} X S_x + \sigma S_z \quad (4-56)$$

De plus, la normalisation du vecteur spin classique fournit une autre intégrale :

$$1 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (4-57)$$

En conséquence, le système des cinq variables $(X, \dot{X}, S_x, S_y, S_z)$ se réduit à trois variables indépendantes. (4-6) est cependant difficile à étudier de manière systématique du fait de sa forme non canonique. Le but de ce qui suit est de reformuler les équations dynamiques (4-6) en termes de variables canoniques dites 'action-angle'.

Considérons à nouveau le système dynamique en variables réduites (4-28). Dans le cas $\sigma = 0$, S_x devient invariant et le système (4-28) peut être intégré immédiatement : (4-28a) conduit à une oscillation harmonique autour de la position d'équilibre $x_0 = S_x$, ce qui signifie physiquement que la distorsion statique $x_0 = \pm 1$ des états polaroniques exacts est réduite d'un facteur égal à $|S_x|$. Des variables action-angle pour le mode découlent immédiatement de la définition usuelle pour un oscillateur harmonique.

$$(x - S_x) + i \frac{\dot{x}}{\omega} = \sqrt{I} e^{-i\alpha} \quad (4-58)$$

I est proportionnel à l'énergie de l'oscillateur harmonique décrit par la variable $x - S_x$.

Trouver des variables action-angle pour le spin est un peu plus compliqué, à cause du caractère non-linéaire des équations du mouvement du spin (la variable x , oscillant à la fréquence ω , multiplie S_y et S_z dans \dot{S}_z et \dot{S}_y respectivement).

Il est naturel de prendre S_x comme action (c'est un moment angulaire), la variable conjuguée étant l'angle décrivant la précession autour de l'axe Ox . Les équations (4-28c) et (4-28d) montrent que pour $\sigma = 0$ cette précession se fait à la fréquence instantanée $2 \epsilon_b x$, modulée par les oscillations du mode, avec une fréquence moyenne de l'ordre de $2 \epsilon_b S_x$. Dans la limite intégrable $\sigma = 0$, on peut éliminer cette modulation au moyen d'une rotation de l'angle de précession ; définissons donc ϕ et ψ par :

$$S_y + i S_z = \sqrt{1 - S_x^2} e^{i\phi} \quad (4-59)$$

$$\psi = \frac{\omega}{\epsilon_b} \left(\phi - \frac{2 \epsilon_b}{\omega^2} \dot{x} \right) \quad (4-60)$$

Les équations du mouvement pour le double système de variables (I, α) et (S_x, ψ) s'écrivent à $\sigma = 0$:

$$\begin{aligned} \dot{I} &= 0 & \dot{S}_x &= 0 \\ \dot{\alpha} &= \omega & \dot{\psi} &= - 2 \omega S_x \end{aligned} \quad (4-61)$$

On vérifie facilement que ces équations sont les équations canoniques de Hamilton associées à l'Hamiltonien obtenu (à un facteur $2\epsilon/\omega_b$ près) en ré-écrivant l'énergie E en fonction des nouvelles variables. Pour $\sigma = 0$, ceci conduit à la fonction de Hamilton non perturbée :

$$H_0 = (I - S_x^2) \omega \quad (4-62)$$

Afin de vérifier le caractère canonique de nos nouvelles variables dans le cas non intégrable, écrivons leurs équations du mouvement, dérivées de (4-28), et utilisant (4-58), (4-59), (4-60) :

$$\dot{I} = 4\sigma \cos\alpha \sqrt{I(1 - S_x^2)} \cos \frac{\varepsilon_b}{\omega} (\psi - 2\sqrt{I} \sin\alpha) \quad (4-63a)$$

$$\dot{\alpha} = \omega - 2\sigma \sin\alpha \sqrt{\frac{1 - S_x^2}{I}} \cos \frac{\varepsilon_b}{\omega} (\psi - 2\sqrt{I} \sin\alpha) \quad (4-63b)$$

$$\dot{S}_x = -2\sigma \sqrt{1 - S_x^2} \cos \frac{\varepsilon_b}{\omega} (\psi - 2\sqrt{I} \sin\alpha) \quad (4-63c)$$

$$\dot{\psi} = -2\omega S_x - 2\sigma \frac{\omega}{\varepsilon_b} \frac{S_x}{\sqrt{1 - S_x^2}} \sin \frac{\varepsilon_b}{\omega} (\psi - 2\sqrt{I} \sin\alpha) \quad (4-63d)$$

L'expression de la fonction de Hamilton est obtenue en réécrivant l'invariant $(2\omega/\varepsilon_b)E$ avec les nouvelles variables :

$$H(I, S_x, \alpha, \psi) = (I - S_x^2) \omega + 2 \frac{\sigma}{\varepsilon_b} \omega \sqrt{1 - S_x^2} \sin \frac{\varepsilon_b}{\omega} (\psi - 2\sqrt{I} \sin\alpha) \quad (4-64)$$

Et on vérifie aisément que les équations (4-63) ne sont autres que les équations de Hamilton :

$$\begin{aligned} \dot{I} &= - \frac{\partial H}{\partial \alpha} & \dot{S}_x &= - \frac{\partial H}{\partial \psi} \\ \dot{\alpha} &= \frac{\partial H}{\partial I} & \dot{\psi} &= \frac{\partial H}{\partial S_x} \end{aligned} \quad (4-65)$$

Par conséquent (I, α) et (S_x, ψ) fournissent la représentation en variables action-angle cherchée pour notre système dynamique (4-28).

b) Lien avec la mécanique quantique

La discussion précédente montre comment extraire une formulation hamiltonienne classique d'équations du mouvement quantiques, de type Heisenberg, grâce au principe de correspondance entre opérateurs et variables classiques. Ce type de procédure est extrêmement utile pour construire des modèles semi-classiques à partir de la mécanique quantique, et a été utilisé depuis long-

temps, pour des problèmes d'interaction matière-rayonnement par exemple.

La question de trouver les 'bonnes variables' classiques, c'est-à-dire canoniques, d'une manière si possible systématique, reçoit une réponse très lumineuse dans le cas qui nous occupe.

Rappelons en effet que la solution exacte à $\sigma = 0$ dans le cas quantique s'obtient en faisant agir la transformation unitaire :

$$U = \exp(i S_X P X_0) \quad (4-66)$$

où P et S_X sont ici des opérateurs. Découplant en champ moyen le produit $S_X P$, U se factorise en le produit de deux transformations agissant l'une sur les variables de spin, l'autre sur les variables du mode :

$$U = \exp[i S_X \langle P \rangle X_0] \exp[i \langle S_X \rangle P X_0] \quad (4-67)$$

(aucun problème de commutation ne se pose ici car $[S_X, P] = 0$).

La première transformation effectue une rotation de $(\mu \dot{X}) X_0 = (2\varepsilon_p / \omega^2) \dot{x}$ autour de l'axe Ox , on retrouve la définition de ψ (4-60).

La seconde transformation translate l'oscillateur X de $X_0 \langle S_X \rangle$, donc x de $\langle S_X \rangle$. On retrouve donc très simplement notre définition des variables action-angle.

Terminons ce paragraphe en mettant l'accent sur la correspondance entre Hamiltonien quantique diagonalisable 'à vue' grâce à une transformation unitaire, et Hamiltonien classique intégrable. Il semble que cette correspondance ne soit rigoureuse que pour des Hamiltoniens quadratiques, ce qui est notre cas. En tout cas, une transformation unitaire peut fournir d'utiles indications sur la manière de construire des variables canoniques classiques (et inversement...).

Cette formulation canonique de notre problème d'un petit polaron, traité comme semi-classique, possède l'énorme avantage de décrire ce problème en les termes d'un système dynamique avec deux degrés de liberté et une perturbation proportionnelle à σ , qui prend la forme d'un couplage non-linéaire entre deux oscillations : l'une concerne le mode de vibration et l'autre décrit la précession du spin.

Une analogie remarquable existe entre (4-64) et l'Hamiltonien d'un système bien connu en physique des plasmas. C'est souvent que de telles analogies surviennent en physique non-linéaire, et spécialement dans le formalisme hamiltonien.

Le problème en question concerne l'interaction d'une onde électrostatique avec une particule chargée tournant dans un champ magnétique uniforme (Fig. 41). Ce problème a été étudié par de nombreux auteurs^(122,123,124) et passé en revue par Lichtenberg et Lieberman⁽¹²⁵⁾. Dans le cas d'une onde stationnaire, son Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{P_z^2}{2M} + P_\phi \Omega + \epsilon_e \phi_0 \sin k_z \left(z - \frac{k_\perp}{k_z} \rho \sin\phi \right) \quad (4-68)$$

avec $\rho = (2 P_\phi / M\Omega)^{1/2}$. Ici (P_ϕ, ϕ) sont les variables conjuguées pour le mouvement de gyration de rayon ρ et (P_z, z) sont les variables pour le mouvement de translation le long de la direction du champ magnétique (H est écrit dans ce que l'on appelle les coordonnées de 'guiding center').

L'analogie associe (P_ϕ, ϕ) à (I, α) et (P_z, z) à (S_x, ψ) . Cependant, deux différences essentielles existent. En premier lieu, le signe du terme d'énergie cinétique dans (4-68), soit $\frac{P_z^2}{2M}$, est évidemment positif. Son équivalent dans (4-64), soit $-\omega S_x^2$, a un signe négatif ! Pourtant, S_x , en tant que moment cinétique est bien une vitesse. Ceci nous montre que des systèmes mécaniques très spéciaux peuvent découler de systèmes quantiques : pour

celui-ci, la 'vitesse' S_x est bornée entre - 1 et + 1.

En second lieu, l'amplitude de la perturbation dans (4-64) dépend de la valeur de l'action S_x , ce qui, ainsi que nous le verrons, modifie considérablement la manière dont le chaos apparaît dans ce système non-linéaire lorsqu'on augmente σ .

IV.2. EFFETS DES NON-LINEARITES

IV.2.1. Non-linéarité faible : le cas quasi-intégrable

a) Généralités sur les systèmes presque intégrables

Nous examinons dans ce paragraphe les propriétés dynamiques non-linéaires de notre modèle semi-classique, partant de la situation intégrable où l'intégrale de transfert de l'électron est nulle, et considérant la délocalisation de l'électron comme une perturbation plus ou moins petite. L'état de la compréhension des systèmes hamiltoniens non intégrables comportant deux degrés de liberté est suffisamment avancé à l'heure actuelle pour nous fournir des outils puissants, particulièrement lorsque l'Hamiltonien le plus général est bâti en perturbant un Hamiltonien intégrable ; on trouvera une revue extensive des propriétés des systèmes hamiltoniens à deux degrés de liberté dans l'excellent ouvrage de Lichtenberg et Lieberman⁽¹²⁵⁾, ainsi que beaucoup de références bibliographiques.

Le scénario standard, à mesure que l'on augmente la perturbation, est le suivant : pour une petite perturbation, le système est dit quasi-intégrable. Des méthodes de perturbations variées permettent de trouver des constantes du mouvement approchées, appelées invariants adiabatiques. De telles variables, dans notre cas, mélangent nécessairement les coordonnées du mode et du spin et conduisent à une description analytique du mouvement

quasi intégrable, fondée sur la prise en compte de résonances entre les deux oscillations. Cependant, le mouvement près de la séparatrice de deux résonances (voisinage du point hyperbolique) ne peut être décrite analytiquement et forme des régions de nucléation du chaos (stochasticité). La stochasticité augmente avec la perturbation et on est conduit à l'image de couches stochastiques, séparées par des surfaces invariantes (tores de Kolmogorov-Arnold-Moser, ou tores de K.A.M.) : la stochasticité est dite locale, ou non connexe. Un seuil de la perturbation est atteint pour lequel les dernières trajectoires invariantes sont détruites, partout sauf au voisinage des résonances où des îlots de régularité subsistent. La stochasticité est dite alors globale et les variables d'action sont libres de diffuser à travers toute la portion d'espace des phases permise par la conservation de l'énergie (excepté dans les îlots sus-mentionnés).

b) Non-linéarités et résonances primaires

Le système d'équations dynamiques (4-63) montre comment le paramètre de transfert électronique σ couple non-linéairement les oscillations des angles α et ψ et fait évoluer les actions I et S_x proportionnellement à σ (Fig. 40). La perturbation agit à travers des fonctions trigonométriques de $(\varepsilon_p/\omega)(\psi - 2\sqrt{I} \sin\alpha)$, qui n'est autre que l'angle 'ordinaire' ϕ de précession du spin (équation (4-59)). On s'attend à ce que le mouvement soit perturbé de façon maximale lorsque ces fonctions varient lentement, puisque dans le cas opposé, l'effet serait de faire fluctuer rapidement I et S_x autour de valeurs constantes, sans aucun mouvement cohérent. Ceci signifie que la perturbation effective du mouvement se manifeste à travers les résonances qui apparaissent lorsque la phase ϕ devient stationnaire. Un tel ralentissement de la précession du spin rend visiblement son mouvement très sensible à l'action du

champ magnétique effectif et conduit à une déviation systématique du mouvement non-perturbé.

Les plus importantes de ces résonances sont les résonances primaires qui sortent directement d'un développement de Fourier de la perturbation (c'est-à-dire du second terme de (4-64), ϵ étant le paramètre de perturbation σ/ϵ_b) :

$$\epsilon H_1 = \frac{2\sigma}{\epsilon_b} \omega \sqrt{1-S_x^2} \sum_m J_m \left(2 \frac{\epsilon_b}{\omega} \sqrt{I} \right) \sin\left(\frac{\epsilon_b}{\omega} \psi - m\alpha\right) \quad (4-69)$$

Nous avons utilisé le développement d'une fonction trigonométrique d'un sinus en fonctions de Bessel de première espèce :

$$\sin(u - k \sin v) = \sum_m J_m(k) \sin(u - mv) \quad (4-70)$$

Les m sont des entiers positifs ou négatifs. Les fréquences non perturbées de ψ et α sont respectivement $-2\omega S_x$ et ω , et les résonances primaires sont définies par la condition de phase stationnaire :

$$2 \epsilon_b S_x + m\omega = 0 \quad (4-71)$$

Elles conduisent en théorie de perturbations à des singularités ('petits dénominateurs').

Ces résonances sont un cas particulier des résonances définies plus généralement par un rapport rationnel des deux fréquences non perturbées : elles correspondent à un nombre de rotation entier pour les tores du système non perturbé, ce qui signifie que le spin fait m tours pendant une oscillation du mode (voir⁽¹²⁵⁾ pour une discussion plus détaillée). De nouvelles résonances vont entrer en lice au fur et à mesure que la perturbation augmente. En particulier, des résonances secondaires apparaissent entre le lent mouvement de la phase quasi-stationnaire près d'une résonance primaire, et l'un des autres degrés de liberté.

c) Perturbations séculaires - Recherche des invariants adiabatiques

Une élimination de toutes les résonances primaires peut être accomplie à l'aide d'un type spécial de théorie de perturbation due à Dunnett⁽¹²⁶⁾, qui a été généralisée au second ordre en ϵ par Mac Namara⁽¹²⁷⁾ pour le problème onde-particule. Ici, nous nous restreignons au premier ordre, pour lequel il est reconnu que seule la structure de l'espace des phases correspondant aux résonances primaires peut être correctement décrite par cette méthode. Le procédé consiste (au premier ordre en ϵ) à modifier l'expression de l'un des invariants à l'ordre zéro (S_X par exemple) en prenant une fonction (ici de S_X) telle que les 'petits dénominateurs' apparaissant dans la théorie de perturbations 'classique' se trouvent éliminés. Soit $\bar{J} = J_0 + \epsilon J_1$ un tel invariant. On peut montrer⁽¹²⁶⁾ que J_0 doit être extrémal en chacune des résonances primaires définies par (4-71). On choisira par exemple :

$$J_0(S_X) = \frac{1}{\pi} \cos\left(\pi \frac{2 \epsilon_b}{\omega} S_X\right) \quad (4-72)$$

De plus, la conditions de stationnarité au premier ordre en ϵ $\{\bar{J}, H\} = 0$ (crochet de Poisson de \bar{J} avec H , relativement aux variables α, I, ψ, S_X) impose à J_1 de satisfaire à :

$$\{J_1, H_0\} + \{J_0, H_1\} = 0 \quad (4-73)$$

Les conditions précédentes conduisent à la forme du nouvel invariant :

$$\bar{J} = \frac{1}{\pi} \cos\left(\pi \frac{2 \epsilon_b}{\omega} S_X\right) + 2\epsilon \frac{\epsilon_b}{\omega} \sqrt{1-S_X^2} \sum_m J_m \left(\frac{2 \epsilon_b}{\omega} \sqrt{I}\right) \sin\left(\frac{\epsilon_b}{\omega} \psi - m\alpha\right) \frac{\sin\left(\pi \frac{2 \epsilon_b}{\omega} S_X\right)}{S_X + m \frac{\omega}{2 \epsilon_b}} \quad (4-74)$$

où le dernier facteur élimine visiblement la divergence en $S_X = S_X^{om} = -m\omega/2\epsilon_b$ (singularité due au petit dénominateur).

d) Sections de Poincaré du système dynamique

Les surfaces de section de Poincaré pour le système dynamique ont été calculées numériquement pour diverses valeurs de ϵ et de l'énergie totale. Les équations (4-28) ont été intégrées par une méthode de Runge-Kutta (raffinement de la méthode des accroissements finis). Les intersections des trajectoires avec le plan $\alpha = 2\pi$ sont déterminées et représentées dans le plan (S_x, ϕ) (Fig. 42). On utilise ici la variable ϕ car H est périodique (de période 2π) en ϕ , et non en ψ . Nous n'avons représenté que la portion de l'espace des phases correspondant aux valeurs positives de S_x , à cause de la symétrie $S_x \rightarrow -S_x$, $S_y \rightarrow -S_y$, $S_z \rightarrow S_z$, $X \rightarrow -X$, $P \rightarrow -P$, que présentent les équations (4-6) et qui permet de faire correspondre deux à deux les orbites classiques dans chacune des deux régions de l'espace des phases associées aux états polarons. Cette symétrie n'est autre que la symétrie du modèle à deux sites (§ II.1.2.c).

Pour de petites valeurs de ϵ (Fig. 42a), la section de Poincaré montre une faible modulation de S_x avec ϕ , sauf près des résonances primaires centrées ici en $S_x = 0.9$ ($m = 9$), $\phi = -\pi$ et $S_x = 0.8$ ($m = 8$), $\phi = \pi$, qui sont les seules permises par la valeur de l'énergie $E' = 0.5$, où E' est un paramètre d'énergie réduite comptée à partir du point fixe de petit polaron.

$$E' = \frac{2}{\epsilon_b} (E - E_{\min}) ; E_{\min} = -\frac{\epsilon_b}{2} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b} \quad (4-75)$$

E' est relié à K (équation (4-51)) par $E' = (\sigma/\epsilon_b)^2 + K$.

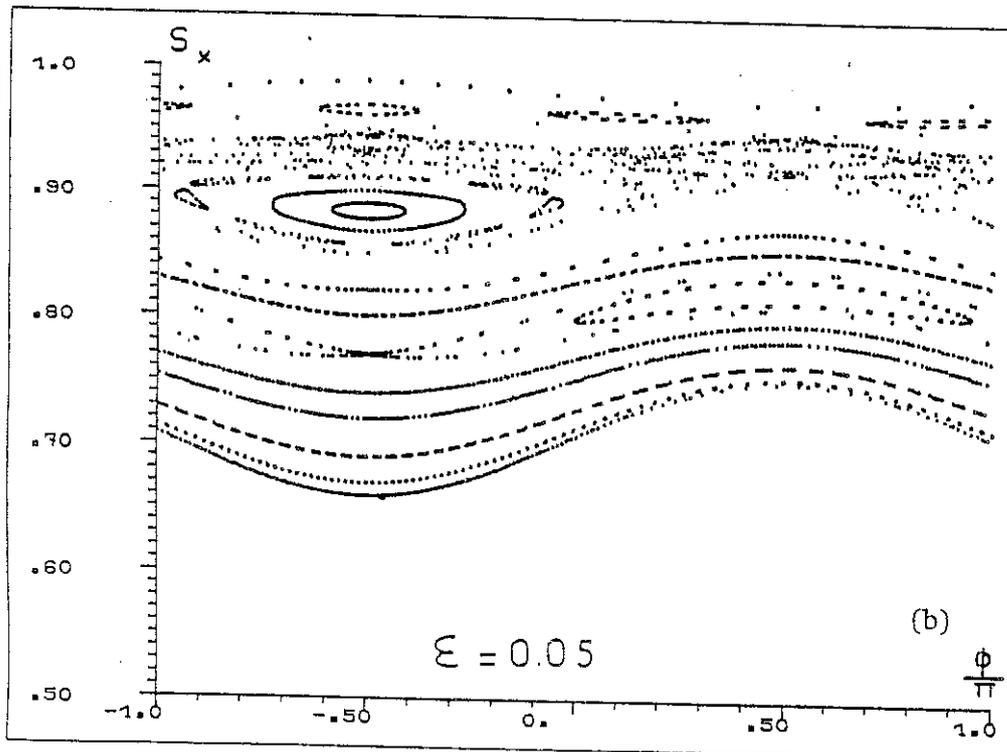
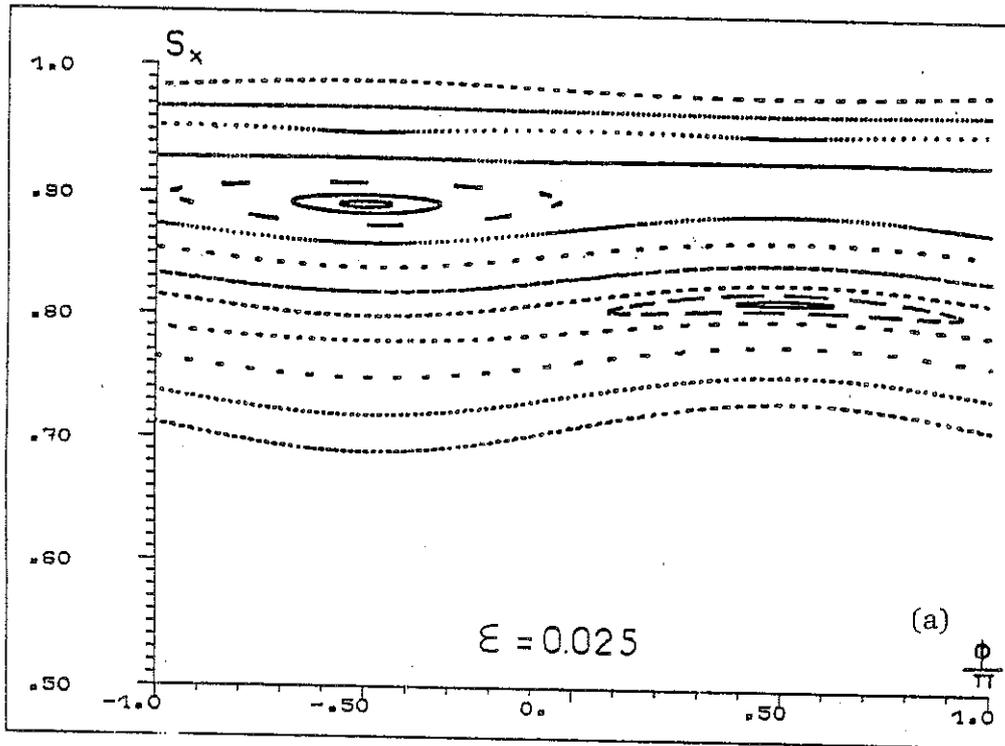
Le mouvement près de ces résonances est fermé par rapport à la variable angulaire, ce qui veut dire que l'angle ϕ oscille autour d'une valeur donnée, ce que nous interpréterons plus loin.

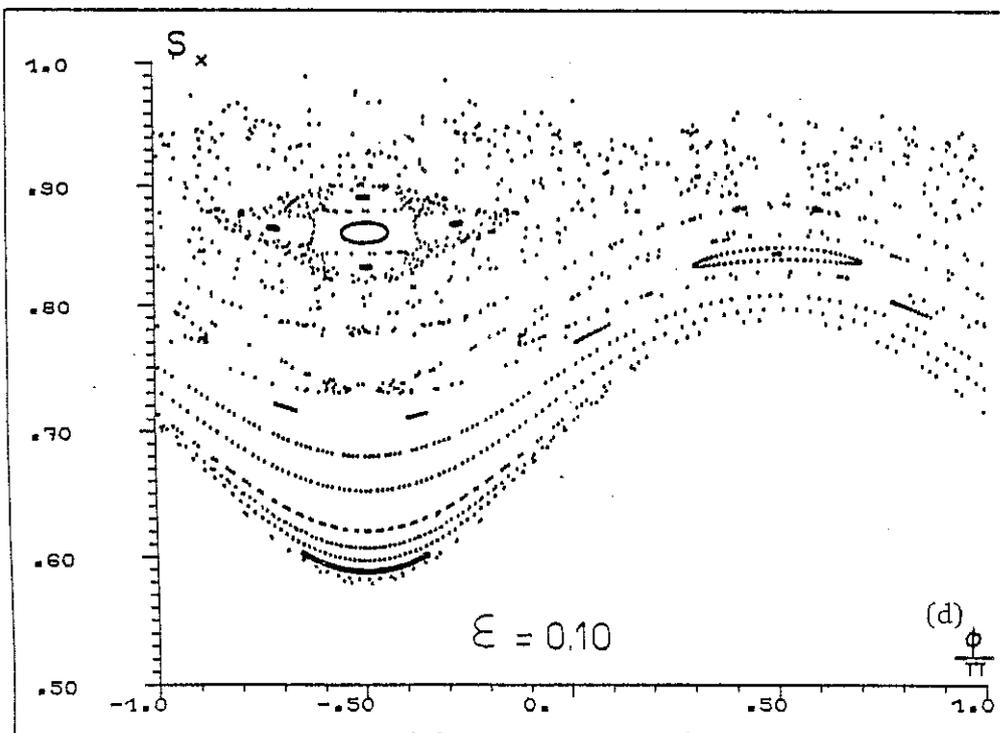
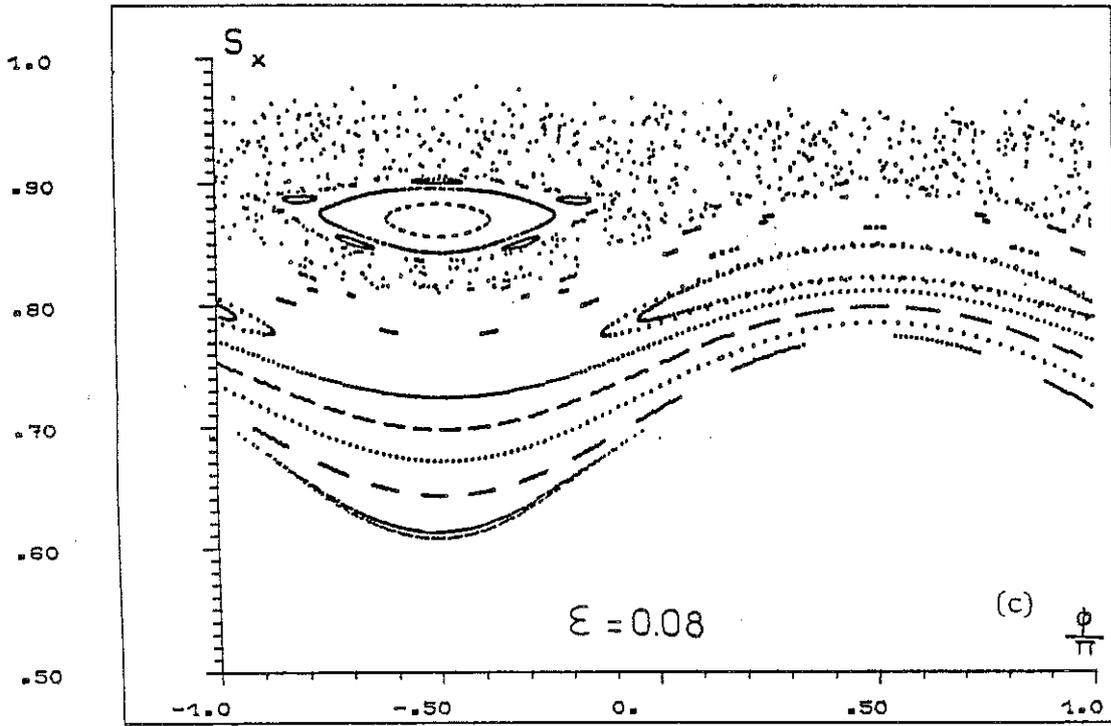
La forme des trajectoires près des résonances est plus ou moins déformée par rapport aux trajectoires du type de celles d'un pendule (voir⁽¹²⁵⁾) qui ont la forme d'ellipses. Elles peuvent être obtenues à partir des présentes

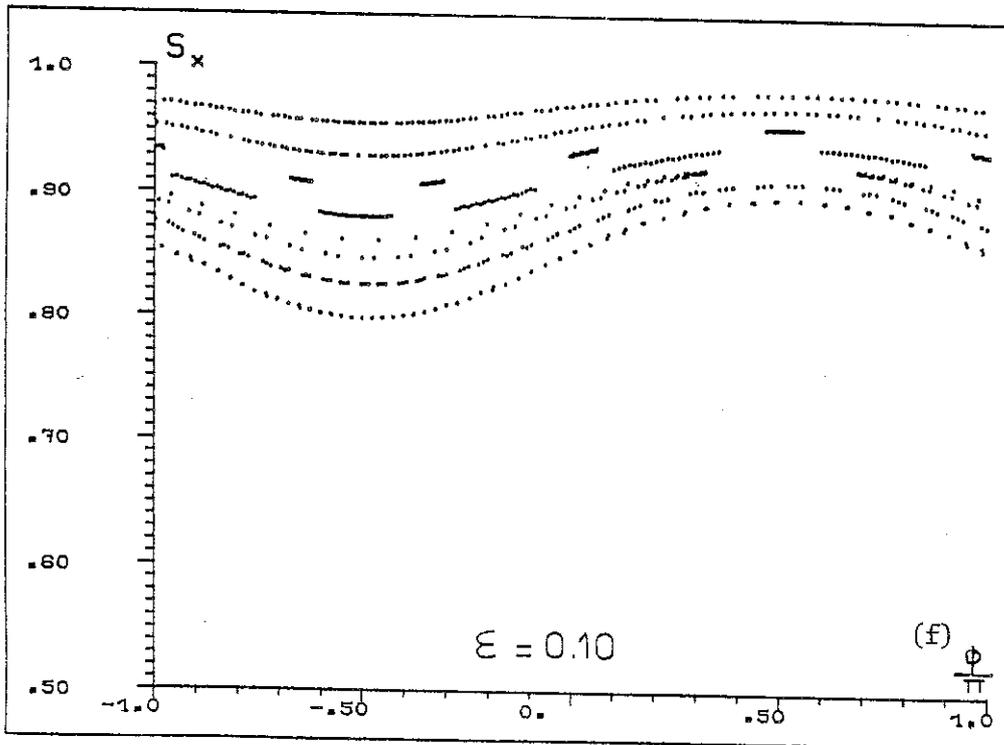
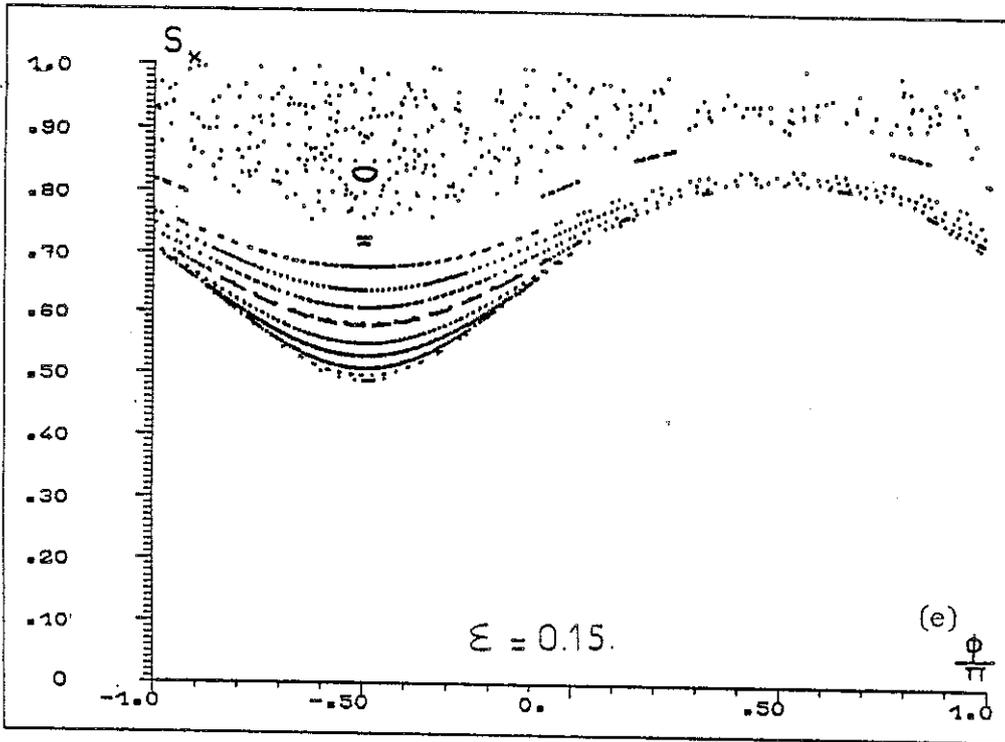
Figure 42

Les surfaces de section de Poincaré, dans le plan (ϕ, S_x) pour la portion de l'espace des phases correspondant à l'un des états polaron (E' est défini par (4.75)).

- i) $E' = 0.5, \mu = \epsilon_b/\omega = 5$: Fig. 42 a-e
- ii) $E' = 0.3, \mu = 5$: Fig. 42 f.







trajectoires à l'aide d'une transformation canonique. Les trajectoires associées à la résonance $m = 8$, en particulier, ont une forme de croissant, sauf très près du centre.

En fait, l'ensemble du diagramme montre une brisure de symétrie entre les valeurs positives et négatives de ϕ . Cette dissymétrie est maximale pour l'orbite limitant l'espace des phases (associée à la valeur minimale de S_x , donc de $I \approx S_x^2 + E/\omega$).

L'invariant \bar{J} décrit correctement une section de Poincaré telle que sur la fig. 42.a qui est essentiellement régulière et où aucune résonance secondaire n'apparaît. Mac Namara⁽¹²⁷⁾ l'a montré pour le problème particule-onde (Hamiltonien (4-68)), qui est assez proche de notre système.

Pour justifier l'utilité de cette étude un peu technique, disons que la description en variables action-angle permet d'interpréter simplement les caractéristiques des sections de Poincaré (voir § IV.2.3.) sur la base de notre image de spin couplé à un champ magnétique, et de représenter ainsi l'évolution de la dynamique du petit polaron quand on augmente le paramètre $\varepsilon = \sigma/\varepsilon_b$.

IV.2.2. Non-linéarité forte : Stochasticité intrinsèque

a) Apparition de la stochasticité

Nous avons vu au paragraphe précédent que pour de faibles valeurs de ε , le mouvement est presque régulier, et descriptible à l'aide de deux invariants, l'énergie et un invariant approché \bar{J} dit 'adiabatique'.

En augmentant σ , le mouvement devient de moins en moins régulier, ainsi qu'on le voit sur les sections de Poincaré (Fig. 42b,c). Ces dernières montrent des traits tout à fait génériques de systèmes hamiltoniens à deux

degrés de liberté, mais présentent aussi des caractéristiques originales très significatives quant à la dynamique du petit polaron.

On note l'apparition de chaînes d'îlots secondaires près de la résonance $m = 9$ (Fig.42b) et entre les résonances primaires. L'apparition de tels îlots est connue pour précéder immédiatement (en augmentant ϵ) l'établissement de la stochasticité connectée (ou globale), qui signifie que l'action S_X (et donc aussi I) est libre de diffuser entre les deux résonances. Une troisième résonance primaire apparaît à partir de $\epsilon = 0.08$. Elle vient de ce que l'espace des phases accessible au système s'accroît avec ϵ et que de nouvelles résonances peuvent ainsi être atteintes pour une même valeur de l'énergie.

b) Asymétries dans les sections de Poincaré

Décrivons maintenant les caractères particuliers des sections de Poincaré, qui démarquent nettement notre système du problème onde-particule par exemple⁽¹²⁵⁾. En premier lieu, une asymétrie apparaît dans l'espace des angles, qui augmente avec ϵ et concentre progressivement la plupart des trajectoires dans la portion d'espace des phases $\phi \in [-\pi, 0]$. En second lieu, une autre inhomogénéité apparaît dans l'espace des actions : l'effet de la perturbation est d'autant plus fort que S_X est plus proche de 1 : les résonances secondaires autour de $m = 9$ apparaissent en même temps que celles existant entre $m = 9$ et $m = 10$, mais bien avant (en augmentant ϵ) celles existant entre $m = 8$ et $m = 9$. De même, la stochasticité globale s'établit de manière inhomogène, remplissant d'abord la région $S_X \lesssim 1$, puis s'étendant progressivement au reste de l'espace des phases, en laissant quelques trajectoires régulières près de la frontière (S_X petit).

En conséquence, la définition d'un critère de stochasticité pour un tel système est ambiguë, suivant que l'on s'intéresse à un seuil local (en

action) ou global, au-dessus duquel la stochasticité est établie partout, sauf évidemment au voisinage de quelques îlots qui persistent même en présence de fortes non-linéarités. On peut déterminer le seuil absolu numériquement, ce qui donne une valeur de l'ordre de $\varepsilon = 0.15$ (pour $E' = 0.5$).

Cette inhomogénéité trouve une explication mathématique dans le facteur $\sqrt{1-S_x^2}$ qui apparaît dans le dénominateur de la perturbation (voir l'équation pour ψ , (4-63d)), et qui provient de la différentiation par rapport à S_x du terme H_1 de (4-64). L'effet des non-linéarités est donc très important quand S_x est proche de 1. On doit donc prendre des précautions en évaluant la force effective de la perturbation : alors que la perturbation de l'Hamiltonien tend vers zéro quand $S_x \approx 1$, la force (gradient par rapport à S_x) devient extrêmement grande et brouille complètement la phase du mouvement !

On peut remarquer qu'un effet analogue devrait intervenir à l'autre frontière de l'espace des phases où $I \approx 0$ et donc où le terme perturbatif de (4-63b) peut apparemment être très important. Un examen plus approfondi montre en fait qu'il n'en est rien ; on vérifie que la singularité en $1/\sqrt{I}$ est largement compensée par les fonctions de Bessel de l'argument $2 \varepsilon_b \sqrt{I}/\omega$ qui proviendraient d'un développement de $\cos \frac{\varepsilon_b}{\omega} (\psi - 2\sqrt{I} \sin \alpha)$.

Cette discussion montre l'importance de perturbations qui ont la forme d'ondes dont les amplitudes dépendent des variables d'action, et particulièrement lorsque les gradients (forces) présentent des pôles pour certaines valeurs des actions. Cette particularité est une source de stochasticité forte et exige une étude locale de celle-ci. Signalons que ce phénomène est également présent dans un autre problème bien connu, dit de "l'accélération de Fermi" où un terme inversement proportionnel à la vitesse apparaît dans l'application (mapping) correspondante (voir⁽¹²⁵⁾ et plus particulièrement la Fig. 4.2 p. 220). Cet aspect essentiel est perdu dans l'application standard qui approxime localement le système.

c) Calcul d'un seuil local de stochasticité

Etant donné cette particularité (stochasticité inhomogène) de notre problème, il est utile de tester dans ce cas particulier les critères de stochasticité forte, par exemple celui donné par Chirikov⁽¹²⁸⁾ (dit 'de recouvrement de résonances'). Nous allons dériver un seuil local pour la connection de deux résonances primaires $m = 8$ et $m = 9$. L'analyse standard s'effectue à l'aide d'une transformation séculaire destinée à éliminer une résonance donnée, puis en développant l'Hamiltonien obtenu au second ordre en l'excursion de la variable d'action ; à partir du centre de la résonance (voir⁽¹²⁵⁾ pour plus de détails), de manière à se ramener à un Hamiltonien de type pendule. On en extrait une évaluation de la demi-largeur de la résonance, définie par l'amplitude de l'excursion, calculée sur la séparatrice qui marque le passage d'orbites fermées aux orbites ouvertes. Le critère de Chirikov fixe alors une valeur minimale pour le rapport de la somme des demi-largeurs de deux résonances voisines à leur distance dans l'espace des actions.

Dans le cas présent, une résonance définie par (4-71) pour m fixé peut être éliminée via une transformation canonique, définie par la fonction génératrice :

$$F(\alpha, \psi, \hat{J}_1, \hat{J}_2) = \hat{J}_2 \alpha + \left(\frac{\epsilon_b}{\omega}\right) \psi - m\alpha \hat{J}_1 \quad (4-76)$$

de telle sorte que les relations entre anciennes (α, ψ, I, S_x) et nouvelles $(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{J}_1, \hat{J}_2)$ variables s'écrivent :

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_1 &= \frac{\epsilon_b}{\omega} \psi - m\alpha & \hat{J}_1 &= \frac{\omega}{\epsilon_b} S_x \\ \hat{\theta}_2 &= \alpha & \hat{J}_2 &= I + \frac{m\omega}{\epsilon_b} S_x \end{aligned} \quad (4-77)$$

$\hat{\theta}_1$ est en fait simplement choisi de manière à être stationnaire à la réso-

nance (si $\varepsilon = 0$).

En fonction des nouvelles variables, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H(\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) = \hat{H}_0(\hat{J}_1, \hat{J}_2) + \varepsilon \hat{H}_1(\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) \quad (4-78)$$

avec :
$$\hat{H}_0(\hat{J}_1, \hat{J}_2) = [\hat{J}_2 - m \hat{J}_1 - \left(\frac{\varepsilon_b}{\omega}\right)^2 \hat{J}_1^2] \omega \quad (4-79)$$

$$\hat{H}_1(\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) = 2\omega \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_b}{\omega} \hat{J}_1\right)^2\right]^{1/2} \sum_n J_n \left[\frac{2\varepsilon_b}{\omega} (\hat{J}_2 - n\hat{J}_1)\right]^{1/2} \sin[\hat{\theta}_1 + (m-n) \hat{\theta}_2] \quad (4-80)$$

Très près de la résonance, la phase $\hat{\theta}_1$ est quasi-stationnaire et l'on peut moyenner sur la phase 'rapide' $\hat{\theta}_2$, ce qui tue tous les termes sauf pour $n = m$. $\hat{\theta}_2$ disparaît et il reste un Hamiltonien intégrable qui peut être mis sous la forme d'un Hamiltonien standard de type pendule à l'aide d'un développement de Taylor en l'excursion $\Delta\hat{J}_1 = \hat{J}_1 - \hat{J}_1^0$, $\hat{J}_1^0 = (\omega/\varepsilon_b) S_x^{om}$ étant la valeur à la résonance. On obtient :

$$\bar{H} = -\frac{G}{2} \Delta\hat{J}_1^2 + F_m \sin \hat{\theta}_1 \quad (4-81)$$

avec $G = 2 \varepsilon_b^2/\omega$. L'amplitude F_m du terme non-linéaire s'écrit :

$$F_m = 2 \varepsilon \omega \left[1 - \left(\frac{m\omega}{2\varepsilon_b}\right)^2\right]^{1/2} J_m \left\{ \frac{2\varepsilon_b}{\omega} [\hat{J}_2 + 2 \left(\frac{m\omega}{2\varepsilon_b}\right)^2]^{1/2} \right\} \quad (4-82)$$

où \hat{J}_2 est une constante du mouvement, calculée à l'ordre zéro en ε à partir de la valeur de l'énergie totale et de l'expression de l'Hamiltonien non perturbé. L'analyse de l'Hamiltonien de type pendule (4-81) montre que l'amplitude à la séparatrice est donnée par :

$$\Delta J_1^m = 2 \sqrt{\frac{F_m}{G}} \quad (4-83)$$

tandis que la distance entre les résonances m et $(m-1)$ est simplement :

$$\delta\hat{J}_1 = \frac{\omega^2}{2\varepsilon_b} \quad (4-84)$$

Le critère de Chirikov, modifié par Lichtenberg^(125, p. 258) fixe le rapport $(\Delta\hat{J}_1^m + \Delta\hat{J}_1^{m-1})/\delta\hat{J}_1$ à $2/3$. Ceci signifie que la stochasticité globale est atteinte avant que les deux résonances ne se recouvrent, du fait des résonances secondaires. Un calcul numérique avec $m = 9$, $\mu = \varepsilon_b/\omega = 5$ et la valeur de l'énergie (définie par (4-75)) $E' = 0.5$ conduit pour le seuil local à la valeur $\varepsilon_c = 0.08$, en bon accord avec l'expérience numérique (sections de Poincaré) qui donnent une valeur comprise entre 0.08 et 0.1.

Ce résultat appelle deux remarques. En premier, le critère standard fonctionne bien au niveau local. Ceci est dû au fait que nous avons choisi une région de l'espace des phases où la perturbation varie lentement avec les actions, de façon à permettre le développement de Taylor. La région $S_x \approx 1$ ne pourrait être traitée de cette manière. La seconde remarque est plus générale : les valeurs de tels seuils locaux, et du seuil global (ici de l'ordre de 0.15) restent petites devant 1, ce qui signifie que la stochasticité forte s'établit même pour de faibles valeurs de la perturbation. Le système étudié est donc fortement non-linéaire, parce que les forces (et non les énergies) engendrées par la non-linéarité sont importantes. Ceci démontre, du moins dans l'approche semi-classique, l'importance des non-linéarités dans l'effet polaron.

Avant de discuter les conséquences physiques de nos résultats, examinons comment varient les non-linéarités avec l'énergie totale. Le mouvement près des points fixes de petit polaron, définis par (4-30) (4-31) peut être linéarisé pour donner des orbites régulières, sans résonance. Les non-linéarités commencent à jouer un rôle quand la première résonance primaire est atteinte, à une certaine valeur de l'énergie. L'évolution de la section de Poincaré avec l'énergie est visible en comparant les figures 42f et 42 c. On observe une extension de l'espace des phases, permettant des valeurs de plus en plus petites de S_x , et découvrant de nouvelles résonances.

De plus, en une région donnée de l'espace des actions, la non-linéarité s'accroît avec l'énergie, ce qui se traduit notamment sur la stochasticité.

IV.2.3. Interprétation physique des résultats

L'étude précédente peut sembler a priori assez mathématique. Elle apporte cependant une moisson de résultats intéressants sur le rôle et l'importance des non-linéarités et établit un lien inattendu entre la dynamique du petit polaron et les systèmes hamiltoniens classiques à deux degrés de liberté. Nous avons pu d'ailleurs exhiber certaines particularités qui rendent notre système dynamique tout à fait intéressant, ne serait-ce que du point de vue de l'étude mathématique de la non-linéarité dans de tels systèmes.

Nous voudrions aller plus loin et démontrer que cette étude systématique accroît réellement notre compréhension de l'effet polaron, en interprétant les résultats précédents grâce à l'image de spin couplée à un champ. Puis, nous tenterons dans la conclusion de faire le lien avec la dynamique 'réelle' du petit polaron, en essayant de dégager l'information contenue dans notre schéma semi-classique.

a) La physique sous-jacente au modèle spin-champ

L'électron est décrit par un spin classique tournant autour d'un champ $\vec{\mathcal{H}} = (\lambda X/2, 0, -\sigma)$ dont la composante // Ox oscille à la fréquence ω (Fig. 32). En l'absence de couplage électron-mode ($\lambda = 0$), la précession à la fréquence de Larmor 2σ traduit simplement l'oscillation d'un état non stationnaire de l'électron entre les deux états $|+\rangle$, $|-\rangle$ définis par (2-22), à la fréquence de Bohr 2σ . Dans la limite opposée, $\sigma = 0$, le champ est parallèle à Ox (Fig. 33) et la précession traduit l'oscillation de la fonction d'onde entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'énergies $\pm \lambda X/2$.

La composante S_z (dans le premier cas) et S_x (dans le second cas) du spin n'est autre que le moment cinétique associé à ce mouvement de précession. Dans le cas $\sigma = 0$, le spin précesse autour d'un champ oscillant ; nous avons vu au § IV.1.4. que l'on pouvait à l'aide d'une rotation appropriée éliminer cette oscillation de la fréquence de Larmor. Le nouvel angle ainsi défini est la variable de phase associée au moment cinétique S_x .

b) Effet auto-cohérent dans la dynamique du spin et du champ

Dans le cas général où ni le couplage ni le terme de transfert ne sont nuls, les deux composantes du champ magnétique entrent en compétition. On est alors confronté à un champ magnétique dont la direction oscille dans le temps. La réponse du spin à ce champ n'est pas simple à déterminer. De plus, le spin réagit sur le champ à travers le pilotage de sa composante // Ox par S_x .

Lorsque l'oscillation (à la fréquence ω) est suffisamment lente, le spin est capable de suivre le champ magnétique dont le mouvement dépend du mouvement du spin de manière auto-cohérente. On retrouve à la limite le schéma adiabatique lorsque le spin, tout en précessant autour de \vec{H} , suit adiabatiquement l'oscillation de ce dernier. Les états quantiques adiabatiques sont alors simplement associés aux orbites pour lesquelles $\vec{S} // \vec{H}$ (parallèle ou antiparallèle) ; la direction de \vec{H} est alors en fait le nouvel axe de quantification du spin.

La solution adiabatique requiert que σ soit suffisamment grand. On peut d'ailleurs retrouver le critère d'adiabaticité (2-56) sur notre schéma dynamique (Appendice A-3). Si celui-ci n'est pas satisfait, la dynamique auto-cohérente que nous dégagons ici peut s'interpréter comme étant l'effet d'une adiabaticité partielle. On est alors dans une situation intermédiaire entre le cas $\sigma = 0$ où l'électron étant fixe ($S_x = \text{cst}$), il asservit

le mode, et la situation adiabatique où le mode asservit l'électron.

Essayons de décomposer 'à la main' le mécanisme non-linéaire qui conduit à une délocalisation partielle du petit polaron quand on 'branche' le paramètre σ . Partons d'un spin aligné le long de l'axe Ox et exposons-le au champ $\vec{\mathcal{H}}$ dont la composante // Ox oscille symétriquement autour de la valeur ϵ_b (Fig. 43). A cause de la composante // Oz de $\vec{\mathcal{H}}$, le spin va essayer de précesser autour d'un axe qui n'est plus confondu avec Ox, mais qui est certainement proche de la direction moyenne du champ. Ce mécanisme diminue la valeur de S_x qui, en retour, relève le champ $\vec{\mathcal{H}}$ en diminuant sa composante // Ox (la composante // Oz reste constante), donnée par $2 \epsilon_b S_x$. Le spin, tout en précessant, va se relever encore et ainsi de suite.

Ce mécanisme n'est en fait que le démarrage d'une oscillation qui reflète les orbites du système ($\sigma \neq 0$). On peut le voir de la façon suivante : l'énergie totale peut être décomposée en deux termes, comme en (4-35) :

$$E = \frac{\epsilon_b}{2} I + E_p ; E_p = - \frac{\epsilon_b}{2} S_x^2 + \sigma S_z \quad (4-85)$$

E_p représente l'énergie 'polaronique', c'est-à-dire l'énergie du système électron + polarisation $X = X_0 S_x$ (voir le § IV.1.3.c) et I représente l'énergie des oscillations résiduelles du mode. E_p est minimal au point fixe de petit polaron et ne peut qu'augmenter par le mécanisme précédent. En conséquence I diminue et aussi l'amplitude des oscillations du mode. Le mécanisme va s'inverser et donner lieu finalement à un échange d'énergie entre les deux termes de E. Les oscillations corrélées de I et S_x (voir Fig. 39b) peuvent donc s'interpréter en tant qu'échange d'énergie entre deux degrés de liberté, l'un associé au polaron (S_x plus $X = X_0 S_x$), l'autre au mode déplacé. On reconnaît que le second de ces deux sous-systèmes est décrit par les variables action-angle (I, α).

c) Résonances mécaniques et résonance magnétique

Nous avons suggéré précédemment que le mouvement du petit polaron, partant d'un état localisé, pouvait s'envisager d'une certaine manière comme résultant d'une résonance entre la précession du spin et l'oscillation du mode. Cependant, on est en fait très loin de la condition de résonance $\sigma \sim \hbar\omega$.

Le phénomène de résonance existe bien, mais repose sur un mécanisme plus subtil. Il faut en fait passer dans le repère associé au champ 'moyen' $\vec{\mathcal{H}}_i \approx (\varepsilon_b S_x, 0, -\sigma)$ qui évolue lentement. La fréquence de Larmor correspondante est de l'ordre de $2\varepsilon_b$. Le champ résiduel (voir Fig. 44) se décompose en une composante oscillante le long de $\vec{\mathcal{H}}_i$ et une composante oscillante perpendiculaire (à la fréquence ω). Cette complication a pour résultat d'induire une multiplicité de résonances, déterminées par (4-71), au lieu d'une seule comme dans le problème classique de la RMN -on vérifie classiquement que ce dernier problème est intégrable, contrairement au nôtre. Néanmoins, une connection intéressante apparaît entre les résonances 'mécaniques' entre les deux oscillations, et le phénomène de résonance magnétique proprement dit.

d) Représentation des trajectoires semi-classiques sur la sphère de Bloch

Nous avons représenté sur les figures 45b,e,f les orbites régulières (fermées) et stochastiques (représentées par des points) de l'extrémité du vecteur \vec{S} sur la sphère de Bloch. Les résonances sont associées à une brisure de symétrie par rapport au plan xoy qui fait apparaître des orbites fermées dont la projection sur le plan yoz est associée à un intervalle $\Delta\phi$ donné - ce qui est apparent sur les sections de Poincaré (Fig. 42b, e, f). Au contraire, les orbites 'ouvertes' qui explorent toutes les valeurs de ϕ tour-

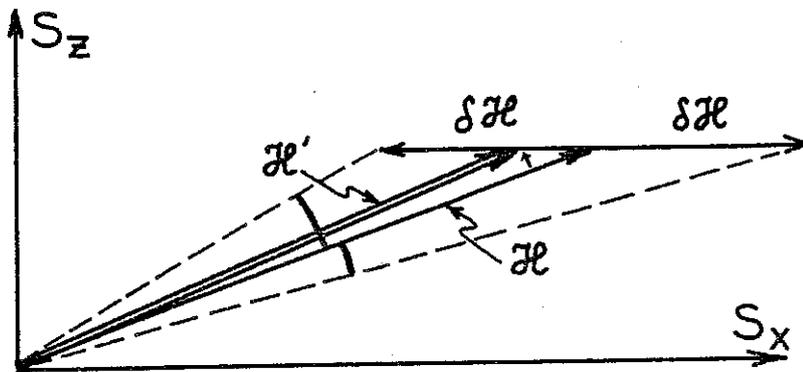


Figure 43

Effet systématique sur la direction du spin de l'oscillation (symétrique) du mode X : celle-ci se traduit par une oscillation asymétrique du champ \vec{H} qui tend à lever l'axe du spin.

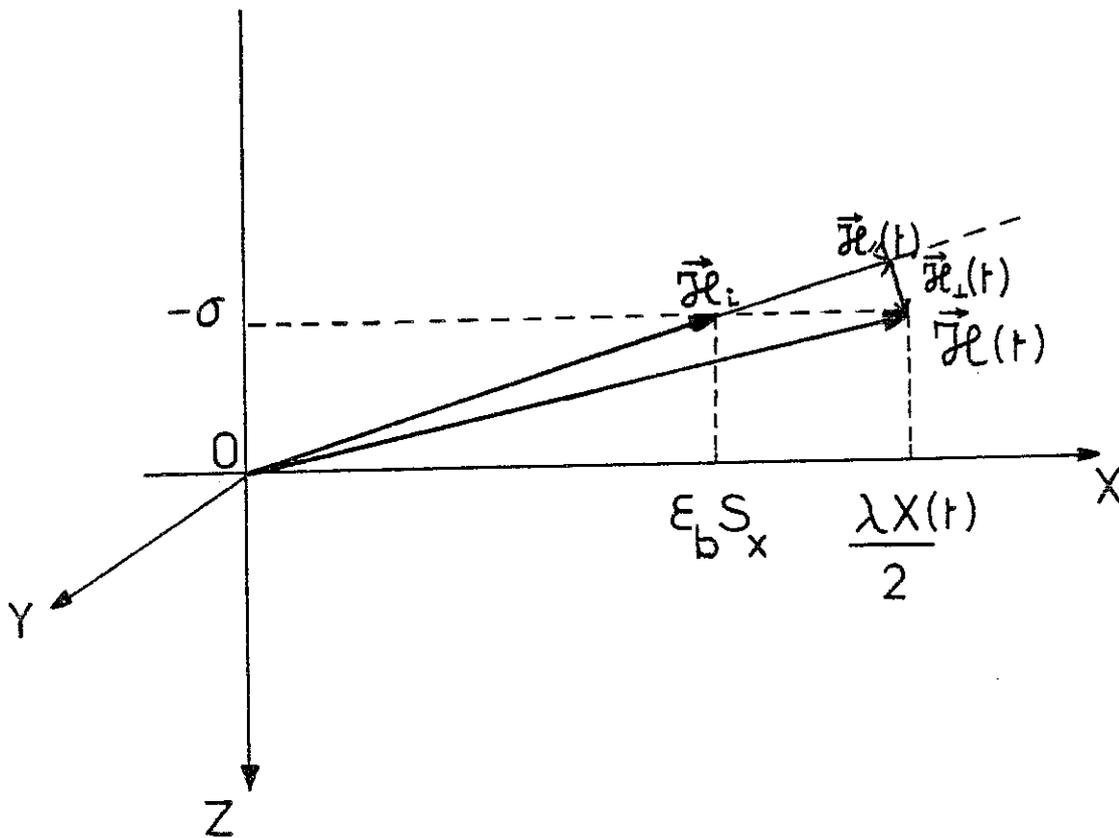


Figure 44

Décomposition dans le repère mobile associé à la direction $\vec{H}_i = (\epsilon_b S_x, 0, -\sigma)$ du champ instantané $\vec{H}(t)$ en une composante longitudinale $\vec{H}_{//}$ et une composante transverse \vec{H}_{\perp} .

ment autour de l'axe Ox ; elles sont néanmoins décentrées, ce que reflète la modulation de S_x le long de la trajectoire.

Tout ceci est résumé sur les figures 45b,e,f qui montrent comment ces trajectoires (ouvertes, non résonnantes, ou fermées, résonnantes, ou stochastiques) s'insèrent dans un 'cône', approximativement de révolution, et limité par la dernière orbite stable (non résonnante). L'évolution d'un tel cône avec ϵ ou avec l'énergie reflète la délocalisation de l'électron -par une levée progressive de l'axe du cône- et l'accroissement des non-linéarités -par l'augmentation de la région où le mouvement est diffusif.

IV.3. CONCLUSIONS

IV.3.1. Bilan de l'étude du système dynamique

Le système non-linéaire obtenu par le schéma semi-classique présente un intérêt tout à fait remarquable, à de nombreux points de vue :

- i) Recherche de la forme canonique d'un système dynamique du type spin-champ (de tels systèmes sont fréquents en mécanique statistique).
- ii) Correspondance entre Hamiltoniens quantiques et classiques, sur la base d'une formulation dynamique (équations de Heisenberg plus principe de correspondance).
- iii) Compréhension intuitive à l'aide d'images mécaniques simples de phénomènes dynamiques non linéaires plutôt complexes, avec notamment une interprétation de résonances mécaniques à l'aide d'idées empruntées à la résonance magnétique.

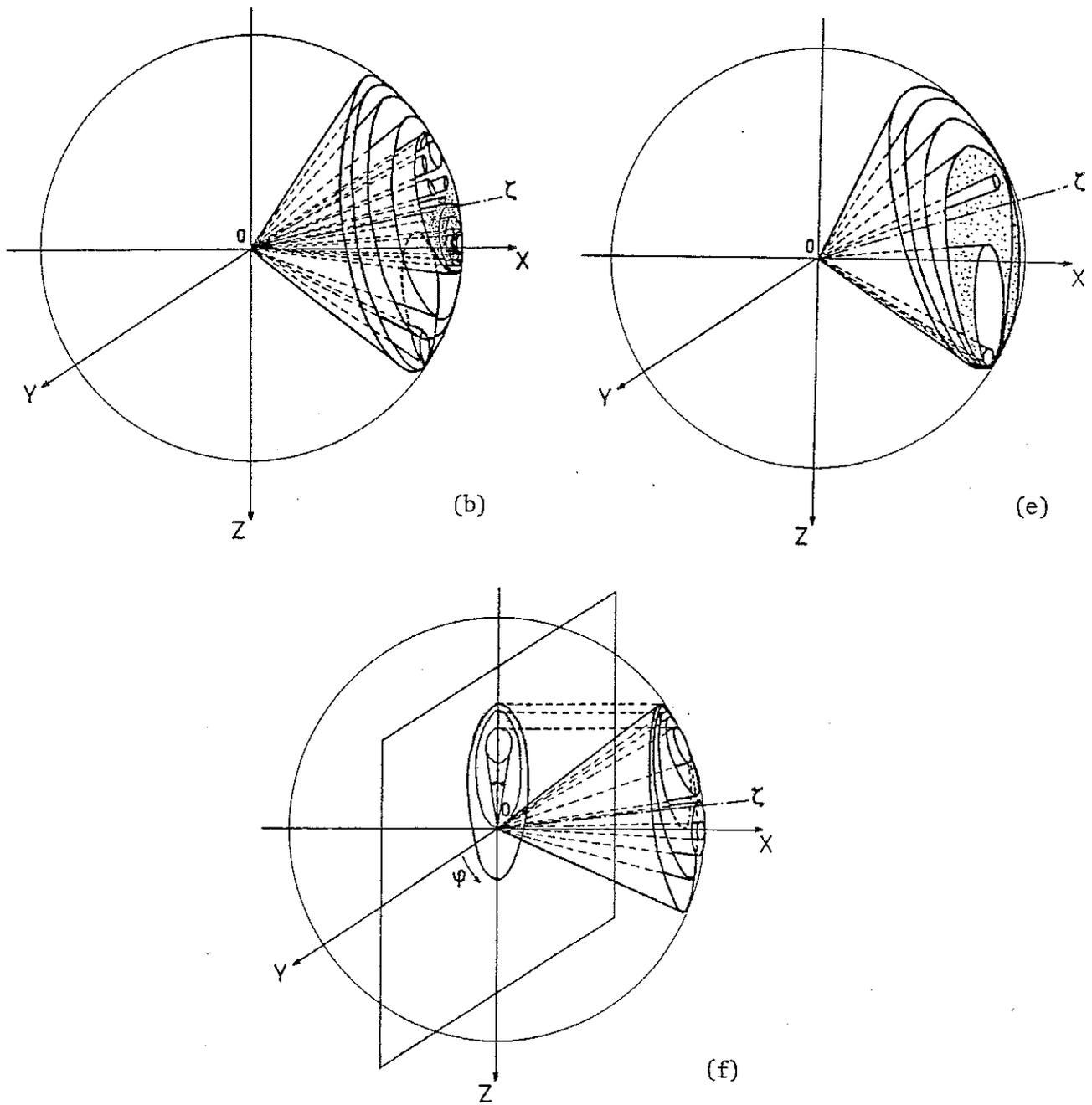


Figure 45

Représentation sur la sphère de Bloch des trajectoires fermées et stochastiques (représentées par des points) de l'extrémité du vecteur \vec{S} . Les figures 45b, e, f sont associées respectivement aux figures 42b, e, f.

- iv) Inhomogénéité de l'espace des phases du point de vue l'apparition du chaos (stochasticité intrinsèque).
- v) Aspect coopératif de la dynamique : séparation de plusieurs échelles de temps dont le couplage non-linéaire fait apparaître une échelle superlente associée à un paramètre d'ordre. Cette dernière variable à son tour pilote les variables rapides.

Ne serait-ce que par ces divers aspects, notre étude dynamique se trouve justifiée dans le cadre plus général des systèmes non-linéaires. Nous pensons qu'il serait utile d'en développer ultérieurement certains points.

IV.3.2. Développements possibles dans la description dynamique en régime diffusif

Dans de tels systèmes, en stochasticité faible, le tissu extrêmement serré d'orbites chaotiques et d'orbites stables imbriquées les unes dans les autres rend très difficile une description analytique détaillée. Il semble hasardeux de tenter d'aller plus loin que les invariants adiabatiques donnés par (4-74) (valables au premier ordre en ϵ).

En revanche, des méthodes existent dans le domaine diffusif qui permettent de déterminer analytiquement un comportement moyen, celui des variables d'action. La méthode consiste à supposer que les phases (variables angulaires) sont aléatoires, arguant que le temps de corrélation de ces phases est court devant les échelles de temps des variables d'action (pilotees par σ ainsi que le montrent les équations (4-63)). Ces méthodes relèvent de la théorie dite 'quasi-linéaire'⁽¹²⁵⁾ (chapitre 5) et conduisent à des équations de diffusion du type Fokker-Planck pour les variables d'action.

$$\frac{\partial P(J,t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial J} (B(J)P) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial J^2} (D(J)P) \quad (4-86)$$

où J désigne l'ensemble des variables d'action et P(J,t) leur distribution probabiliste.

Il est apparent dans notre problème qu'on ne peut appliquer brutalement une telle méthode du fait de la corrélation entre S_x et ψ (ou ϕ), apparente sur les sections de Poincaré, qui se manifeste par une distribution inhomogène pour l'angle ϕ et qui traduit physiquement la délocalisation de l'électron. Une transformation des variables est nécessaire avant d'appliquer la méthode de phase aléatoire, par exemple, à l'aide d'une rotation dans le plan xoz. Une méthode similaire sera utilisée dans le chapitre V à propos de la diffusion de S_x sous l'effet cette fois de fluctuations extérieures au système.

IV.3.3. Application à la dynamique d'un bipolaron

Nous avons montré dans le paragraphe III.1.3.a l'isomorphisme entre les trois états singulets de deux électrons (sur deux sites) et un spin 1. L'Hamiltonien (3-24), lorsque $V' = 0$, revêt la même forme que (4-1), à ceci près que les états propres de S_z , avec les notations de (3-24), sont les états localisés et non les états délocalisés comme en (4-1). Cette modification n'est qu'une affaire de notation ; elle correspond en fait à une rotation autour de l'axe Oy dès lors que l'on traite le spin classiquement, auquel cas la distinction entre spin 1/2 et spin 1 disparaît, la fonction d'onde du bipolaron se déformant continûment, en passant (lorsque $S_z = 0$) par l'état singulet symétrique. La seule différence réside dans le doublement de la constante de couplage λ .

Toutes les propriétés dynamiques décrites dans ce chapitre sont donc transposables immédiatement, avec ce changement d'échelle qui divise notam-

ment par 4 le paramètre de non-linéarité σ/ϵ_b . Le bipolaron est donc plus localisé, ce qu'explique aisément la discussion de III.1.2.b : déformation du mode double de celle associée à un seul électron, mais énergie cinétique du même ordre. La délocalisation partielle du bipolaron s'effectue d'une manière partiellement adiabatique, c'est-à-dire par délocalisation de l'un ou l'autre électron, accompagnée d'une diminution de la déformation.

En ce qui concerne la validité du traitement semi-classique, ce dernier est sûrement meilleur pour deux raisons. La première est que, plus grande est la localisation, plus faibles sont les fluctuations à basse énergie. La seconde est qu'un spin $S = 1$ est moins éloigné d'un spin classique (S infini) qu'un spin $1/2$. Notre description en termes d'une fonction d'onde continûment déformable dans le temps revient en fait à considérer la dynamique du polaron (ou du bipolaron) comme résultant d'un transfert continu de la charge d'un site vers l'autre, schéma qui deviendrait exact pour un spin infini décrivant la dynamique d'une 'goutte' d'électrons (si tant est que ceci ait un sens !) ou d'un condensat, telle une onde de densité de charge.

On peut plus simplement, en liaison avec III.1.3., dire que pour σ petit, les deux électrons sont fortement corrélés et de ce fait, les fluctuations quantiques sont réduites dans l'état bipolaronique.

IV.3.4. Orbites classiques et états quantiques

a) Le cas $\sigma = 0$

Examinons d'abord la connection entre orbites classiques et états quantiques dans le cas $\sigma = 0$. Les derniers sont déterminés par la valeur de S_x , égale à ± 1 suivant que l'électron est situé sur le site 1 ou 2, et par le nombre d'occupation n de l'état d'oscillateur harmonique déplacé, la fonction d'onde vibrationnelle correspondante étant $\phi_n(X-S_x X_0)$ (Eq. (2-42)).

D'autre part, les actions semi-classiques sont données par la valeur de S_x et I , quotient par ω de l'énergie de l'oscillateur déplacé. La quantification de ces actions suivant les règles de Bohr-Sommerfeld -en se rappelant que $\frac{\hbar}{2} S_x$ est un moment cinétique- conduit à :

$$S_x = \pm 1, I = n \hbar \quad (4-87)$$

ce qui redonne exactement les états quantiques.

Le résultat précédent est plutôt trivial, mais il confirme l'intérêt de la représentation canonique en variables action-angle. Il va de soi que le schéma semi-classique fournit une infinité d'orbites interdites par la mécanique quantique.

b) Le cas σ petit

Dans le schéma perturbatif (II.3.1.), l'effet tunnel connecte les états polaron ; les niveaux précédents, notés $|1\rangle |\tilde{n}\rangle$ et $|2\rangle |\tilde{n}\rangle$, sont donc scindés en doublets ($|1\rangle |\tilde{n}\rangle \pm |2\rangle |\tilde{n}\rangle$) séparés par deux fois l'élément de matrice d'effet tunnel (Fig. 46). Cette séparation ΔE_n définit la fréquence d'oscillation d'un état non stationnaire. Nous ne pouvons l'obtenir dans notre approche semi-classique qui néglige l'effet tunnel. Signalons que, sauf pour des états hautement excités, ΔE_n est extrêmement petit ; donc l'oscillation correspondante est très lente.

A quoi correspondent donc les oscillations observées sur les trajectoires semi-classiques, et modulant lentement les actions I et S_x ? L'examen de l'autre solution quantique, la solution adiabatique fournit un élément de réponse. x étant la variable réduite du mode, supposée telle que $\varepsilon = \sigma/\varepsilon_b \ll x$ (peu différent de 1 à basse énergie), on tire de (2-45), (2-47), (2-48) la valeur de $S_x = \langle n_1 - n_2 \rangle$ dans l'état $|\psi^-(x)\rangle$:

$$S_x \approx 1 - \frac{\varepsilon_b^2}{2} x^2 \quad (4-88)$$

qui décrit l'asservissement adiabatique de l'électron. En ce qui concerne le mode x , on vérifie en développant en série de Taylor le potentiel $V_-(x)$ (donné par (2-50) et (4-27)) près d'un minimum x_1 que :

$$V_-(x) \approx -\frac{\varepsilon_b}{2} - \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_b} + \frac{\varepsilon_b}{2} \left(1 - \frac{\sigma^2}{\varepsilon_b^2}\right) (x - x_1)^2 + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_b} (x - x_1)^3 \quad (4-89)$$

où $x_1 \approx 1 - \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_b^2}$. L'écart $x-x_1$ correspondant aux fluctuations de point zéro est d'ordre $(\omega/2\varepsilon_b)^{1/2}$. L'évaluation de l'ordre de grandeur du terme anharmonique conduit à une séparation d'ordre $\frac{\sigma^2}{2\varepsilon_b} \left(\frac{\omega}{2\varepsilon_b}\right)^{3/2}$ des niveaux harmoniques, soit à une modulation à une fréquence du même ordre de grandeur de l'action I de l'oscillateur harmonique déplacé.

On voit ici sur l'exemple entièrement soluble donné par la limite adiabatique comment la non-linéarité et l'auto-cohérence engendrent une modulation des orbites semi-classiques à une fréquence basse devant ω , qui reflète la structure (ici, en doublets) des états quantiques de fond de puits. Il va de soi qu'une oscillation encore plus lente, due à l'effet tunnel, se superpose à la précédente.

Cet exemple montre que les modulations que nous observons dans notre étude dynamique -à suffisamment basse énergie et petit σ pour oublier les résonances et la stochasticité- sont liées à la structure des états quantiques dans les deux 'bassins' de petit polaron dans l'espace des phases, en négligeant l'effet tunnel qui les couple. On sait d'ailleurs que les fréquences tunnel varient en $\exp(-\varepsilon_b/\hbar\omega)$ et sont donc -en couplage fort- beaucoup plus petites que les fréquences caractéristiques des états polaron. On assiste alors à une séparation des échelles de fréquences (ou de temps) dans la dynamique à basse énergie (Fig. 46).

- i) Fréquences de l'ordre de $2\varepsilon_b$: oscillations purement électroniques ; par exemple, transitions Franck-Condon entre états adiabatiques ;

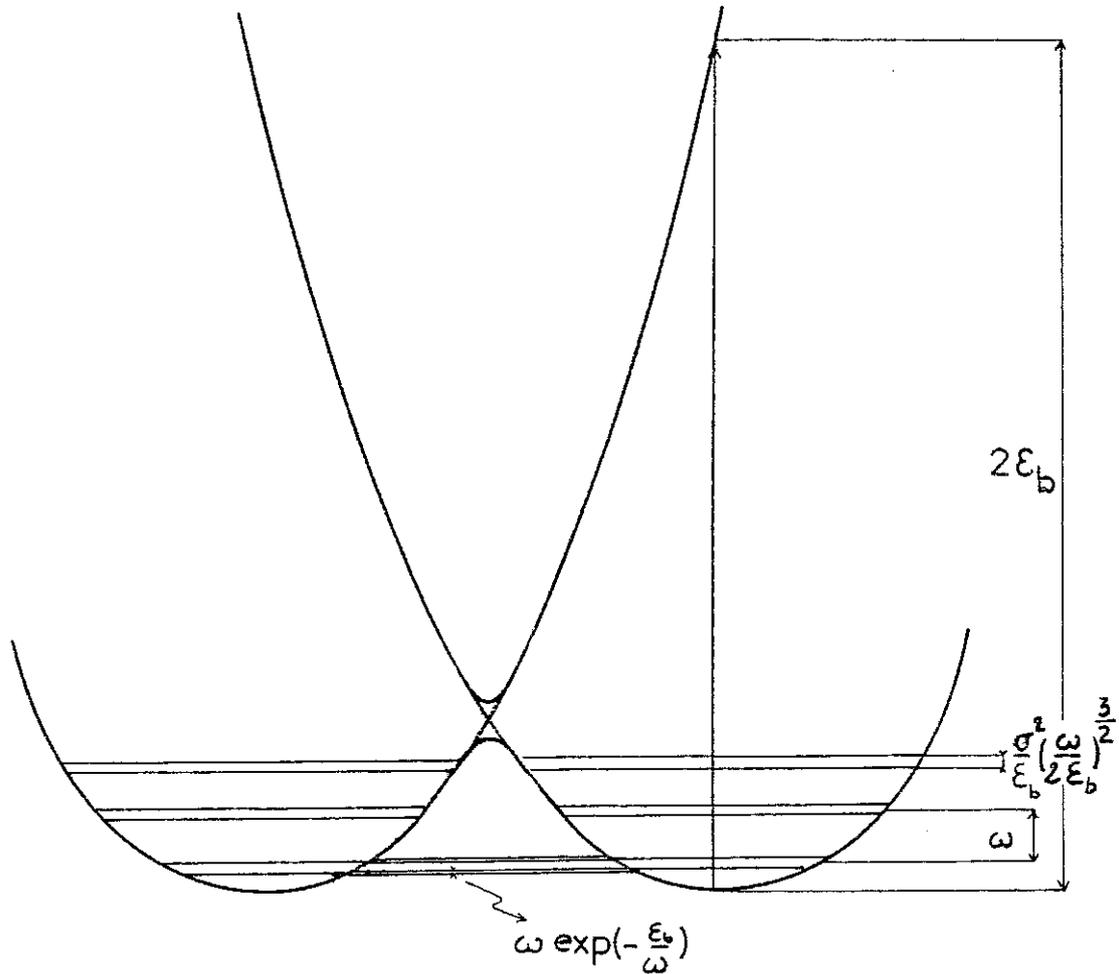


Fig. 46 : Séparation des fréquences caractéristiques du système dans le cas adiabatique ($\hbar \equiv 1$) :

- Fréquence $\sim 2\varepsilon_b$ (transition de type Franck-Condon)
- Fréquence $\sim \omega$ (oscillations harmoniques du mode)
- Fréquence $\sim (\sigma/\varepsilon_b)^2 (\omega/\varepsilon_b)^{3/2}$ (effet anharmonique)
- Fréquence $\sim \omega \exp(-\varepsilon_b/\omega)$ (effet tunnel).

tiques $|\psi_{\pm}(x)\rangle$.

- ii) Fréquences de l'ordre de ω , décrivant les oscillations du mode (déplacé).
- iii) Basses fréquences, variant avec $(\sigma/\epsilon_b)^2$ modulant les actions (invariants adiabatiques) et traduisant les non-linéarités. Elles sont associées à la structure fine des niveaux polaroniques.
- iv) Très basses fréquences dues à l'effet tunnel : structure 'hyperfine' des niveaux.

Seules les toutes dernières sont inaccessibles par le schéma semi-classique. Toutes les autres sont associées à la structure des niveaux quantiques, en particulier le spectre de Fourier de l'évolution semi-classique contient les fréquences de Bohr $\omega_{nn'} = E_n - E_{n'}$, associées aux niveaux d'énergie E_n . On peut aller plus loin en affirmant que si les échelles de temps liées à l'effet tunnel sont bien séparées des autres, notre schéma dynamique, partant d'un état cohérent donné (et bien localisé) sera valide pendant un temps long devant les périodes d'orbites classiques, mais court devant le 'temps d'attente' avant effet tunnel, qui n'est autre que la durée de vie du petit polaron (voir à ce sujet l'article de Heller⁽¹²⁹⁾).

On peut par conséquent imaginer qu'une 're-quantification' des orbites semi-classiques -dans le régime où elles sont régulières- permettre d'accéder à la structure des états quantiques de petits polarons (excepté la structure hyperfine due à l'effet tunnel). Il serait intéressant de ce point de vue de faire le lien entre les transformations canoniques classiques et quantiques. D'autre part, ce 'détour' par la dynamique semi-classique doit nous fournir la clé du 'pont' entre les régimes non-adiabatique et adiabatique -pour ce dernier, une formulation action-angle découle immédiatement de la nature du mouvement, dérivant d'un potentiel à une dimension-.

Beaucoup d'autres questions naissent de cette comparaison entre dynamiques semi-classique et quantique : rôle des résonances, existence d'une stochasticité quantique, ou bien plutôt régularisation du chaos par les effets quantiques ? Toutes ces interrogations nous mettent aux prises avec les problèmes, mal compris à l'heure actuelle, des non-linéarités et du chaos quantiques.

En bref, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, notre schéma dynamique semi-classique se trouve justifié par la force du couplage électron-phonon qui localise le petit polaron. Par sa hauteur, la barrière entre ces états introduit probablement des corrections mineures dans le spectre du système.

C H A P I T R E V

MOUVEMENT BROWNIEN D'UN PETIT POLARON



MOUVEMENT BROWNIEN D'UN PETIT POLARON

V.1. GENERALITES SUR L'ETUDE THERMODYNAMIQUE

Nous avons étudié au chapitre précédent les propriétés dynamiques d'un petit polaron, sur le modèle à deux sites dit 'fermé', c'est-à-dire consistant en un électron résonnant entre deux sites, couplé à un mode local de vibration. Le système ainsi défini est isolé du reste du réseau, et son énergie totale est conservée.

Ce modèle, décrit dans l'approximation semi-classique par un système dynamique d'équations non-linéaires, ne prétend pas résoudre le problème quantique à $T = 0$. Il manque en effet l'ingrédient essentiel de l'effet tunnel cohérent du petit polaron, dû à des fluctuations corrélées de la densité de charge électronique et du mode. Il décrit cependant des trajectoires classiques dans chacune des deux régions de l'espace des phases associées aux états polaron, dans la mesure où ces régions sont permises classiquement. Nous avons discuté au § IV.3.4. la pertinence de ces orbites classiques comme décrivant l'évolution d'un 'état cohérent' du petit polaron.

Le problème se pose maintenant de comprendre le comportement de notre système lorsqu'on l'immerge dans le réseau à la température T : nature de l'état thermalisé, mécanismes et échelles de temps de la relaxation, propriétés hors équilibre. Nous ne nous intéresserons présentement qu'aux deux premières questions, laissant de côté la troisième qui concerne par exemple la réponse à un champ électrique (conductivité, réponse en fréquence) et en général, toutes les investigations expérimentales d'un tel système qui par définition le placent hors équilibre.

On peut d'ores et déjà prédire que les états polaron, au sens d'états électroniques essentiellement localisés sur un site et accompagnés d'une déformation locale, conserveront un sens à température finie, tant que $kT < \varepsilon_b/2$ qui est l'ordre de grandeur de la barrière d'énergie qui les sépare. D'où un caractère bistable du petit polaron. Une conséquence très importante en découle immédiatement : la thermalisation du petit polaron doit faire apparaître deux processus de relaxation : le premier correspond à la thermalisation d'un côté ou de l'autre de la barrière, et le second à l'équirépartition de la probabilité de présence sur les deux sites, de part et d'autre de la barrière. Du fait de la hauteur de celle-ci, ces deux processus feront apparaître deux échelles de temps bien différentes.

Quelles idées, tirées du chapitre IV, vont nous guider dans l'étude thermodynamique ? Nous avons observé dans le système fermé un échange quasi-périodique (à basse énergie, et pour une faible non-linéarité, $\varepsilon = \sigma/\varepsilon_b \ll 1$) d'énergie entre l'oscillateur déplacé (mode de vibration) et l'électron. Le mécanisme de couplage non-linéaire tend donc à délocaliser partiellement l'électron, augmentant l'énergie de l'état polaron, tout en diminuant l'énergie du mode d'oscillation. Couplant ce dernier au bain thermique (phonons), son énergie se trouve maintenue à kT , pourvu que le temps de réponse du réseau soit suffisamment court. Le polaron (électron plus déformation adiabatique) pompe alors de l'énergie thermique et se thermalise dans un état partiellement délocalisé. C'est cet état que nous allons étudier dans le modèle stochastique de mouvement brownien, en décrivant la relaxation (auto-piégeage de l'électron) et les fluctuations donnant lieu au saut du petit polaron d'un site à l'autre. On sait d'ailleurs que l'effet polaron 'alourdit' l'électron, ce qui justifie de le considérer comme particule brownienne.

L'image physique d'un spin placé dans un champ magnétique oscillant va laisser place à celle d'un spin placé dans un champ fluctuant. Ce type de

problème offre un intérêt de premier plan en Physique Statistique. De tels modèles de mouvement brownien d'un spin ont été utilisés par de nombreux auteurs pour décrire la relaxation en résonance magnétique ou le mouvement brownien de molécules ou de dipôles immergés dans un milieu visqueux. Le fait que l'action du bain se manifeste par un couple fluctuant et non par une simple force fluctuante pose des problèmes tout à fait délicats dans le traitement stochastique de ce modèle. Nous rappellerons dans le complément C-2 quelques résultats relatifs à ce type de modèles de 'rotateur brownien'. Nous verrons comment la friction du spin classique décrivant l'électron permet de comprendre la relaxation du petit polaron sur l'un ou l'autre site. La section V.3. montrera comment on peut modifier par une théorie stochastique de la thermalisation de la charge le résultat classique de Holstein (temps de saut du petit polaron).

V.1.1. L'approximation semi-classique dans le cadre de l'étude thermodynamique

Revenons à la description semi-classique du petit polaron. Pour cela, examinons à nouveau la fonction d'onde dépendant du temps $|\psi(t)\rangle$ qui décrit l'évolution du système (équation (4-21)). On vérifie qu'on peut l'écrire :

$$|\psi(t)\rangle = U_{s.c.}(t) |\psi(0)\rangle ; |\psi(0)\rangle = |1\rangle |0\rangle_{ph} \quad (5-1)$$

avec :
$$U_{s.c.}(t) = \mathcal{R}_{\phi(t)} \left[\frac{\theta(t)}{2} \right] \cdot \exp[\alpha(t) a^+ - \alpha^*(t) a] \quad (5-2)$$

Le premier facteur de l'opérateur d'évolution 'semi-classique' est l'opérateur de rotation d'angle $\theta(t)/2$ autour de la direction $\vec{u} = (0, -\sin\phi(t), \cos\phi(t))$. Le second crée l'état cohérent du mode (équation (4-23)). Les angles $\theta(t)$ et $\phi(t)$

définissent à chaque instant la fonction d'onde électronique (équation (4-24)) comme les composantes du vecteur \vec{S} (équation (4-25)).

L'évolution du système résulte dans ce schéma d'un opérateur d'évolution approché $U_{S,c}(\theta(t), \phi(t), X(t), P(t))$ défini par les variables dynamiques dont l'évolution est régie par les équations non-linéaires.

Nous avons déjà interprété les composantes de \vec{S} en terme de matrice densité associée à l'électron. Une autre interprétation peut être donnée en termes de fonctions de corrélations, si l'on fixe l'état initial de l'électron, $|1\rangle$ par exemple. On vérifie alors que :

$$\frac{1}{2} + S_X(t) = |\langle 1 | \psi(t) \rangle|^2 = (\langle c_1^+(t) c_1(0) \rangle)^2 \quad (5-3)$$

de même :

$$\frac{1}{2} - S_X(t) = (\langle c_2^+(t) c_1(0) \rangle)^2 \quad (5-4)$$

La variable $S_X(t)$ est donc reliée très simplement à la probabilité de saut de l'électron du site 1 au site 2. On peut ainsi relier notre formalisme à celui de Holstein qui calcule cette dernière quantité en considérant le mode $X(t)$ comme une variable classique, thermalisée dans l'état polaron (électron au site 1). Cette approximation est similaire à la nôtre, à part qu'elle néglige complètement les effets d'auto-cohérence (modification de la distribution de $X(t)$ par l'évolution de la charge S_X). Mais elle revient également à négliger les corrélations entre fluctuations quantiques de la charge et du mode, donc l'effet tunnel. Le saut du petit polaron ne peut alors s'opérer qu'à la faveur d'une coïncidence $X = 0$. La partie qui suit montre comment les non-linéarités modifient le processus de saut, par couplage des fluctuations thermiques du mode et de la charge électronique.

Dans un calcul exact des fonctions de corrélation, on utiliserait la matrice densité du système total électron plus phonons. L'opération de moyenne comprend alors à la fois la moyenne quantique et la moyenne thermodynamique :

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} A)}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \quad (5-5)$$

Notre approche semi-classique consiste à procéder en deux temps :

a) Découplage des fluctuations conduisant à une représentation en termes de variables classiques X, P, \vec{S}

b) Effet des fluctuations thermiques pris en compte par des équations stochastiques pour ces mêmes variables.

Répetons que l'on attend de ce type d'approximation de bons résultats à suffisamment haute température. Plutôt que $kT \gg \hbar\omega_0$, Holstein⁽¹³⁾ donne la condition :

$$kT \gg [\epsilon_b (\hbar\omega_0)^2]^{1/3} \quad (5-6)$$

V.2. L'ELIMINATION DES DEGRES DE LIBERTE DU BAIN THERMIQUE

V.2.1. Principe général

a) Méthodes de la Physique Statistique hors équilibre

Durant les dernières années a vu le jour une branche nouvelle de la Physique Statistique, dénommée Synergétique (du grec 'sun', avec, et 'ergein', travailler). Son développement tout à fait spectaculaire est l'oeuvre de H. Haken et des nombreux groupes qui ont suivi et suivent actuellement ses idées. C'est à H. Haken que revient le mérite d'avoir souligné l'importance des effets coopératifs dans les systèmes hors équilibre et d'avoir montré la grande universalité de certains concepts de base, tant en physique qu'en biologie ou en sociologie.

L'origine de cette théorie est cependant à chercher dans les nombreux travaux entrepris pour décrire par des méthodes statistiques les systèmes loin de l'équilibre thermique. En particulier, la question se pose de définir des variables macroscopiques pour de tels systèmes et de dériver des équations dynamiques pour ces variables à partir d'équations microscopiques. L'enjeu est de taille car il consiste à bâtir une véritable théorie de l'irréversibilité sur des variables macroscopiques, y compris dans les conditions où, loin de l'équilibre, de nouvelles structures peuvent apparaître (Cf. les travaux de I. Prigogine).

Van Hove⁽¹³⁰⁾ et Prigogine⁽¹³¹⁾ ont utilisé près de l'équilibre des méthodes de perturbation en le couplage avec le bain thermique. Zwanzig⁽¹³²⁾ a reformulé le problème en introduisant le concept de projection de la matrice densité sur un ensemble de variables pertinentes (variables macroscopiques). La méthode fait apparaître des forces de friction qui traduisent l'irréversibilité, tandis que l'action du reste des variables est absorbé dans les fluctuations. Mori^(133,134) a reformulé la question sur des bases plus systématiques, à l'aide d'une méthode de projection tout à fait générale qui se prête à des applications pratiques telles que les phénomènes de transport, les phénomènes collectifs, le mouvement brownien. Le formalisme ainsi développé permet de dériver systématiquement des équations de type Langevin utilisées plus souvent comme point de départ phénoménologique. Le théorème de fluctuation-dissipation apparaît alors directement dans la dérivation des équations macroscopiques, il est relié à la théorie de la réponse linéaire de Kubo⁽¹³⁵⁾.

Dans ses premiers articles, Mori se consacre à la dérivation d'équations de type Langevin linéaires en un jeu donné de variables macroscopiques, et de plus, telles que les forces de fluctuations apparaissent comme additives. La forme la plus générale d'une telle équation s'écrit (A désigne un

jeu de variables et l'équation est en fait matricielle) :

$$\dot{A}(t) = i \hat{\omega} A(t) - \int_0^t \hat{\phi}(\tau) A(t-\tau) d\tau + f(t) \quad (5.7)$$

où $\hat{\phi}$ décrit la friction retardée et $f(t)$ les fluctuations (bruit).

Dans de nombreux problèmes, cette description s'avère souvent insuffisante, pour deux raisons. La première est que l'on ne peut pas toujours réduire les variables pertinentes à un système tel que les forces systématiques couplant ces variables soient linéaires. De même, des termes de friction non-linéaires peuvent apparaître qui traduisent une dépendance de l'amortissement avec l'état du système. La linéarisation que traduit (5.1) ne s'applique en fait que près de l'équilibre ou en régime stationnaire ; de telles équations linéaires ne peuvent en général pas décrire des effets coopératifs tels que les transitions de phase, bifurcations, etc...

En second lieu, si la friction dépend de l'état du système (termes de friction non-linéaires), le bruit doit en dépendre aussi d'après le théorème de fluctuation-dissipation qui relie la fonction d'auto-corrélation de $f(t)$ à la fonction de réponse $\hat{\phi}(t)$. On entre alors dans une nouvelle classe d'équations de Langevin, dites à bruit multiplicatif ou équations différentielles stochastiques, dans lesquelles le terme de bruit s'écrit $f(t, A(t))$. Le complément C-1 est consacré à quelques propriétés de ces équations.

Des forces de bruit multiplicatif apparaissent directement dans de nombreux problèmes de mouvement brownien, par exemple lorsqu'une fréquence d'oscillation est modulée par les fluctuations, ou dans les problèmes de mouvement brownien d'un rotateur. Dans certains cas, on peut à l'aide d'un changement de variables ramener le problème à un bruit additif, mais ce n'est pas toujours possible.

D'une manière plus générale, ainsi que l'ont montré Haken⁽¹³⁶⁾ et Mori⁽¹³⁷⁾, l'élimination adiabatique de variables relaxant rapidement à partir d'équations de Langevin additives produit généralement un bruit multiplicatif. C'est ce qui va apparaître dans notre approche stochastique de la dynamique non-linéaire du petit polaron.

b) Plan de la dérivation du modèle stochastique

Notre démarche suit en fait de près le schéma général d'élimination des degrés de liberté d'un bain thermique et conduit à des équations de type mouvement brownien pour les variables de spin qui décrivent l'électron. Le procédé est justifié par la séparation de deux échelles de temps, l'une rapide concernant la relaxation du bain, l'autre lente décrivant le mouvement de la particule (diffusion). Dans notre cas, la première correspond au temps de relaxation τ_c du réseau, et l'autre à l'évolution de la densité de charge S_x . Le paramètre de lenteur est donc ici $\sigma\tau_c$.

Cependant, les choses se compliquent notablement par rapport au problème classique du mouvement brownien, même dans le cas où $\sigma\tau_c \ll 1$. En effet, notre particule brownienne est décrite par un spin \vec{S} et non par une particule classique (X,P) . Ceci traduit tout simplement le caractère quantique de l'électron qui nous oblige à considérer la particule brownienne comme un système à deux niveaux ; d'où des équations stochastiques non-linéaires, avec bruit multiplicatif. D'autre part, un aspect crucial du problème réside dans le couplage fort. Plus précisément, le couplage est plus fort que les forces intrinsèques (d'ordre σ) agissant sur le spin. En conséquence, les forces de réaction, d'ordinaire faibles dans des traitements perturbatifs en le couplage au bain, apparaîtront ici comme très importantes et modifieront complètement le comportement du système en faisant apparaître les deux états polarons comme

attracteurs du système. Cette brisure de symétrie qui conduit à l'auto-piégeage est due à une contre-réaction du réseau, entraîné par l'électron, sur l'électron lui-même.

Il va ressortir tout naturellement de ce modèle l'image du petit polaron en tant que particule brownienne associant électron et déformation proportionnelle à S_X . Nous observerons d'ailleurs une réduction très importante des échelles de temps décrivant la dynamique d'une telle particule. Cette propriété n'est autre que la traduction dynamique de la notion d'auto-piégeage.

Notre point de départ sera le modèle 'mixte' décrit au § II.1.2.d. Le fait que le couplage soit linéaire en le mode X nous permettra de classer notre système dans le groupe des modèles dits de Haken - Zwanzig pour lesquels on peut éliminer les degrés de liberté du bain en écrivant la réponse (linéaire) de ceux-ci à l'évolution (lente) des variables browniennes (ici S_X). Reportant dans les équations dynamiques du spin, nous obtiendrons un système d'équations de Langevin non-linéaires, retardées avec bruit multiplicatif. De telles équations peuvent également être obtenues de manière phénoménologique en ajoutant aux équations décrivant le système fermé (équations (4-6)) un terme de fluctuation agissant sur le mode X (c'est l'approche dite 'mésoscopique', intermédiaire entre l'approche microscopique et l'approche macroscopique où les valeurs moyennes sur le bruit sont les variables du problème).

On peut au lieu de travailler avec les variables dynamiques utiliser la matrice densité du système. La méthode de projection mise en oeuvre par Zwanzig⁽¹³²⁾ conduit alors à une équation de Fokker-Planck retardée, équivalente aux équations de Langevin.

Une discussion précise des échelles de temps nous permettra de faire un certain type d'approximation markoffienne, de manière à faire disparaître le retard dans les équations stochastiques. Nous verrons qu'une hypothèse

de phase aléatoire (qui revient à une élimination adiabatique d'une des variables angulaires du spin) conduit à une équation de diffusion pour la densité de charge de l'électron. On pourra alors calculer la distribution d'équilibre, la relaxation 'interne' décrivant l'auto-piégeage et décrire l'activation thermique qui conduit au basculement du système entre les deux états (saut du petit polaron).

Nous verrons que le temps de basculement ainsi obtenu est extrêmement long, ce qui justifie d'utiliser les méthodes de la thermodynamique des systèmes hors d'équilibre : notre système peut en effet être considéré comme tel à des échelles de temps inférieures au temps de basculement.

On peut trouver dans le livre de Gardiner⁽¹³⁸⁾ un exposé exhaustif de la théorie des phénomènes stochastiques. Un exposé élémentaire de la Synergie est l'objet d'un livre de Haken⁽¹³⁹⁾, qu'il est utile de compléter par un article de revue⁽¹⁴⁰⁾. Un exposé plus spécialisé se trouve dans un ouvrage plus récent⁽¹⁴¹⁾. L'ouvrage très récent de Risken⁽¹⁴²⁾ est consacré à l'équation de Fokker-Planck.

V.2.2. Description de type Langevin

a) Procédé d'élimination de Haken-Zwanzig

Le point de départ est l'Hamiltonien du modèle mixte (2-34) qui décrit un électron résonnant entre deux sites voisins et couplé localement à la déformation X. Posant $\Lambda'_q = \Lambda_q (1 - e^{iqa})$, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_q \hbar \omega_q a_q^+ a_q - S_x \sum_q \Lambda'_q (a_q + a_{-q}^+) + \sigma S_z \quad (5-8)$$

Ecrivons les équations du mouvement des a_q, a_q^+ en représentation de Heisenberg, définis par :

$$a_q(t) = e^{iHt} a_q e^{-iHt}, \quad a_q^+(t) = e^{iHt} a_q^+ e^{-iHt} (\hbar \equiv 1) \quad (5-9)$$

$$\begin{aligned}\dot{a}_q &= i [H, a_q] = -i \omega_q a_q + i \Lambda'_q S_x \\ \dot{a}_q^+ &= i [H, a_q^+] = i \omega_q a_q^+ - i \Lambda'_q S_x\end{aligned}\tag{5-10}$$

La solution de ces équations linéaires s'écrit :

$$\begin{aligned}a_q(t) &= e^{-i\omega_q t} a_q(0) + \int_0^t i \Lambda'_q e^{-i\omega_q \tau} S_x(t-\tau) d\tau \\ a_q^+(t) &= e^{i\omega_q t} a_q^+(0) - \int_0^t i \Lambda'_q e^{+i\omega_q \tau} S_x(t-\tau) d\tau\end{aligned}\tag{5-11}$$

On peut alors exprimer la variable du mode local $X(t)$ défini par :

$$\frac{\lambda X}{2} = \sum_q \Lambda'_q (a_q + a_{-q}^+)\tag{5-12}$$

Limitons-nous à la discussion semi-classique : S_x est alors réel et $a_q, a_q^+ = a_{-q}^*$ doivent être considérés comme des nombres complexes conjugués. (5-11) et (5-12)

conduisent à :

$$\begin{aligned}X &= \frac{2}{\lambda} \sum_q \Lambda'_q [e^{-i\omega_q t} a_q(0) + e^{i\omega_q t} a_{-q}^*(0)] \\ &\quad + \frac{4}{\lambda} \int_0^t \sum_q |\Lambda'_q|^2 \sin \omega_q \tau S_x(t-\tau) d\tau\end{aligned}\tag{5-13}$$

Cette équation traduit la réponse linéaire et retardée du mode X à l'évolution de la densité de charge S_x . $K(t) = (4/\lambda) \sum_q |\Lambda'_q|^2 \sin \omega_q t$ est la fonction de réponse. On peut donner à cette réponse linéaire une forme plus parlante, en utilisant la variable réduite $x(t) = X(t)/X_0$, où X_0 est la polarisation statique associée à l'état polaron (à $\sigma = 0$), et en intégrant par parties le dernier terme. Définissons une fonction de relaxation $K_1(t)$ par :

$$K_1(t) = \epsilon_b^{-1} \sum_q \frac{2|\Lambda'_q|^2}{\hbar\omega_q} \cos \omega_q t\tag{5-14}$$

avec :

$$\epsilon_b = \frac{\lambda X_0}{2} = \sum_q \frac{2|\Lambda'_q|^2}{\hbar\omega_q}\tag{5-15}$$

Cette fonction est étudiée dans l'appendice A-1. Elle relaxe sur un temps τ_c de l'ordre de ω_b^{-1} où ω_b est la largeur du spectre des phonons optiques. Re-

marquons que l'irréversibilité est ici assurée par l'hypothèse d'un spectre continu de fréquences ω_q (équation (2-8)). Intégrant (5-13) par parties, le second terme du second membre devient :

$$\begin{aligned} \frac{4}{\lambda} \int \sum_q |\Lambda'_q|^2 \sin(\omega_q \tau) S_x(t-\tau) d\tau \\ = X_0 [S_x(t) - K_1(t)S_x(0)] - X_0 \int_0^t K_1(\tau) \dot{S}_x(t-\tau) d\tau \end{aligned} \quad (5-16)$$

On voit d'autre part que les coordonnées du réservoir entrent ici à travers leurs valeurs initiales $a_q(0)$, $a_q^*(0)$. C'est là que va apparaître la statistique du bain. Nous supposerons que les $a_q(0)$, $a_q^*(0)$ sont des variables aléatoires classiques possédant une distribution gaussienne centrée autour de valeurs moyennes $\overline{a_q(0)}$, $\overline{a_q^*(0)}$. Le premier terme de (5-13) peut alors se décomposer en deux termes, notés $X^{(0)}(t)$ et $X'(t)$.

$$\begin{aligned} X^{(0)}(t) &= \frac{2}{\lambda} \sum_q \Lambda'_q [e^{-i\omega_q t} \overline{a_q(0)} + e^{i\omega_q t} \overline{a_{-q}^*(0)}] \\ X'(t) &= \frac{2}{\lambda} \sum_q \Lambda'_q [e^{-i\omega_q t} \Delta a_q(0) + e^{i\omega_q t} \Delta a_{-q}^*(0)] \end{aligned} \quad (5-17)$$

où $\Delta a_q = a_q - \overline{a_q}$, $\Delta a_q^* = a_q^* - \overline{a_q^*}$ sont les fluctuations thermiques des variables classiques a_q , a_q^* .

$X^{(0)}(t)$ décrit l'amortissement (sur un temps de l'ordre de τ_c) des valeurs moyennes initiales des variables du bain, tandis que $X'(t)$ décrit les fluctuations.

Rassemblant (5-16) et (5-17), on obtient l'expression générale de $X(t)$:

$$X(t) = [X^{(0)}(t) - X_0 K_1(t)S_x(0)] + X_0 S_x(t) - X_0 \int_0^t K_1(\tau) \dot{S}_x(t-\tau) d\tau + X'(t) \quad (5-18)$$

Le premier terme décrit le transitoire, il tend vers zéro aux temps longs devant τ_c . Le second terme est la réponse instantanée du mode X à la densité de charge électronique. Le troisième terme décrit l'effet de retard dû à la vitesse finie de S_x , et le dernier terme représente les fluctuations résiduelles du mode. On peut remarquer que si l'on suppose de plus que le mode est en équilibre avec S_x à l'instant zéro, c'est-à-dire que : $\overline{a_q(0)} = \overline{a_q^*(0)} = \frac{\Lambda_q}{\omega_q} S_x(0)$,

alors le premier terme s'annule quelque soit t.

Négligeant donc ce premier terme et posant $X'(t) = X_0 x'(t)$, on obtient finalement la réponse du mode en variables réduites :

$$x(t) = S_x(t) - \int_0^t K_1(\tau) \dot{S}_x(t-\tau) d\tau + x'(t) \quad (5-19)$$

Les caractéristiques du bruit $x'(t)$, outre le caractère gaussien que nous supposons (x' est la somme d'un grand nombre de modes et le théorème de la limite centrale s'applique dans ce cas) s'obtiennent en posant que :

$$\overline{\Delta a_q(0) \Delta a_{-q}^*(0)} = \frac{kT}{\omega_q} \quad (5-20)$$

et en supposant les modes q, q' ($q \neq q'$) non corrélés, ce qui exprime le principe du bilan détaillé (équi-répartition de l'énergie).

On calcule alors la fonction de corrélation de $X'(t)$:

$$\begin{aligned} \overline{X'(t)X'(t')} &= \frac{4}{\lambda^2} \sum_q [\Lambda'_q]^2 e^{-i\omega_q(t+t')} \overline{\Delta a_q(0) \Delta a_q(0)} \\ &+ \Lambda'_q]^2 e^{+i\omega_q(t+t')} \overline{\Delta a_{-q}^*(0) \Delta a_{-q}^*(0)} + 2 \frac{|\Lambda'_q|^2}{\omega_q} kT \cos \omega_q(t-t') \end{aligned} \quad (5-21)$$

Les deux premiers termes tendent vers zéro lorsque t et t' sont grands devant τ_c et le dernier terme donne la fonction de corrélation de $x'(t)$:

$$\overline{x'(t)x'(t')} = \frac{2kT}{\epsilon_b} K_1(t-t') \quad (5-22)$$

On obtient donc le résultat très simple que la fonction d'auto-corrélation du bruit apparaissant dans la réponse (qui est ici linéaire par construction du modèle) du mode à S_x est proportionnelle à la fonction de relaxation K_1 , noyau du terme de retard.

La dérivation qui précède a été effectuée par Zwanzig^(143,144) pour une particule brownienne de grande masse évoluant dans un potentiel et couplée à un réservoir. Elle a l'avantage de fournir d'une manière très parlante la décom-

position de la réponse du bain en un terme d'entraînement (réponse instantanée, ou adiabatique, du bain), un terme de retard proportionnel à la vitesse de la particule brownienne à des instants antérieurs, et un terme de fluctuations. On sait depuis Zwanzig et Mori que c'est le retard dans la réponse du bain qui produit la friction de la particule brownienne, donc l'irréversibilité. La particularité de notre modèle de spin classique confèrera à cette friction (et également au bruit) un caractère non-linéaire, crucial pour la relaxation du petit polaron.

b) Le système d'équations de Langevin

Reprenons le système d'équations dynamiques pour les composantes du spin. Les équations de Heisenberg tirées de l'Hamiltonien (2-34) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \dot{S}_x &= -2\sigma S_y \\ \dot{S}_y &= 2\sigma S_x + 2 \epsilon_b x S_z \\ \dot{S}_z &= -2 \epsilon_b x S_y \end{aligned} \quad (5-23)$$

Reportant (5-19) dans ce système, on obtient le système d'équations de type Langevin (où l'on remplace \dot{S}_x dans les termes de retard par $-2\sigma S_y$)

$$(5-24a) \quad \dot{S}_x(t) = -2\sigma S_y(t)$$

$$(5-24b) \quad \dot{S}_y(t) = 2\sigma S_x(t) + 2 \epsilon_b S_x(t) S_z(t) + 4\sigma \epsilon_b \int_0^t K_1(\tau) S_y(t-\tau) S_z(t) d\tau + 2 \epsilon_b x'(t) S_z(t)$$

$$(5-24c) \quad \dot{S}_z(t) = -2 \epsilon_b S_x(t) S_y(t) - 4\sigma \epsilon_b \int_0^t K_1(\tau) S_y(t-\tau) S_y(t) d\tau - 2 \epsilon_b x'(t) S_y(t)$$

Ce système d'équations a en fait peu à voir avec l'équation simple écrite pour modéliser le mouvement brownien à une dimension ! Le second terme de (5-24b) et le premier de (5-24c) décrivent la contre-réaction instantanée du réseau sur l'électron. Cette force agit comme un champ magnétique effectif $(\epsilon_b S_x, 0, 0)$ que ressent le spin \vec{S} . Dans notre hypothèse de couplage fort $\sigma \ll \epsilon_b$, elle est beaucoup plus importante que la force 'intrinsèque' due au champ magné-

tique $(0, 0, -\sigma)$ (premiers termes de (5-24a) et (5-24b)).

En second lieu, le terme de friction est non-linéaire, et retardé puisqu'il prend en compte le temps de réponse fini du réseau au mouvement de l'électron.

Enfin, les fluctuations du mode agissent comme un champ fluctuant $(\epsilon_b x'(t), 0, 0)$ qui produit un bruit dit 'multiplicatif', en $x'S_z$ et $x'S_y$. Et ce bruit n'est pas un bruit blanc, il a un temps de corrélation fini de l'ordre de $\tau_c = \omega_b^{-1}$.

Il est nécessaire de faire une remarque sur la signification d'un système d'équations de Langevin tel que (5-24). On sait que la prise en compte d'interactions résiduelles (type particule-réservoir) en tant que fluctuations exige que les échelles de temps de ces fluctuations (caractérisées par leur temps de corrélation) soient beaucoup plus courtes que les échelles lentes du système brownien. Ici cette condition correspond à $\sigma\tau_c \ll 1$, que nous supposons réalisé.

Cependant, l'échelle σ^{-1} n'est pas la seule dans le système de spin : le champ de contre-réaction $(\epsilon_b S_x, 0, 0)$ impose une précession de Larmor à une fréquence de l'ordre de ϵ_b , et l'on a en général :

$$\epsilon_b \gg \omega_b \text{ donc } \epsilon_b \tau_c \gg 1 \quad (5-25)$$

L'échelle de temps définie par cette précession de Larmor est donc courte devant τ_c . Nous montrerons au § V.3.2. comment ceci nous permet justement de traiter le problème. Plus précisément, on peut faire une hypothèse de type Markov dans deux cas :

i) $\epsilon_b \tau_c \ll 1$, auquel cas S_x , S_y et S_z sont des variables lentes (approximation markoffienne 'forte'). Malheureusement, ce régime n'est pas physique à cause de (5-25).

ii) $\epsilon_b \tau_c \gg 1$, auquel cas S_x est la seule variable lente, on obtient une équation de diffusion après élimination adiabatique de S_y, S_z . C'est une approximation markoffienne 'faible'.

Dans le régime intermédiaire $\epsilon_b \tau_c \sim 1$, la précession de Larmor se corrèle fortement au bruit puisque ces deux phénomènes ont des échelles de temps comparables. Ce cas est très difficile à traiter. On le rencontre d'ailleurs dans le cas général (calcul auto-cohérent) lorsque la fréquence de Larmor 'effective' $\epsilon_b |S_x|$ devient de l'ordre de τ_c !

V.3. THERMALISATION DU PETIT POLARON

Nous avons décomposé dans la partie précédente la réponse du réseau (à travers le mode x) en une réaction instantanée $x = S_x$, un retard proportionnel à σ et des fluctuations (voir (5-19)). La réaction instantanée se manifeste à travers un champ effectif $\vec{\mathcal{H}}_i = (\epsilon_b S_x, 0, -\sigma)$ agissant sur le spin. La dynamique du spin en présence de ce seul champ a été examinée dans le chapitre IV (§ IV.1.3.c). Les deux autres composantes du champ instantané, la composante fluctuante et la composante retardée, vont être à l'origine d'une thermalisation de la charge électronique, que nous étudions en V.3.3. Les échelles de temps de ce processus étant extrêmement lentes, la charge électronique asservit le mode de vibration, constituant ainsi le petit polaron.

La nouvelle distribution du mode dans l'état polaron sera alors utilisée pour calculer le taux de transition du petit polaron, par la méthode de Holstein.

V.3.1. L'approximation de Holstein (régime classique)

Dans son calcul de la probabilité de saut du petit polaron, à haute température, Holstein^(13b) calcule en perturbations au premier ordre en σ/ϵ_b la réponse de l'électron au mouvement du mode $X(t)$. Ce dernier est considéré comme ayant une trajectoire classique. L'électron étant à l'instant zéro au site 1, sa probabilité de présence au site 2 à l'instant t se calcule, soit en résolvant au second ordre en σ/ϵ_b l'équation de Schrodinger, soit à partir des équations dynamiques (4-28b,c,d). On obtient :

$$P_{(1 \rightarrow 2)}(t) = |\langle c_2^+(t) c_1(0) \rangle|^2$$

$$= \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \exp[2i\epsilon_b \int_{t_1}^{t_2} x(t') dt'] \quad (5-26)$$

Une contribution notable à l'intégrale n'apparaît que près d'une coïncidence, $x(t_c) = 0$, car la phase de l'exponentielle est alors stationnaire. Supposant les coïncidences successives bien séparées dans le temps et posant $x(t') = v(t' - t_c)$ où v est la vitesse de passage, Holstein obtient, pour une vitesse donnée :

$$P_{(1 \rightarrow 2)}(v, t) = \frac{2\pi\sigma^2}{\lambda|v|} \quad (5-27)$$

Le taux de transition s'obtient alors en multipliant $P_{(1 \rightarrow 2)}(v, t)$ par la probabilité de coïncidence à la vitesse v , et en intégrant sur v . Cette probabilité est calculée par Holstein dans l'état polaron 'pur', c'est à dire l'électron localisé ($S_x = 1$) et le mode x , thermalisé autour de $x = 1$.

Nous ne tenterons par ici de faire une théorie complètement auto-cohérente du transit du petit polaron : nous ne remettrons pas en cause le découplage précédent en :

- i) thermalisation du mode
- ii) saut de l'électron lors de la coïncidence, avec une certaine probabilité calculée en perturbations en σ .

Nous allons simplement effectuer une théorie détaillée de la thermalisation du mode et de la charge électronique, à l'aide du modèle stochastique développé en V.2. Si la phase stationnaire (équation (5-26)) entraîne le transfert de la charge électronique d'un site à l'autre, nous allons voir que lorsque $x \neq 0$, cette phase est aléatoire et entraîne une lente diffusion de la charge électronique dans le sens de la délocalisation. Nous modifierons ainsi le point de départ de la double excitation 'coïncidence plus saut électronique'.

V.3.2. Comparaison des échelles de temps du problème

Nous décrirons ces échelles de temps en allant des plus longues (associées aux variables lentes) aux plus courtes (variables rapides). Tout d'abord, $1/\sigma$ est associé à l'évolution de la densité de charge S_x . Le temps de réponse du réseau étant τ_c , l'hypothèse :

$$\sigma \tau_c \ll 1 \tag{5-28}$$

nous permet de traiter S_x comme une variable brownienne. σ joue ici le rôle de l'inverse de la masse d'une particule brownienne (on peut d'ailleurs relier σ à la masse effective de l'électron, $\sigma \sim \hbar^2/m^*a^2$).

En fait, la vraie particule brownienne n'est pas l'électron seul, mais l'électron accompagné de la contre-réaction instantanée $x = S_x$, qui "l'alourdit" et ralentit son mouvement. Nous verrons dans la suite de ce chapitre émerger des échelles de temps superlentes décrivant la diffusion de ce 'petit polaron brownien'. Nous les noterons T_{pol} .

Réécrivons le système d'équations de Langevin obtenu en V.2. :

$$(5-29a) \quad \dot{S}_x = - 2\sigma S_y(t)$$

$$(5-29b) \quad \dot{S}_y = 2\sigma S_x(t) + 2\varepsilon_b S_x(t) S_z(t) + 4\sigma \varepsilon_b \int_0^t K_1(\tau) S_y(t-\tau) S_z(t) d\tau + 2\varepsilon_b x'(t) S_z(t)$$

$$(5-29c) \quad \dot{S}_z = - 2\varepsilon_b S_x(t) S_y(t) - 4\sigma \varepsilon_b \int_0^t K_1(\tau) S_y(t-\tau) S_y(t) d\tau - 2\varepsilon_b x'(t) S_y(t)$$

A l'ordre zéro en σ , on distingue dans les équations pour S_y et S_z , une fréquence de Larmor $\Omega_0 = 2\varepsilon_b S_x$, fluctuant peu et une fréquence fluctuante :

$$\Omega'(t) = 2 \varepsilon_b x'(t) \quad (5-30)$$

Discutons leur rôle sur la base de la discussion du complément C-2.

Une des échelles de temps est la période de Larmor :

$$T_L^0 = \frac{2\pi}{\Omega_0} = \frac{\pi}{\varepsilon_b S_x} \quad (5-31)$$

Nous nous plaçons dans le cas où $\sigma \ll \varepsilon_b$, donc $T_L^0 \ll \sigma^{-1}$. D'autre part, le temps de corrélation du bain est de l'ordre de $\tau_c = \omega_b^{-1}$ où $\omega_b < \omega_0 \ll \varepsilon_b$ est la largeur du spectre de phonons. En conséquence :

$$T_L^0 < \tau_c \ll \sigma^{-1} \quad (5-32)$$

D'après le complément C-2, la fréquence fluctuante $\Omega'(t)$ introduit un temps de relaxation transverse D^{-1} (attention, ici avec nos notations la variable S_x est dite longitudinale, S_y et S_z sont les variables transverses). Le coefficient de diffusion D est donné par (complément C-2) :

$$D \approx 2\sqrt{\varepsilon_b kT} \quad (5-33)$$

Et comme dans le régime semi-classique qui nous occupe :

$$\varepsilon_b > kT > \omega_0 > \omega_b \sim \tau_c^{-1} \quad (5-34)$$

On voit que $D \ll \tau_c^{-1}$, donc le temps de relaxation transverse τ_{\perp} est plus court que τ_c . En définitive, on classera les temps caractéristiques sur l'échelle :

$$T_L^0 < \tau_{\perp} \ll \tau_c \ll \sigma^{-1} \ll T_{\text{pol}} \quad (5-35)$$

Il reste enfin la période propre ω_0^{-1} du mode, présente dans la structure de la fonction de relaxation $K_1(\tau)$ (équation (5-14)). Une étude détaillée de la diffusion de la phase ϕ' ferait apparaître ω_0 , cependant l'essentiel, qui est que S_y et S_z relaxent extrêmement vite (notamment beaucoup plus vite que l'oscillation à la fréquence ω_0) reste vrai et garantit la validité de l'élimination adiabatique effectuée au paragraphe suivant.

La suite d'inégalités (5-35) appelle deux remarques. En premier lieu, la précession de Larmor autour de l'axe Ox est plus rapide que la relaxation du champ fluctuant ($T_L^0 < \tau_c$). Nous avons vu au complément C-2 que ceci ne posait pas de réel problème. L'équation de Langevin garde un sens et on peut quand même faire une hypothèse de Markov si toutes les autres échelles de temps sont grandes devant τ_c . Malheureusement, et c'est notre seconde remarque, on est ici dans la limite exactement opposée de l'hypothèse 'de rétrécissement' de Kubo⁽¹⁴⁵⁾, à savoir que le temps de relaxation transverse D^{-1} est ici beaucoup plus court que τ_c . On est en fait dans une situation de fluctuations fortes, qui provient tout naturellement de ce que le couplage électron-réseau est fort, et que la limite semi-classique impose $kT \gg \omega_0$.

On peut cependant, et c'est là le point fondamental, mettre à profit le fait que $D^{-1} \ll \tau_c$ pour faire un autre type d'hypothèse markoffienne que nous appellerons 'faible' par opposition à l'hypothèse 'forte' qui résulterait de $\tau_c \ll D^{-1}$ et qui conduirait à des équations non retardées pour les trois composantes S_x, S_y, S_z .

L'idée est la suivante : puisque les composantes S_y, S_z relaxent si vite (sur $\tau_i = D^{-1}$) vers zéro, ou qu'autrement dit la phase $\phi = \text{Arctg}(S_z/S_y)$ devient si vite aléatoire, on peut l'éliminer adiabatiquement en tant que variable rapide, pour un S_x donné. Le but est d'obtenir en fin de compte une équation de diffusion pour S_x seul, qui elle sera markoffienne puisque $\sigma\tau_c \ll 1$.

Un problème subsiste : si $\overline{S_y} = \overline{S_z} = 0$ (phase aléatoire) alors (5-29a) montre que S_x ne peut diffuser. Il faut donc extraire de (5-29b,c) une corrélation entre la phase ϕ et S_x , qui sera nécessairement d'ordre σ/ϵ_b . Cette extraction est délicate car les fluctuations et la friction n'agissent sur S_x qu'indirectement, à travers la variable ϕ . Une rotation dans l'espace du spin (i.e. sur la sphère de Bloch) va nous fournir les bonnes variables, qui tiendront compte naturellement de la corrélation entre ϕ et S_x .

V.3.3. Etude de la diffusion de la charge par la méthode de phase stationnaire

a) Changement de repère

La direction de l'angle $\theta_0 = (Ox, \vec{\mathcal{H}}_i)$, définie par :

$$\text{tg}\theta_0 = - \frac{\sigma}{\epsilon_b S_x} \quad (5-36)$$

est telle que :

$$\dot{\theta}_0 = - \frac{2\sigma^2 \epsilon_b}{\epsilon_b^2 S_x^2 + \sigma^2} S_y \quad (5-37)$$

La direction du champ de réaction non retardé $\vec{\mathcal{H}}_i$ définit donc, dans la mesure où $\sigma^2 \ll \epsilon_b^2 S_x^2$, une variable superlente. De plus, on vérifie qu'au point fixe de petit polaron (défini par (4-30)), $\theta = \text{Arccos} S_x = \theta_0$ et que le spin est confondu avec $\vec{\mathcal{H}}_i$. Cette direction convient donc très bien pour étudier la

dynamique du petit polaron. Nous allons projeter (au sens propre !) le vecteur spin sur la variable θ_0 , c'est-à-dire sur la direction $\vec{\mathcal{H}}_i$ (Fig. 47).

Les nouvelles composantes S'_x , S'_y , S'_z sont données par :

$$(5-38a) \quad S'_x = \cos\theta_0 S_x + \sin\theta_0 S_z$$

$$(5-38b) \quad S'_y = S_y$$

$$(5-38c) \quad S'_z = -\sin\theta_0 S_x + \cos\theta_0 S_z$$

avec :

$$\sin\theta_0 = -\frac{2\sigma}{\Omega}, \quad \cos\theta_0 = \frac{2\varepsilon_b S_x}{\Omega} \quad (5-39)$$

$$\Omega = 2\sqrt{\varepsilon_b^2 S_x^2 + \sigma^2} \quad (5-40)$$

Les équations de Langevin pour S'_x , S'_y , S'_z s'écrivent (sans expliciter pour l'instant les termes de friction) :

$$\begin{aligned} \dot{S}'_x &= -2\varepsilon_b x' \sin\theta_0 S'_y + \dot{\theta}_0 S'_z + \text{friction} \\ \dot{S}'_y &= 2\Omega S'_z + 2\varepsilon_b x' \sin\theta_0 S'_x + 2\varepsilon_b x' \cos\theta_0 S'_z + \text{friction} \\ \dot{S}'_z &= -2\Omega S'_y - 2\varepsilon_b x' \cos\theta_0 S'_y - \dot{\theta}_0 S'_x + \text{friction} \end{aligned} \quad (5-41)$$

On distingue :

- i) un champ fixe $\vec{\mathcal{H}}_i = (\Omega, 0, 0)$, $\Omega = 2|\vec{\mathcal{H}}_i|$ étant la nouvelle fréquence de Larmor
- ii) un champ fluctuant $\vec{\mathcal{H}}'_f = (\varepsilon_b x' \cos\theta_0, 0, -\varepsilon_b x' \sin\theta_0)$
- iii) un champ retardé (associé au champ fluctuant) $\vec{\mathcal{H}}'_r$
- iv) un champ d'entraînement $(0, \dot{\theta}_0, 0)$.

Le champ fluctuant longitudinal $\mathcal{H}'_{//} = \varepsilon_b x' \cos\theta_0$ est fort, il est responsable du brouillage de la précession de Larmor sur un temps D^{-1} . Par contre, le champ transverse $\mathcal{H}'_{\perp} = \varepsilon_b x' \sin\theta_0$ est faible, il tend à faire relaxer S_x vers zéro sur un temps $(\frac{\varepsilon_b}{\sigma})^{-1} D^{-1}$. Mais nous verrons qu'il est associé

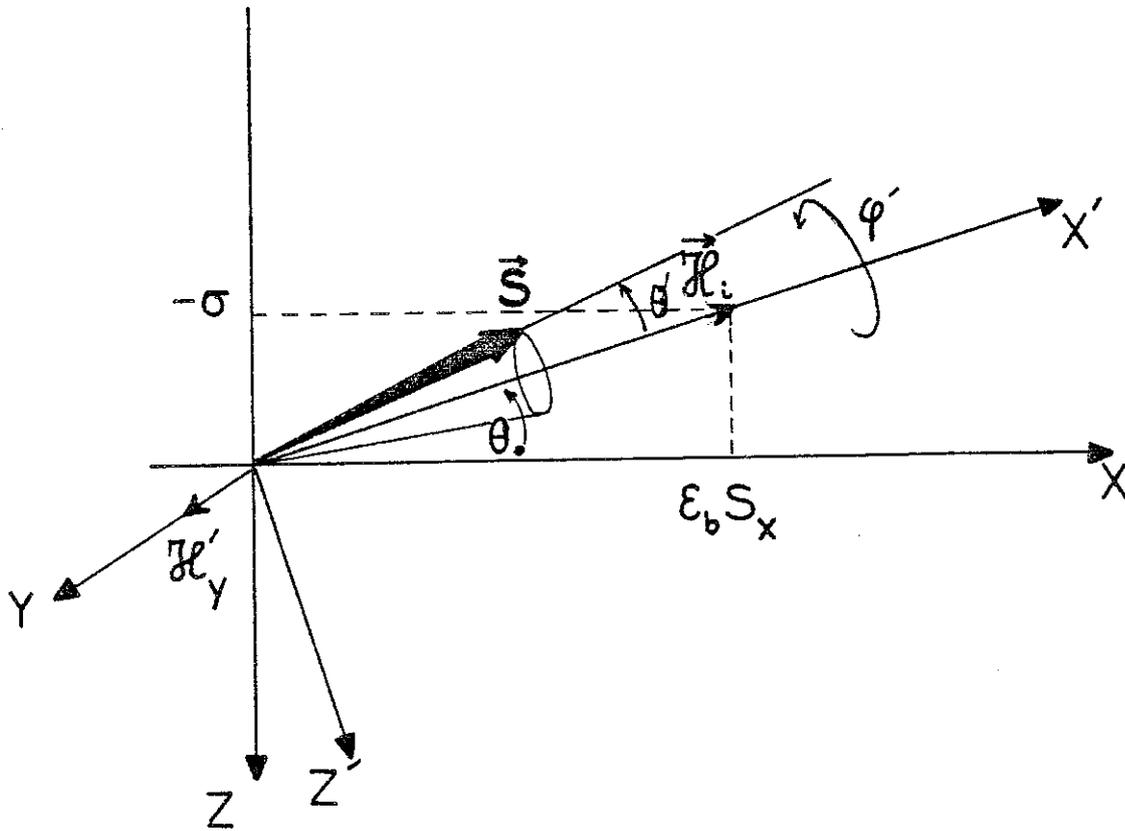


Figure 47

Changement de repère par rotation de $\theta_0 = (0x, \vec{H}_i)$ autour de Oy .
 Le champ d'entraînement est $\vec{H}'_y = \vec{\theta}_0$. Comparer avec la Fig. 54
 (Appendice A-3). Le spin précède autour de \vec{H}_i avec la phase
 aléatoire ϕ' , l'ouverture du cône est mesurée par l'angle θ' .

à un terme de friction. La compétition entre ces fluctuations faibles et la friction, également faible, aboutit à la thermalisation du petit polaron au voisinage de $S'_x = 1$ (si $\sigma \ll \epsilon_b$).

Remarquons qu'une telle décomposition de la composante rapide du champ le long de $\vec{\mathcal{H}}_i$ et perpendiculairement à $\vec{\mathcal{H}}_i$ a déjà été utilisée au chapitre IV (voir figure 44).

Une interprétation simple peut être donnée de la rotation précédente dans l'approximation où l'on remplace $\epsilon_b S_x$ par ϵ_b dans $\vec{\mathcal{H}}_i$ et θ_0 , ce qui revient à négliger les fluctuations de l'angle θ_0 . Dans ce cas, la relation (5-38) est linéaire et l'on vérifie qu'elle revient à travailler dans la base des états :

$$\begin{aligned} |1'\rangle &= \cos\theta_0 |1\rangle + \sin\theta_0 |2\rangle \\ |2'\rangle &= -\sin\theta_0 |1\rangle + \cos\theta_0 |2\rangle \end{aligned} \tag{5-42}$$

et de définir S'_x , S'_y , S'_z comme liés aux composantes de la matrice densité dans cette nouvelle base. $|1'\rangle$ et $|2'\rangle$ manifestent une délocalisation partielle (d'ordre σ/ϵ_b).

Définissant des angles θ' et ϕ' repérant le spin par :

$$S'_x = \cos\theta' ; S'_y = \sin\theta' \cos\phi' ; S'_z = \sin\theta' \sin\phi' \tag{5-43}$$

et utilisant (5-41), on dérive le système d'équations de Langevin :

$$\begin{aligned} \dot{\theta}' &= 2\epsilon_b x' \sin\theta_0 \cos\phi' + 4\sigma\epsilon_b \sin\theta_0 \int_0^t K_1(\tau) \cos\phi' \sin\theta'(t-\tau) \cos\phi'(t-\tau) d\tau \\ &\quad - \dot{\theta}_0 \sin\phi' \end{aligned} \tag{5-44}$$

$$\begin{aligned} \dot{\phi}' = & -\Omega - 2\varepsilon_b x' \cos\theta_0 \left(1 + \frac{\operatorname{tg}\theta_0}{\operatorname{tg}\theta'} \sin\phi'\right) \\ & + 4\sigma\varepsilon_b \cos\theta_0 \left(1 + \frac{\operatorname{tg}\theta_0}{\operatorname{tg}\theta'} \sin\phi'\right) \int_0^t K_1(\tau) \sin\theta'(t-\tau) \cos\phi'(t-\tau) d\tau \\ & - \dot{\theta}_0 \cot\theta' \cos\phi' \end{aligned} \quad (5-45)$$

La singularité en $1/\operatorname{tg}\theta'$ dans $\dot{\phi}'$ vient de ce que ϕ' n'est pas défini pour $\theta' = 0$. Elle ne pose pas de problème fondamental.

b) Elimination adiabatique du mouvement de précession (phase aléatoire)

Examinons l'équation (5-45) (rappelons que $x'(t)$, fluctuation résiduelle du mode, est ici un bruit gaussien dont la fonction de corrélation, proportionnelle à $K_1(\tau)$, décroît sur un temps τ_c de l'ordre de ω_b^{-1}). On distingue successivement :

- i) La précession de Larmor à la fréquence Ω .
- ii) Le terme de bruit, multiplicatif à l'ordre un en σ/ε_b (à cause du terme $(\operatorname{tg}\theta_0/\operatorname{tg}\theta')\sin\phi'$). Il brouille la phase ϕ' sur un temps $\tau_{\perp} = D^{-1}$, où $D \approx 2\sqrt{\varepsilon_b kT}$ est calculé dans le complément C2. La fonction de corrélation de $e^{i\phi'}$ décroît donc sur un temps τ_{\perp} , en oscillant à la fréquence Ω . La partie multiplicative du bruit le corrèle à l'ordre $\frac{\sigma}{\varepsilon_b}$ à l'angle θ' .
- iii) Le terme de friction est petit et ne joue aucun rôle du point de vue de la fonction $e^{i\phi'}$ qui relaxe très vite.
- iv) Le terme d'entraînement joue un rôle mineur, pour la même raison.

Travaillant à l'ordre le plus bas en $\frac{\sigma}{\varepsilon_b}$, on remplacera l'équation (5-45) par :

$$\dot{\phi}' = -\Omega - 2\varepsilon_b x' \quad (5-46)$$

L'étude du complément C2 montre que la fonction de corrélation de $\cos\phi'$ est donnée par :

$$\overline{\cos\phi'(t) \cos\phi'(t+\tau)} = \frac{1}{2} e^{-(D\tau)^2} \quad (5-47)$$

Dans le cadre de cette hypothèse de phase aléatoire (brouillage de phase sur $\tau_{\perp} = D^{-1}$), examinons l'équation de Langevin retardée (5-44). La fonction $\cos\phi'$ sera considérée comme un bruit, corrélé sur $\tau_{\perp} = D^{-1} \ll \tau_c$, temps de corrélation de x' et 'portée' du noyau $K_1(\tau)$.

On vérifie aisément que $\overline{x' \cos\phi'}$ tend vers zéro sur τ_{\perp} , donc le premier terme du second membre de (5-44) est un bruit proportionnel à $\sin\theta_0$. Le coefficient de diffusion associé est par conséquent d'ordre deux en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$, à cet ordre on remplacera donc $\sin\theta_0$ par $\frac{-\sigma}{\epsilon_b S_x}$. L'équation (5-38a) montre qu'à l'ordre zéro $S_x \approx S_x'$, donc le premier terme de (5-44) s'écrira :

$$R(S'_x, t) = \frac{\xi(t)}{S'_x} \quad (5-48)$$

avec :

$$\xi(t) = -2\sigma x' \cos\phi' \quad (5-49)$$

On a donc affaire à un bruit multiplicatif, d'autant plus grand que S'_x est plus petit. Ceci signifie que les fluctuations de S'_x induites par les fluctuations du mode réagissent sur le terme de bruit. L'effet va dans le sens d'un accroissement des fluctuations par les fluctuations elles-mêmes, et traduit donc un effet coopératif.

Le bruit $\xi(t)$ est tel que $\overline{\xi(t)} = 0$, et sa fonction de corrélation est donnée par :

$$\overline{\xi(t)\xi(t+\tau)} \approx 4\sigma^2 \overline{x'(t)x'(t+\tau) \cos\phi'(t)\cos\phi'(t+\tau)} \quad (5-50)$$

(le découplage provient des échelles de temps bien différentes des bruits

$x'(t)$ et $\cos\phi'(t)$). Compte-tenu de la variation lente de $K_1(\tau)$ vis à vis de $e^{-(D\tau)^2}$, on obtient, utilisant (5-47) et $K_1(0) = 1$:

$$\overline{\xi(t)\xi(t+\tau)} = 4\sigma^2 \frac{kT}{\epsilon_b} e^{-(D\tau)^2} \quad (5-51)$$

Le second terme du deuxième membre de (5-44) se décompose en une partie systématique et une partie fluctuante, suivant :

$$\overline{\cos\phi'(t)\cos\phi'(t-\tau)} = \frac{1}{2} e^{-(D\tau)^2} + \delta(\cos\phi'(t)\cos\phi'(t-\tau)) \quad (5-52)$$

Le second terme de (5-52) est un bruit de l'ordre de l'unité. Les fluctuations introduites par ce terme dans (5-44) sont donc de l'ordre de $4\sigma^2 \tau_c$, donc négligeables devant le bruit $\xi(t)$. Quant au premier terme, il décroît très vite devant $K_1(\tau)$, à remplacer par $K_1(0) = 1$. Négligeant le retard (d'ordre $\frac{\sigma^2}{D^2}$) dans $\sin\theta'(t-\tau)$, et remplaçant $\sin\theta_0$ par $\frac{\sigma}{\epsilon_b \cos\theta'}$, on obtient finalement l'équation de Langevin :

$$\dot{\theta}' = -\sqrt{\pi} \frac{\sigma^2}{D} \text{tg } \theta' + \frac{\xi(t)}{\cos\theta'} \quad (5-53)$$

Dans tout ce qui suit, on remplacera $\xi(t)$ par le bruit blanc $\xi_0(t)$:

$$\overline{\xi_0(t)\xi_0(t+\tau)} = \frac{\sqrt{\pi} \sigma^2}{D} \frac{4kT}{\epsilon_b} \delta(\tau) \quad (5-54)$$

L'équation de Langevin 'multiplicative' (5-53) revêt une forme plus simple si l'on travaille avec la variable $s' = \sin\theta'$:

$$\dot{s}' = -\Gamma s' + \xi_0(t) \quad (5-55)$$

$$\Gamma = \sqrt{\pi} \frac{\sigma^2}{D} \quad (5-56)$$

A cet ordre minimum d'approximation : phase aléatoire, approximation markoffienne dans $\dot{\theta}'$, développement du bruit à l'ordre un et de la force systématique à l'ordre deux en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$, la diffusion de la composante transverse du spin, soit s' , apparaît comme un processus aléatoire très simple, régi par un

coefficient de friction Γ et un bruit $\xi_0(t)$.

La diffusion de la charge S_x , c'est-à-dire dans le langage de spin la relaxation longitudinale est alors régie par la constante de temps $\tau_{//} = \Gamma^{-1} = \frac{D}{\sqrt{\pi}\sigma^2}$. Cette échelle superlente résulte de l'effet coopératif entre les fluctuations du mode et le mouvement de la charge, via le brouillage de la phase de la composante transverse. L'amplitude s' de cette composante mesure le rayon du cône de précession que forme le spin autour de l'axe $\vec{\mathcal{H}}_i$ (Fig. 47).

Soulignons encore l'importance du brouillage très rapide de la phase qui permet de faire l'hypothèse markoffienne dans la diffusion de θ' .

Pour déterminer la diffusion de la densité de charge S_x , revenant au repère initial, il faudra tenir compte du mouvement fluctuant de l'axe $\vec{\mathcal{H}}_i$, dont la vitesse est donnée par (5-37), qui se superpose aux fluctuations de \vec{S}' .

c) Equation de diffusion. Distribution d'équilibre de \vec{S}

L'équation de Fokker-Planck associée à (5-55) est très classique, elle s'écrit, compte-tenu de (5-54) :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(s', t) = \Gamma \frac{\partial}{\partial s'} (s' + 2 \frac{kT}{\epsilon_b} \frac{\partial}{\partial s'}) P(s', t) \quad (5-57)$$

La distribution d'équilibre de la variable s' est donnée par :

$$P_e(s', t) = \left(\frac{\epsilon_b}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\epsilon_b}{4kT} s'^2} \quad (5-58)$$

Le coefficient de normalisation est calculé en supposant que $\frac{2kT}{\epsilon_b} = \gamma \ll 1$ et en assimilant les bornes d'intégration $(-1, +1)$ à $(-\infty, +\infty)$. La distribution de s' est gaussienne, centrée en $s' = 0$. Calculons avec la même approximation ($\gamma \ll 1$) les valeurs moyennes de $\sin\theta'$, $\sin^2\theta'$, $\cos\theta'$:

$$\overline{\sin\theta'} = 0, \quad \overline{\sin^2\theta'} = \frac{2kT}{\epsilon_b} \quad (5-59)$$

Quant à $\overline{\cos\theta'}$, on le calcule à l'ordre un en $\frac{kT}{\epsilon_b}$ à l'aide de $\cos\theta' \approx 1 - \frac{S'^2}{2}$.

On obtient :

$$\overline{\cos\theta'} = 1 - \frac{kT}{\epsilon_b} + \mathcal{O}\left(\frac{kT}{\epsilon_b}\right)^2 \quad (5-60)$$

On peut alors, revenant aux composantes S_x, S_y, S_z à l'aide de :

$$(5-61a) \quad S_x = \cos\theta_0 S'_x - \sin\theta_0 S'_z$$

$$(5-61b) \quad S_y = S'_y$$

$$(5-61c) \quad S_z = \sin\theta_0 S'_x + \cos\theta_0 S'_z$$

calculer quelques valeurs moyennes. Pour cela, développons $\cos\theta_0$ et $\sin\theta_0$ ($\epsilon = \frac{\sigma}{\epsilon_b}$) ; par commodité, nous brisons la symétrie $S_x \rightarrow -S_x$ et supposons S_x proche de un. Nous cherchons donc à caractériser l'un des états polaron.

$$\cos\theta_0 \approx 1 - \frac{\epsilon^2}{2S_x^2} = 1 - \frac{\epsilon^2}{2S'_x{}^2} + \mathcal{O}(\epsilon^3) \quad (5-62)$$

$$\sin\theta_0 \approx -\frac{\sigma}{\epsilon_b S_x} \approx -\frac{\sigma}{\epsilon_b S'_x} \left(1 - \frac{\sigma}{\epsilon_b} \frac{S'_z}{S'_x}\right) \quad (5-63)$$

$$\text{D'où : } S_x \approx S'_x - \frac{\epsilon^2}{2S'_x} + \frac{\sigma}{\epsilon_b} \frac{S'_z}{S'_x} \left(1 - \frac{\sigma}{\epsilon_b} \frac{S'_z}{S'_x}\right) \quad (5-64)$$

Négligeant des termes d'ordre plus élevé provenant des fluctuations de S'_x , on obtient à l'ordre deux en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$ et un en $\frac{kT}{\epsilon_b}$, le résultat suivant (compte tenu de $\overline{S'_z{}^2} = \frac{1}{2} \overline{\sin^2\theta'} \approx \frac{kT}{\epsilon_b}$) :

$$\overline{S_x} \approx 1 - \frac{kT}{\epsilon_b} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b^2} \left(1 + 3 \frac{kT}{\epsilon_b}\right) \quad (5-65)$$

On calcule de même :

$$\overline{S_y} = 0 ; \quad \overline{S_z} = -\frac{\sigma}{\epsilon_b} \quad (5-66)$$

Le traitement précédent -relativement simple une fois posée l'hypothèse de phase aléatoire dans le repère associé à $\vec{\mathcal{H}}_i$ - conduit donc à la distribution d'équilibre de \vec{S} . Les autres moments pourraient être calculés de la même manière, en perturbations en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$ et $\frac{kT}{\epsilon_b}$. A ce propos, en toute rigueur, les termes d'ordre $(\frac{\sigma}{\epsilon_b})^2 \frac{kT}{\epsilon_b}$ nécessitent de pousser plus loin l'équation de diffusion de θ' (à l'ordre 4 en $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$), ce que nous faisons dans l'appendice A4. On obtient diverses corrections dont les principales proviennent d'une part du terme d'entraînement, d'autre part de la correction non markoffienne dans l'équation (5-44). Pour ce faire, au lieu de sortir le facteur $\sin\theta'(t-\tau) \sim \sin\theta'(t)$ de l'intégrale, on le développe au premier ordre :

$$\sin\theta'(t-\tau) \sim \sin\theta'(t) - \tau \dot{\theta}'(t) \cos\theta' \quad (5-67)$$

Ce développement est justifié parce que l'échelle de temps de θ' , $(\frac{\sigma^2}{D})^{-1}$ est beaucoup plus longue que la portée $\sim D^{-1}$ du noyau du terme de mémoire, ce que traduit $|\tau \dot{\theta}'| \ll 1$. La correction entraîne la modification du terme de friction par un facteur $(1 + \frac{\sigma^2}{D^2})$.

Cependant ce facteur s'élimine en ce qui concerne la distribution d'équilibre : il ne fait qu'accélérer légèrement la relaxation vers l'état polaron (modification dynamique).

La seule correction que nous devons prendre en compte dans la distribution d'équilibre de \vec{S}' provient en fait du terme d'entraînement, dû aux fluctuations de l'axe instantané (dernier terme de (5-44)). Le résultat (Appendice A4) qui remplace (5-60) est le suivant :

$$\overline{\cos\theta'} = 1 - \frac{kT}{\epsilon_b} (1 + \frac{\sigma^2}{8 \epsilon_b^2}) + \mathcal{O}(\frac{kT}{\epsilon_b})^2 \quad (5-68)$$

Dans le calcul de $\overline{S_x}$ apparaît alors une autre correction, provenant de l'écart à la phase aléatoire, calculé dans l'appendice A4, et qui résulte en :

$$\overline{\left(\frac{S'_z}{S'_x}\right)} \approx \frac{kT}{2\varepsilon_b} \quad (5-69)$$

Le résultat final, compte tenu de ces corrections, est la valeur de $\overline{S_x}$, poussée jusqu'à l'ordre $\left(\frac{\sigma}{\varepsilon_b}\right)^2 \frac{kT}{\varepsilon_b}$:

$$\overline{S_x} \approx 1 - \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_b^2} - \frac{kT}{\varepsilon_b} \left(1 + \frac{9}{8} \frac{\sigma^2}{\varepsilon_b^2}\right) \quad (5-70)$$

On obtient de même :

$$\overline{S_x^2} \approx 1 - \frac{\sigma^2}{\varepsilon_b^2} - \frac{2kT}{\varepsilon_b} \left(1 + \frac{\sigma^2}{8\varepsilon_b^2}\right) \quad (5-71)$$

Rappelons encore que nous avons par commodité brisé la symétrie $S_x \rightarrow -S_x$ au moment du passage de S_x' à S_x , et que (5-70) et (5-71) reflètent donc l'état polaron où l'électron est quasiment localisé au site 1.

Commentons le résultat (5-70). Les deux premiers termes caractérisent (à l'ordre $\frac{\sigma^2}{\varepsilon_b^2}$) le point fixe de petit polaron. La correction en $\frac{\sigma^2}{\varepsilon_b^2}$ traduit, on le sait, l'étalement adiabatique de la fonction d'onde à l'ordre $\frac{\sigma}{\varepsilon_b}$. Cette adiabaticité est évidemment partielle, puisque l'électron ne suit pas complètement les fluctuations thermiques du mode. La correction peut également s'obtenir par un calcul variationnel à $T = 0$ (Cf. Gosar⁽⁵⁷⁾).

Le terme $\frac{2kT}{\varepsilon_b}$ s'interprète comme résultant d'une délocalisation de l'électron sous l'effet des fluctuations thermiques. Il provient de l'ouverture du cône parcouru par le vecteur \vec{S} autour de l'axe $\vec{\mathcal{H}}_i$, sous l'effet des fluctuations thermiques, par l'intermédiaire de la phase aléatoire (qui n'est autre que l'angle de précession autour de $\vec{\mathcal{H}}_i$).

Enfin, le dernier terme traduit un effet coopératif entre la délocalisation de l'électron (fluctuations quantiques de S_X) et les fluctuations thermiques. C'est là qu'apparaît le caractère auto-cohérent du procédé de projection employé : les fluctuations de \vec{S} autour de l'axe \mathcal{H}_i , lui-même dépendant de S_X , contribuent à faire fluctuer celui-ci et à lever ainsi l'axe moyen du système. Cet effet se traduit mathématiquement par le terme d'entraînement, en $\dot{\theta}_0$, qui est un bruit multiplicatif.

On trouve donc dans le résultat (5-70), sous la forme d'un développement perturbatif, les effets séparés et combinés de la délocalisation et des fluctuations thermiques. Il n'est malheureusement pas possible d'aller plus loin dans le développement, pour des raisons de complexité. Cependant les équations (5-44) et (5-45) contiennent beaucoup plus que ce simple développement, en l'occurrence l'action coopérative des fluctuations quantiques (de la charge) et thermiques (du réseau), dont le résultat (5-70) traduit l'amorce aux faibles σ et pour $kT \ll \epsilon_b$. Elles permettent en outre de décrire la relaxation du petit polaron en tant que véritable phénomène dynamique non-linéaire et d'en dégager les échelles de temps.

V.3.4. Thermalisation du mode (échelles lentes) et taux de transition du petit polaron

a) Le pilotage des fluctuations du mode par celles de la charge

Nous avons vu que les échelles de temps caractéristiques des fluctuations de la charge électroniques étaient limitées par σ^2 . L'ordre de grandeur est Γ^{-1} , $\Gamma = \sqrt{\pi} \frac{\sigma^2}{D} \approx \frac{\sigma^2}{\sqrt{\epsilon_b kT}}$. Elles sont donc beaucoup plus lentes que la réponse du mode d'oscillation, ce que traduit l'inégalité :

$$\Gamma \ll \tau_c^{-1} \tag{5-72}$$

Le résultat est le suivant : les fluctuations de la charge, elles-mêmes induites par les fluctuations du mode au travers de la phase aléatoire, pilotent adiabatiquement le mode d'oscillation. L'image dynamique du petit polaron se dégage alors : densité de charge électronique S_x partiellement délocalisée et fluctuant très lentement, associée à une déformation moyenne qu'elle entraîne adiabatiquement. A cette dernière se superposent les fluctuations thermiques du mode autour de cette valeur $X \approx X_0 S_x$. L'échelle de temps de ces fluctuations est τ_c , elle est courte devant celle de S_x . On sépare ainsi dans les variables du problème les variables superlentes définissant la dynamique du petit polaron, des variables rapides qui représentent l'excitation thermique du mode de vibration. La figure 48 résume cette hiérarchie d'échelles de temps (ou de fréquences) et les couplages non-linéaires qui l'engendrent.

b) Calcul de la probabilité de coïncidence

Dans le schéma de Holstein, il faut calculer la probabilité de coïncidence ($x = 0$) avec la vitesse v . La distribution (classique) des variables X_q, \dot{X}_q des modes de phonons est donnée par :

$$P(X_q, \dot{X}_q) = Z^{-1} \exp[-H_0(S_x)/kT] \quad (5-73)$$

avec :

$$H_0(S_x) = \sum_q \left[\frac{1}{2} M \dot{X}_q \dot{X}_{-q} + \frac{1}{2} M \omega_q^2 X_q X_{-q} \right] - \frac{\lambda}{2} S_x \sum_q \frac{1 - e^{-iqa}}{\sqrt{N}} X_q \quad (5-74)$$

avec : $Z = \int \dots \int \exp[-H_0(S_x)/kT] dX_q d\dot{X}_q \quad (5-75)$

Dans la réponse adiabatique des modes X_q , on remplace simplement la constante de couplage λ par la constante effective λS_x . Quant à la distribution des vitesses \dot{X}_q , elle n'est pas affectée et revêt toujours la forme maxwellienne.

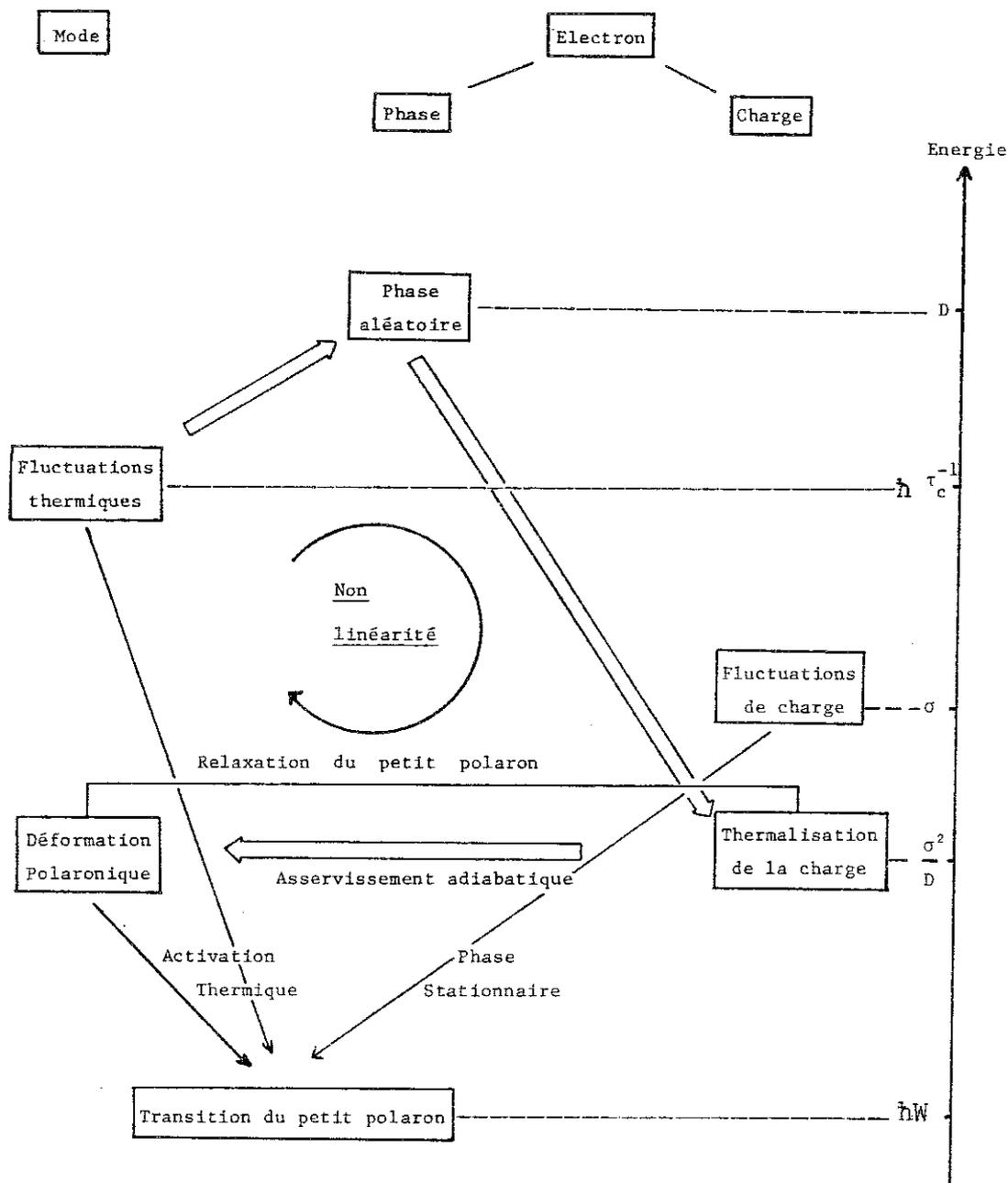


Figure 48

Schéma des mécanismes conduisant au mouvement brownien du petit polaron, montrant notamment la hiérarchie d'échelles de temps du problème.

Suivant Holstein, on obtient alors la probabilité de coïncidence pour la valeur S_x :

$$P_c(v)dv = \left(\frac{M}{4\pi kT}\right)^{1/2} dv e^{-Mv^2/4kT} |v| \frac{\lambda S_x}{2\pi} \left(\frac{\pi}{4kT E_a^*}\right)^{1/2} e^{-E_a^*/kT} \quad (5-76)$$

l'énergie d'activation étant $E_a^* \approx (\epsilon_b/2)S_x^2$.

Moyenner sur S_x revient à moyenner $\exp[-E_a S_x^2/kT]$, ce qui donne (négligeant les fluctuations de S_x^2) :

$$\overline{\exp[-E_a S_x^2/kT]} \approx \exp\left[-\frac{\epsilon_b}{2kT} \overline{S_x^2}\right] \quad (5-77)$$

Utilisant (5-71), on obtient l'énergie d'activation effective $E_a^{eff} \approx \overline{E_a^*}$:

$$E_a^{eff} = \frac{\epsilon_b}{2} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b} - kT - \left(\frac{\sigma^2}{8\epsilon_b}\right) kT \quad (5-78)$$

Les diverses corrections traduisent l'effet attendu : l'énergie d'activation est abaissée parce que l'on part d'un état où la polarisation $\bar{X} \approx X_0 \overline{S_x}$ n'est pas complète. Les trois corrections reflètent donc successivement : l'adiabaticité partielle, la thermalisation de la charge et l'effet coopératif (non-linéarité).

c) Taux de transition

La probabilité de transition à la coïncidence doit tenir compte de la délocalisation partielle : l'on est censé calculer une probabilité de transition de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$ (donnés par (5-42)). On vérifie que les corrections apportées sont d'ordre $\left(\frac{\sigma}{\epsilon_b}\right)^4$, ce qui est logique puisque θ_0 est d'ordre $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$. En toute rigueur, pour être cohérent avec le développement (5-78), nous devrions les calculer. Outre que leur dérivation est malaisée, elles n'apportent rien de plus, car nous avons surtout cherché à décrire convenablement

l'état polaron, quasi-localisé. Toute description plus fine de la transition du petit polaron nécessiterait en fait une approche entièrement auto-cohérente qui évite le découplage partiel (celui opéré par Holstein). Notre résultat concernant le taux de transition sera donc le suivant (intégrant (5-76) sur la vitesse) :

$$W_{1 \rightarrow 2}^{cl}(\Gamma) = \frac{\sigma^2 \sqrt{\pi}}{D} e^{-E_a^{eff}/kT} \quad (5-79)$$

où E_a^{eff} est donné par (5-78), et représente la seule différence avec (2-77).

Deux remarques s'imposent : la première est que le préfacteur n'est autre que notre coefficient de friction Γ , ce qui est a priori logique, ce paramètre caractérisant l'échelle de temps de la particule brownienne 'petit polaron'. Un résultat aussi simple est malgré tout assez surprenant et semble indiquer la possibilité de mettre sur pied un modèle très élémentaire où l'on décrirait le petit polaron comme une particule lourde évoluant dans un potentiel bistable, de profondeur E_a^{eff} . Un tel modèle reste cependant à justifier de manière plus rigoureuse !

Une seconde remarque nous permettra de clore cette section : un développement du terme exponentiel de (5-79) s'écrit :

$$\exp\left(-\frac{E_a^{eff}}{kT}\right) \approx \exp\left[1 - \frac{\epsilon_b}{2kT}\right] \left(1 + \frac{\sigma^2}{2\epsilon_b kT} + \frac{\sigma^2}{8\epsilon_b^2}\right) \quad (5-80)$$

Si le dernier terme entre parenthèses est par hypothèse très petit, le second, $\frac{\sigma^2}{2\epsilon_b kT} = \frac{2\sigma^2}{D^2}$ n'est petit qu'en régime non-adiabatique (voir le chapitre II). On retrouve, et c'est logique, la condition première de notre traitement stochastique, adapté aux corrections adiabatiques seules. On sait en effet qu'en régime adiabatique c'est la variable du mode $x(t)$ qui est la variable lente du problème. Il n'a aucun sens dans ce cas de procéder comme nous l'avons fait en éliminant la variable $x(t)$ au profit de S_x .

La petitesse du terme $\frac{\sigma^2}{D^2}$ est d'ailleurs la condition nécessaire au traitement markoffien de l'équation pour θ' (éq. (5-44)) ! Dans le cas contraire, c'est la validité même de notre méthode de projection et d'élimination adiabatique qui est remise en cause.

V.4. DISCUSSION

V.4.1. Résumé de l'ensemble du modèle

Résumons brièvement l'essentiel de ce modèle. L'électron est fortement couplé aux phonons du cristal, ce que nous décrivons par un spin \vec{S} -dont la composante S_x décrit la distribution de la charge électronique sur les deux sites- placé dans un champ magnétique $\vec{\mathcal{H}} = (\epsilon_b x, 0, -\sigma)$ dont l'essentiel (composante // Ox) provient des vibrations du cristal (mode local x).

L'élimination des modes de phonons, relaxant sur un temps τ_c a permis de séparer le champ effectif (à présent auto-cohérent) en trois contributions : champ instantané dont la composante // Ox traduit la forte réaction du réseau sous l'effet de sa déformation locale par l'électron, à savoir $\langle x \rangle \approx S_x(t)$, proportionnelle à la densité de charge, champ fluctuant (fort) et champ retardé.

La direction de $\vec{\mathcal{H}}_i$ fluctuant très peu (sauf pour $|S_x| \approx \sigma/\epsilon_b$), on projette le vecteur \vec{S} sur cette direction, passant dans le repère associé à $\vec{\mathcal{H}}_i$. La discussion des échelles de temps (§ V.3.2.) montre que des deux variables θ' et ϕ' décrivant l'une la projection $\vec{S} \cdot \vec{\mathcal{H}}_i$, l'autre la précession autour de $\vec{\mathcal{H}}_i$, la première (θ') varie très lentement (à l'ordre deux en σ' , du fait d'un petit champ fluctuant // Ox'), la seconde très vite (du fait d'un fort champ fluctuant // Ox'). Supposant ϕ' aléatoire, nous nous sommes ramenés à une équation de Langevin pour θ' , d'où nous avons tiré les propriétés statistiques du petit polaron.

La réduction à un seul degré de liberté -et même à une seule variable- est à payer de l'apparition d'un bruit multiplicatif qui reflète la diffusion non-linéaire de l'électron (équation (5.53)). Le couplage avec les fluctuations thermiques se fait via le brouillage des composantes 'transverses' (ici S_y, S_z) qui réagissent sur la composante 'longitudinale' en faisant diffuser de manière anormale l'angle θ' .

V.4.2. Discussion des résultats

L'un des résultats originaux concerne l'état de quasi-équilibre du petit polaron, thermalisé sur un site, avant que de sauter sur un autre site. Le processus de thermalisation résulte en une délocalisation de la charge (éq. (5-70)) dont le terme en $(\frac{\sigma}{\epsilon_b})^2 \frac{kT}{\epsilon_b}$ manifeste le caractère non-linéaire de la dynamique. La figure 48 montre le mécanisme qui nous conduit de la thermalisation rapide du réseau à la quasi-thermalisation lente du petit polaron.

Le procédé de projection employé ne permet pas de décrire la zone de transition du petit polaron, notamment à la coïncidence ($x = 0$) où la phase de la fonction d'onde est stationnaire au lieu d'être aléatoire (voir § V.3.1.). Un modèle stochastique complètement auto-cohérent reste à construire ; il pourrait l'être en utilisant la variable $E_p = \frac{\epsilon_b}{2} S_x^2 + \sigma S_z$, qui représente l'énergie 'de point zéro' du petit polaron.

Si l'on admet que la relaxation à partir du sommet de la barrière lors du saut du petit polaron s'effectue très rapidement, sa relaxation est dominée par l'échelle de temps $\tau_{//} \approx (\frac{\sigma^2}{D})^{-1}$, a priori beaucoup plus courte que le temps d'évasion $T_e = W^{-1}$, tant que l'effet dynamique de réduction de

la barrière par les fluctuations thermiques reste faible. De plus, le réseau perdant la mémoire du saut précédent, la diffusion du petit polaron à travers le cristal peut être considérée comme un processus de Markov caractérisé par une probabilité W .

Peut-on prévoir l'effet de fluctuations thermiques relativement importantes, ou d'un rapport $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$ pas trop petit, le rapport $\frac{\sigma^2}{\epsilon_b kT}$ étant maintenu petit ? On s'attend à ce que les effets non-linéaires provoquent une véritable instabilité du petit polaron, due à la prépondérance du bruit multiplicatif dans l'équation de Langevin. Dans un tel régime, les fluctuations seraient amplifiées et la séparation entre thermalisation et activation thermique problématique. Nous ne pouvons aller plus loin dans la solution des équations (5-44), (5-45).

Pour terminer ce chapitre consacré à la dynamique du petit polaron dans un réseau, montrons quelques simulations numériques effectuées sur la base des équations (4-28), en ajoutant à (4-28a) un terme de friction et un terme de fluctuations (Fig. 49) :

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega^2 (x - S_x) = f(t) \quad (5-81)$$

γ et $f(t)$ satisfaisant à une relation de fluctuation dissipation. Ne pouvant appliquer qu'un bruit discret (à des instants séparés par le pas d'intégration), nous avons simplement contrôlé la constance et mesuré l'amplitude des fluctuations de x , pour $\sigma = 0$ ($S_x = \text{cst}$) puis laissé le système évoluer. On distingue clairement, à basse température et à petit σ , les phases de thermalisation séparées par le transfert rapide du petit polaron. Les choses ne sont cependant pas toujours si simples ; la dynamique près du point fixe instable présente parfois des oscillations qui prolongent la durée de vie du petit polaron excité et contredisent l'hypothèse de Holstein affirmant que toute la charge passe 'en une fois' accompagnée de la polarisation. De telles fluc-

tuations anormales proviennent probablement du caractère multidimensionnel (à deux variables) du système et de la structure de point selle du point fixe PFD ($S_z = -1$) (voir chapitre IV, Fig. 36) par lequel passe le système lors du saut du petit polaron.

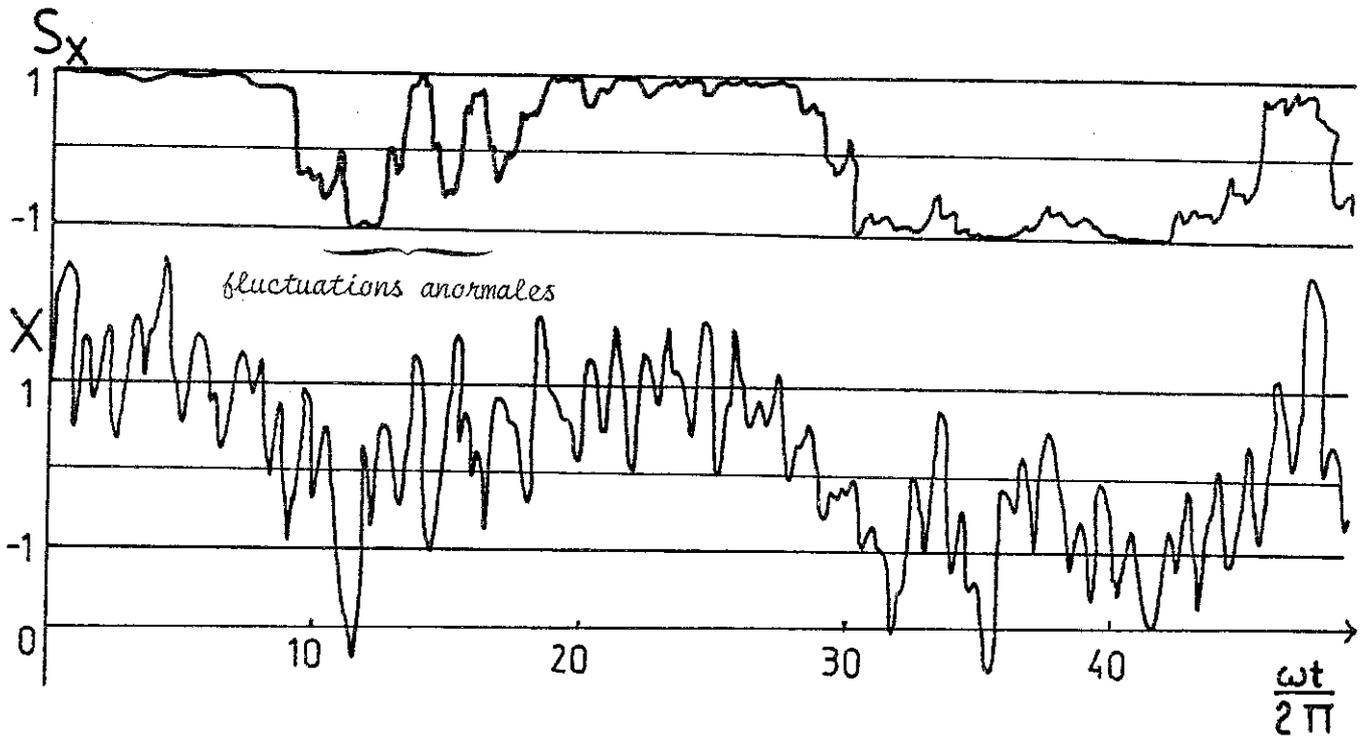


Figure 49

Simulations numériques du système ouvert avec $\sigma/\epsilon_b = 0.12$;
 $\hbar\omega/\epsilon_b = 0.5$; $kT/2\epsilon_b = 0.33$.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1. COUPLAGE FORT ET BRISURE DE SYMETRIE

Nous pensons avoir prouvé dans ce mémoire que l'effet polaron relève de la physique non-linéaire. Comme la plupart des phénomènes non-linéaires, il résulte de la compétition entre deux mécanismes antagonistes : la délocalisation de l'électron à travers le cristal, mesurée par σ , intégrale de transfert et la localisation sur un site, due à la relaxation du réseau, mesurée par l'énergie de liaison ϵ_b . La valeur critique $\frac{\sigma}{\epsilon_b} = 1$ délimite deux régimes, et le passage de l'un à l'autre présente une forte analogie avec les transitions de phases.

□ Pour $\sigma > \epsilon_b$, la symétrie de translation du cristal est préservée. D'un point de vue dynamique, l'électron n'a pas le temps de déformer le cristal. On s'attend cependant à des fluctuations anormalement importantes des positions des atomes -correspondant au cas 2 dans le processus représenté sur la figure 53 (Appendice A-1).

□ Pour $\sigma < \epsilon_b$, la localisation l'emporte : on assiste à une brisure de symétrie par l'apparition d'une déformation locale 'statique', c'est-à-dire de durée de vie extrêmement longue comparée au temps de relaxation τ_c des fluctuations ordinaires (thermiques). Cette brisure de symétrie est évidente sur le schéma de la figure 7 (système à deux sites isolé). Elle est en fait générique d'un grand nombre de systèmes non-linéaires dits 'coopératifs' dans lesquels l'action coordonnée de différents sous-systèmes (ici, l'électron et le mode local de vibration) conduit en fonction d'un paramètre de contrôle (ici, σ/ϵ_b) à différentes structures (auto-organisation \longrightarrow brisure de symétrie)⁽¹³⁹⁾. Le modèle de potentiel bifurquant du type monostable au type bistable se rencontre très fréquemment dans ces systèmes, mettant ainsi

en évidence leur unité.

Pour le petit polaron, c'est le couplage très fort qui assure la transition vers l'état localisé. Les mécanismes de relaxation, résultant de la compétition entre les fluctuations thermiques dues au réseau et l'amortissement qui ramène le système vers l'un des états localisés, ont été décrits de façon détaillée dans le modèle de mouvement brownien d'un spin couplé à un champ magnétique fluctuant (voir la discussion du chapitre V, § V.3.).

Le paramètre de non-linéarité $\epsilon = \frac{\sigma}{\epsilon_b}$ s'identifie ici au paramètre contrôlant la bifurcation à la transition. Remarquons que la brisure de symétrie n'est exacte que dans la limite $\sigma = 0$ où la solution du problème est aisée : la non-linéarité disparaît, et l'on peut faire le lien entre la solution quantique et la dynamique semi-classique (chapitre IV). A la limite $\epsilon \rightarrow \infty$, la non-linéarité du problème disparaît aussi, mais la prépondérance de l'itinérance sur la localisation nous dissuade d'utiliser le modèle à deux sites pour $\epsilon > 1$.

Cependant, la brisure de symétrie n'est effective que sur des échelles de temps très longues, mais finies lorsque $\sigma \neq 0$. A $T = 0$, l'effet tunnel à travers la barrière séparant les deux états polaron (dont la structure manifeste la non-linéarité, voir le chapitre IV) connecte ceux-ci sur des temps contrôlés par le facteur $\exp\left(\frac{\epsilon_b}{\hbar\omega}\right)$. A haute température ($kT \gtrsim \hbar\omega$), la symétrie est restaurée par l'évasion du petit polaron aux temps longs, par activation thermique non-linéaire résultant des fluctuations du réseau. Le temps T_e (durée de vie du petit polaron) a été calculé au chapitre V, il est contrôlé par le facteur $\exp\left(\frac{\epsilon_b}{2kT}\right)$.

La discussion concernant la formation ou non de petits polarons est à notre avis indépendante du caractère adiabatique ou non-adiabatique de la fonction d'onde électronique. Un simple bilan d'énergie entre σ (délocalisation)

et ϵ_b (localisation) nous indique l'existence ou non d'une brisure de symétrie. Le degré de localisation de la charge ne dépend a priori que du paramètre σ/ϵ_b , ainsi qu'on le voit en comparant les solutions non-adiabatique et adiabatique du modèle à deux sites (chapitre II). Les différences résident dans les fonctions de corrélation mettant en jeu les transitions électroniques et, plus généralement, toutes les propriétés dynamiques de l'objet 'petit polaron' (chapitres IV et V).

Il serait, par conséquent, tout à fait pertinent de suivre l'évolution du système, à σ/ϵ_b fixé (et petit devant 1), en variant ω , de manière à passer continûment d'une limite à l'autre. L'essentiel des chapitres IV et V est consacré au régime proche du cas non-adiabatique où la charge électronique est la variable lente pilotant le système. Nous avons assez peu développé l'autre limite. L'appendice A-3 jette les bases d'une telle étude que nous pouvons reprendre suivant le même schéma : examen du système conservatif, modélisé par un potentiel bistable (pour le mode x) piloté par la variable lente $S'_x = \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{X}} / |\vec{\mathcal{X}}|$, avec couplage non-linéaire. Puis, l'étude du mouvement brownien du petit polaron adiabatique peut être reprise dans des termes analogues : S'_x mesurant le degré d'adiabaticité va diffuser très lentement, sous l'effet des fluctuations thermiques du réseau (que l'électron ne suit pas tout à fait).

Cette étude peut nous permettre de jeter, dans un schéma dynamique un pont ('crossover') entre les deux limites, ce qui n'a pas été fait correctement jusqu'à présent.

2. COMPARAISON DU SYSTEME DYNAMIQUE (ISOLE) ET DU SYSTEME OUVERT, DANS LE CADRE DES EFFETS NON-LINEAIRES

Nous avons donné au chapitre IV une description semi-classique du modèle à deux sites 'isolé' c'est-à-dire de l'électron couplé à la déformation d'un système de deux molécules. Au chapitre V, la déformation locale

a été développée sur les modes normaux de l'ensemble du cristal, permettant ainsi d'étudier la thermodynamique du système. L'électron est, dans ce modèle, toujours localisé sur l'un des deux sites, et l'effet du réseau revient d'une certaine manière à appliquer des fluctuations et une friction au système isolé.

Le modèle isolé a été formalisé sur la base d'équations dynamiques qui permettent d'aborder a priori l'aspect non-linéaire du problème. Le système dynamique ainsi obtenu laisse place dans le cas 'ouvert' à un système d'équations de type Langevin, mais où le caractère particulier des équations du mouvement d'un spin confère des propriétés non-linéaires (bruit multiplicatif).

Bien qu'on ne puisse modéliser exactement l'effet du bain thermique par une équation phénoménologique du type (5-81), il est cependant extrêmement instructif d'examiner les propriétés du système 'ouvert' en tant que thermalisation du système isolé. Cette approche conduit à décrire le petit polaron comme une particule brownienne classique de dynamique interne non-linéaire et couplée à l'environnement par des forces également non-linéaires.

A $\sigma = 0$, la non-linéarité disparaît en passant aux états polaron. La non-linéarité est donc d'ordre $\frac{\sigma}{\epsilon_b}$. Elle couple de manière coopérative dans le système dynamique les mouvements d'oscillation du mode (fréquence ω) et de la charge (fréquence $2\epsilon_b$) donnant naissance à un mouvement superlent. La variable superlente - l'énergie de polaron E_p , ou l'un des invariants adiabatiques calculés en perturbations, ou encore l'angle $\theta_0 = (Ox, \vec{\mathcal{H}}_i)$ avec $\vec{\mathcal{H}}_i = (\epsilon_b S_x, 0, -\sigma)$ - définit en quelque sorte un paramètre d'ordre qui pilote adiabatiquement les variables rapides.

L'extraction de cette variable superlente revient à séparer l'énergie du système en celle du petit polaron, charge plus mode $x = S_x$, et énergie des vibrations résiduelles ($x - S_x$) (S_x étant variable lente). En régime faiblement non-linéaire, il y a échange quasi-périodique d'énergie entre ces deux

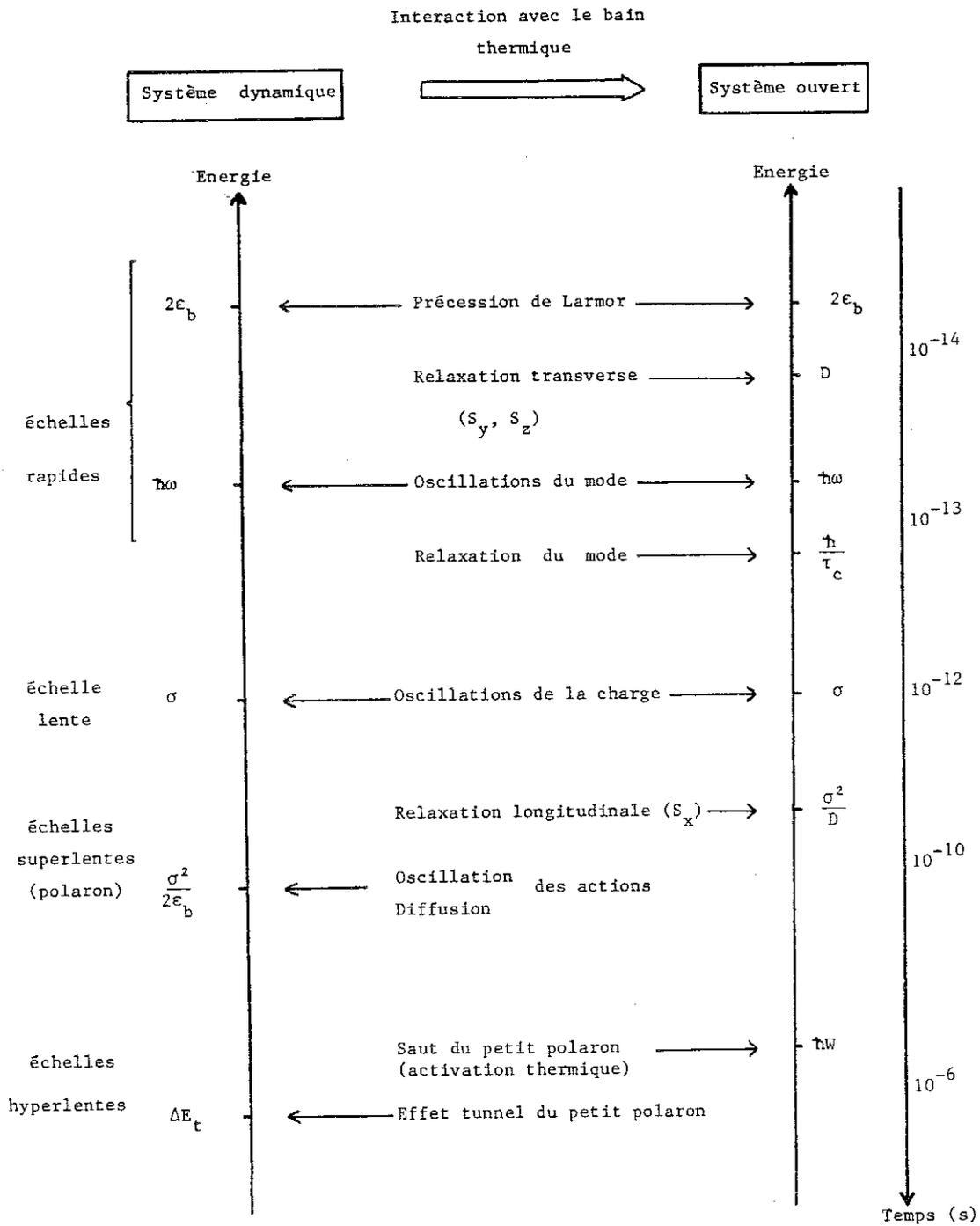


Figure 50

Comparaison des échelles de temps du système dynamique (conservatif) et du système ouvert.

composantes (visible sur les figures 39 a-b) ; en régime fortement non-linéaire, il y a diffusion et équirépartition de l'énergie.

Ce dernier cas est à rapprocher de l'évolution en présence du bain thermique : les oscillations résiduelles du mode se thermalisent sur un temps τ_c , acquérant l'énergie kT . Cette énergie est transmise lentement au petit polaron à travers les couplages non-linéaires, et le petit polaron finit par se thermaliser lui aussi en 'pompe' ainsi de l'énergie thermique au réseau. L'état thermalisé ainsi obtenu résulte d'un compromis entre les fluctuations (faibles car réduites par σ) et la friction (également faible, mesurée par $\Gamma \sim \frac{\sigma^2}{\sqrt{\epsilon_b kT}}$). Le petit polaron, chargé plus polarisation $x \sim S_x$ est ainsi une véritable particule brownienne dont les échelles de temps sont contrôlées par σ^2 .

La comparaison des deux systèmes est schématisée sur la figure 50.

3. DIFFUSION DU PETIT POLARON A BASSE TEMPERATURE

Nous avons signalé dans le § II.3.1.d la particularité du petit polaron, en tant que quasi-particule. Du fait du couplage fort, $\epsilon_b \gg kT$ et $\epsilon_b \gg \hbar\omega$, la cohérence de phase du petit polaron d'un site à l'autre est perdue (en augmentant T) bien avant que celui-ci ait un comportement quasi-classique, c'est-à-dire qu'il transite uniquement par activation thermique.

En fait, notre modèle montre que dès que le mode peut être traité classiquement (i.e. $kT > \hbar\omega$), la thermalisation du petit polaron, bien que lente, est rapide devant le temps de saut. A des températures telles que les effets quantiques sont sensibles seulement près du sommet de la barrière, l'état thermalisé que nous avons décrit conserve un sens tant que l'effet tunnel n'est pas prépondérant. Le mouvement du petit polaron, dans ce régime intermédiaire de température, peut être décrit comme un mouvement de diffusion,

avec des périodes de thermalisation (qui détruisent la cohérence de phase) et des transitions mettant en jeu une activation thermique partielle suivie d'effet tunnel -ainsi que les décrit Holstein dans son article de 1978⁽⁶⁰⁾.

La portée de notre étude de la thermalisation du petit polaron dépasse donc certainement le cadre purement classique et jette de la lumière sur la nature de cet objet complexe, qui possède un mouvement diffusif jusqu'à basse température. Il faudrait pour préciser ceci mieux évaluer l'effet des corrélations quantiques qui représentent la tendance à l'effet tunnel.

4. EFFETS ELECTRONIQUES COLLECTIFS ET NON-LINEARITE

Nous avons déjà mentionné au paragraphe IV.3.3 que notre modèle -dans lequel le transfert de charge s'effectue de manière progressive- s'applique également à la dynamique d'un bipolaron, au moyen d'un changement d'échelle des paramètres $\lambda \rightarrow 2\lambda$, soit $\epsilon_b \rightarrow 4\epsilon_b$. On s'attend de plus à ce que les fluctuations quantiques jouent un rôle moins important dans ce dernier cas.

Qu'en est-il dans des systèmes à grand nombre d'électrons, tels les composés à onde de charge ? Nous avons montré sur l'exemple de l'onde de charge dite 'transverse' (section III.2) que le modèle statique, c'est-à-dire de champ moyen, utilisé habituellement, consiste en un traitement adiabatique du problème. L'itinérance électronique entraîne une forte corrélation entre électrons, ceux-ci se couplant à la même déformation périodique du réseau, ce qui stabilise l'onde de charge. En-dehors du régime adiabatique, la densité de charge électronique répond avec retard, ce qui doit donner lieu à des effets non-linéaires similaires à ceux que nous avons examinés pour un seul électron. Une analogie apparaît d'ailleurs dans le cas d'un électron par site entre notre variable de densité de charge S_x (modèle à deux sites) et le paramètre d'ordre $\langle n_1 - n_2 \rangle$ qui mesure l'onde de charge. Le problème réside dans la définition de S_y et S_z , ce qui exige des approximations. L'avantage de cette

description est que l'onde de charge, au lieu de l'électron, peut à plus juste titre être considérée comme un système semi-classique, si tant est qu'on puisse la manipuler comme un objet rigide. La question d'utiliser ce type de modèle non-linéaire pour étudier la transition de phase (transition de Peierls) d'un point de vue dynamique reste ouverte.

D'autres systèmes présentent localement une analogie avec le modèle à deux sites, tels des composés à effet Jahn-Teller et dégénérescence locale⁽¹⁵⁹⁾. La déformation serait stabilisée par une localisation de tous les électrons sur un seul des niveaux dégénérés de chaque site.

Signalons encore comme application possible, l'étude du transport par ondes de densité de charge, plus particulièrement la friction et le bruit résultant du retard dans la réponse du réseau.

5. LIEN AVEC D'AUTRES SYSTEMES NON-LINEAIRES

Ainsi que nous l'avons mentionné, un tel modèle non-linéaire trouve de nombreux échos dans d'autres domaines, et pas seulement auprès de problèmes relevant de l'effet polaron. Le modèle à deux sites relève en effet de la classe des systèmes dits 'spin-boson', utilisés notamment pour décrire l'effet tunnel macroscopique^(160,161,162) et qui ne semblent pas avoir jusqu'ici été examinés sous l'aspect non-linéaire. Citons d'autre part le problème de dynamique hamiltonienne 'onde-particule' (§ IV.1.4.a), les modèles de spin soumis à des champs fluctuants, la résonance magnétique, et l'effet laser ou la super-radiance en physique atomique. Examinons plus en détail la relation avec l'effet laser (voir Haken⁽¹³⁹⁾, chapitre 8).

Dans un laser, un grand nombre de dipôles atomiques de séparation v est couplé aux modes du champ électromagnétique d'une cavité résonnante. Les niveaux supérieurs sont d'autre part pompés par une transition atomique

appropriée. Dans l'approximation résonnante et dans un modèle semi-classique, on est conduit aux équations couplant les amplitudes b , du mode sélectionné, α_μ des moments dipolaires, et l'inversion de population σ_μ :

$$\begin{aligned}\dot{b} &= -K b - i \sum_{\mu} g_{\mu} \alpha_{\mu} + F(t) \\ \dot{\alpha}_{\mu} &= -\gamma \alpha_{\mu} + i g_{\mu}^* b \sigma_{\mu} + \Gamma_{\mu}(t) \\ \dot{\sigma}_{\mu} &= \gamma_{//} (d_0 - \sigma_{\mu}) + 2i (g_{\mu} \alpha_{\mu} b^* - c.c) + \Gamma_{\sigma, \mu}(t)\end{aligned}$$

L'analogie de ce système (avec beaucoup de dipôles et un mode) et du modèle spin-mode du petit polaron est visible grâce à la correspondance (à des facteurs près) :

$$x + i \frac{\dot{x}}{\omega} \longrightarrow b ; S_x + i S_y \longrightarrow \alpha_{\mu} ; S_z \longrightarrow \sigma_{\mu}$$

(d'où notre notation quant à la définition de S_z).

Les différences résident dans l'approximation résonnante (dans le petit polaron, $\sigma < \hbar\omega$, donc on est loin de la résonance), dans la présence d'amortissement et de fluctuations agissant directement sur le dipôle (chez nous, ceux-ci n'agissent qu'à travers le couplage non-linéaire dipôle-mode) et dans la présence d'un terme de pompage $\gamma_{//} d_0$.

Cependant, le fonctionnement du laser résulte également en un mode cohérent, $\langle b \rangle \neq 0$, avec brisure de symétrie, dû à un effet coopératif des dipôles et du mode de la cavité. En général, les dipôles relaxent vite et sont éliminés pour ne laisser qu'une équation pour b :

$$\dot{b} = \alpha b - \beta b^3 + \tilde{F}(t)$$

ce qui rapproche plus ce système du petit polaron adiabatique. De plus, ici le grand nombre de dipôles assure le caractère essentiellement classique du système.

D'autres problèmes (modèle de Dicke des super-radiants) se rapprochent du nôtre, mais l'analogie n'est jamais totale. Elle nécessiterait un très petit nombre d'atomes, très fortement couplés à un continuum de modes non-résonnants.

6. TESTS EXPERIMENTAUX DES NON-LINEARITES

En-dehors de l'intérêt purement conceptuel de notre étude et de l'éclairage nouveau que nous avons pu jeter sur le modèle à deux sites (ou modèle spin-boson), il est naturel de tenter de revenir à des systèmes réels et de se poser la question suivante : peut-on observer expérimentalement des manifestations de la non-linéarité d'un tel système ?

Ainsi que nous l'avons montré, les non-linéarités jouent un rôle entre les deux limites non-adiabatique et adiabatique, régime intermédiaire qui semble souvent être le cas expérimentalement^(20,163), la première limite nécessitant (par exemple pour des électrons) des bandes extrêmement étroites, $\sigma < \hbar\omega$. Le problème étant de distinguer entre les effets non-linéaires et les effets adiabatiques, des mesures dynamiques sont préférables aux mesures 'statiques'.

Plus précisément, si l'on cherche à caractériser l'état polaron quasi-thermalisé (au sens du chap. V) sur un site -par exemple dans la relaxation sur un défaut dégénéré (Fig. 4), il est possible de recourir à l'excitation optique : les spectres d'absorption reflètent la distribution thermique du mode $\chi^{(16,20)}$. En particulier, toute délocalisation partielle de l'électron, associée à une diminution de la déformation se traduira par un léger déplacement du spectre d'absorption vers les basses fréquences (Fig. 51). De plus, un effet d'anharmonicité introduira une asymétrie du spectre. De tels effets sont détectables mais, répétons-le, permettent difficilement de distinguer la limite adiabatique du régime intermédiaire.

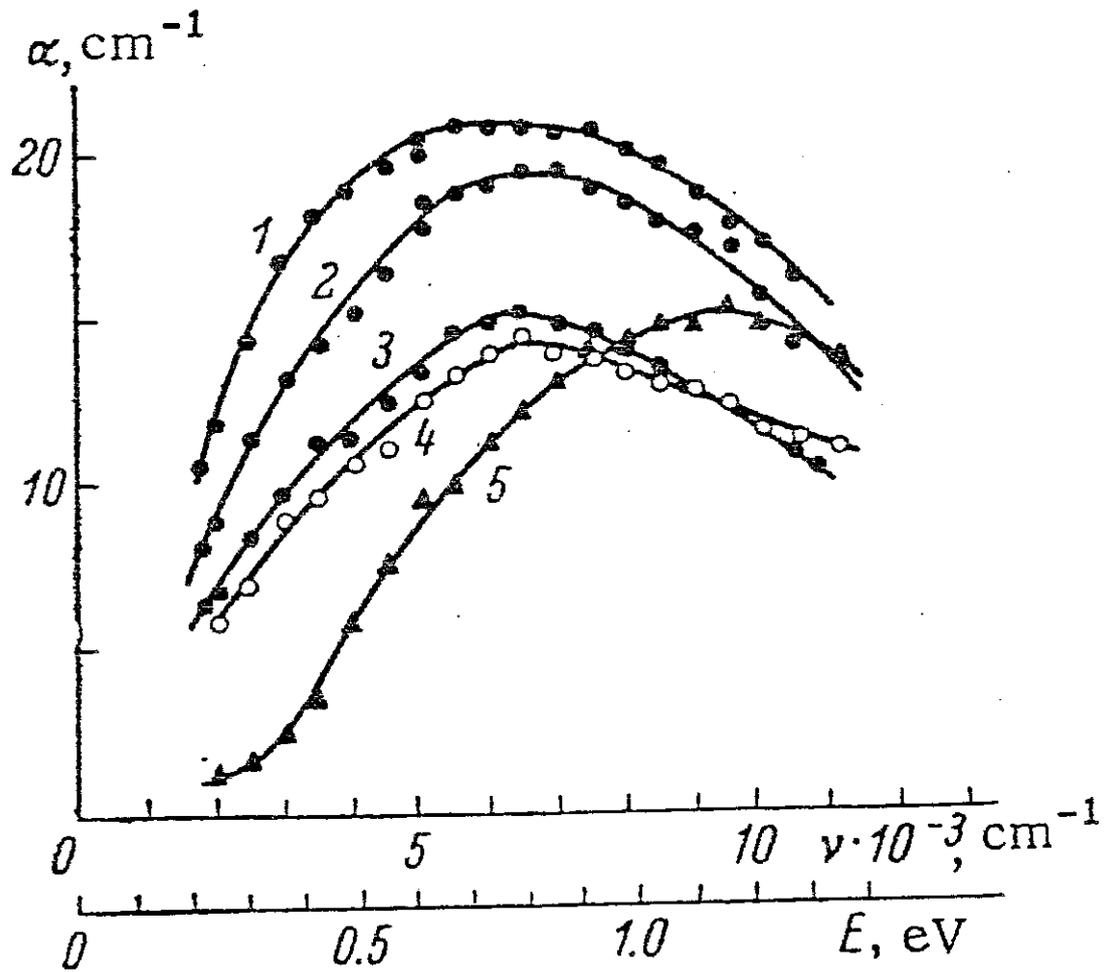


Fig. 3. Absorption in specimen No. 10 as a function of temperature. $T, ^\circ\text{K}$: 1) 500, 2) 300, 3) 78, 4) 55, 5) 10.

Figure 51

Exemple de spectre d'absorption dans TiO_2 mettant en évidence la formation de petits polarons. Un léger déplacement vers les basses fréquences est visible en augmentant la température (tiré de (20)).

Les deux régimes diffèrent profondément, en revanche, dans les constantes de temps qui régissent la dynamique du système, contrôlée par l'électron dans le cas non-adiabatique, par le réseau dans le cas adiabatique. Par exemple, les taux de transit du polaron sont très différents dans les deux cas. Mais la quantité la plus intéressante à mesurer semble être le temps de relaxation du petit polaron, accessible par exemple dans des expériences de capture par des défauts. Ce temps, nous l'avons calculé, est de l'ordre de $\hbar \sqrt{\epsilon_0 kT} / \sigma^2$; il doit être beaucoup plus long que dans la limite adiabatique où c'est le temps de relaxation du réseau (τ_c) qui contrôle la relaxation ! Des mesures récentes⁽¹⁶³⁾ semblent d'ailleurs s'accorder avec des temps de piégeage extrêmement longs, signe que c'est bien la charge qui pilote la relaxation.

Une autre possibilité consiste à s'intéresser non pas aux effets irréversibles (relaxation, diffusion) naissant du couplage non-linéaire avec le bain thermique, mais plutôt aux manifestations intrinsèques de la non-linéarité, présents dans le système conservatif et qui pourraient subsister, en tant qu'oscillations de basses fréquences, mais sous-amortis, dans le système ouvert. Une conséquence expérimentale en serait une absorption basse fréquence dont la largeur mesurerait le coefficient de relaxation Γ .

Comme ultime conclusion, nous dirons que ce modèle non-linéaire a permis, pensons-nous, de démontrer que la physique du solide recèle sans doute beaucoup de problèmes non résolus, où des non-linéarités interviennent fondamentalement, et que seule une étude dynamique permet d'aborder avec réalisme. De par les constantes de temps très longues dues à l'auto-piégeage, l'effet polaron, nous l'avons vu, relève plutôt des problèmes de la physique statistique hors d'équilibre, tel celui de la métastabilité due au désordre. Nous espérons que ce modèle puisse ainsi servir de banc d'essai, dans le sens où il a permis de développer des idées intuitives sur la non-linéarité et les

effets coopératifs. Peut-être est-il possible de transférer une partie de cette phénoménologie à des problèmes plus complexes tels que le transport par ondes de densité de charge, ou encore aux verres dans lesquels la dynamique et la cinétique jouent un rôle prépondérant.



APPENDICES ET COMPLEMENTS

o^o
o o

APPENDICE A-1

CALCUL DE LA RELAXATION D'UNE MOLECULE SOUS L'EFFET
D'UN ELECTRON EXCEDENTAIRE

Considérons le cristal moléculaire à 3 dimensions décrit par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} (a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}} + \frac{1}{2}) - \sum_{\vec{m}, \vec{q}} \Lambda_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{m}}} n_{\vec{m}} (a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^+), \quad \Lambda_{\vec{q}} = \lambda \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}} N} \right)^{1/2} \quad (\text{A-1.1})$$

où $n_{\vec{m}}$ est le nombre d'occupation du site \vec{m} . Supposons que l'on place un électron à l'instant $t = 0$ sur la molécule $\vec{m} = 0$:

$$t < 0, n_{\vec{m}} = 0; \quad t > 0, n_{\vec{m}} = \delta_{\vec{m}, 0} \quad (\text{A-1.2})$$

Raisonnons à $T = 0$. A l'instant $t = 0$, le système est dans l'état vide de phonons :

$$|\phi(0)\rangle = \prod_{\vec{q}} |0\rangle_{\vec{q}} \quad (\text{A-1.3})$$

L'évolution de la valeur moyenne de $a_{\vec{q}}$ est décrite par :

$$\langle \phi(t) | a_{\vec{q}} | \phi(t) \rangle = \langle \phi(0) | a_{\vec{q}}(t) | \phi(0) \rangle \quad (\text{A-1.4})$$

où :

$$a_{\vec{q}}(t) = e^{iHt/\hbar} a_{\vec{q}} e^{-iHt/\hbar}, \quad \dot{a}_{\vec{q}}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, a_{\vec{q}}] \quad (\text{A-1.5})$$

On vérifie aisément en calculant le commutateur $[H, a_{\vec{q}}]$ que :

$$a_{\vec{q}}(t) = a_{\vec{q}} e^{-i\omega_{\vec{q}} t} - \frac{\Lambda_{-\vec{q}}}{\hbar\omega_{\vec{q}}} (e^{-i\omega_{\vec{q}} t} - 1) \quad (\text{A-1.6})$$

de même :

$$a_{\vec{q}}^+(t) = a_{\vec{q}}^+ e^{i\omega_{\vec{q}} t} - \frac{\Lambda_{\vec{q}}}{\hbar\omega_{\vec{q}}} (e^{i\omega_{\vec{q}} t} - 1) \quad (\text{A-1.7})$$

Compte-tenu de ce que $\langle \phi(0) | a_{\vec{q}} | \phi(0) \rangle = \langle \phi(0) | a_{\vec{q}}^+ | \phi(0) \rangle = 0$, on obtient la valeur moyenne de la déformation locale sur la molécule \vec{n} :

$$X_{\vec{n}} = \sum_{\vec{q}} \frac{\Lambda_{\vec{q}}}{\lambda} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}}} (a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^+) \quad (\text{A-1.8})$$

soit :

$$\langle X_{\vec{n}} \rangle(t) = N^{-1} \sum_{\vec{q}} \frac{\lambda}{M \omega_{\vec{q}}^2} (1 - \cos \omega_{\vec{q}} t) \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}} \quad (\text{A-1.9})$$

A la limite N infini (A-1.9) devient :

$$\langle X_{\vec{n}} \rangle = \frac{V}{(2\pi N)^3} \int d^3 \vec{q} \frac{\lambda}{M \omega_{\vec{q}}^2} (1 - \cos \omega_{\vec{q}} t) \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}} \quad (\text{A-1.10})$$

Pour t tendant vers l'infini, $\langle X_{\vec{n}} \rangle(t)$ tend vers :

$$\langle X_{\vec{n}} \rangle(\infty) = \frac{V}{(2\pi N)^3} \int d^3 \vec{q} \frac{\lambda}{M \omega_{\vec{q}}^2} \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{n}} \quad (\text{A-1.11})$$

Pour $\vec{n} = \vec{0}$, on retrouve la polarisation de la molécule portant l'électron. Cependant, du fait du couplage entre molécules, la déformation induite par l'électron est étalée. A une dimension par exemple, et avec la loi de dispersion des phonons optiques :

$$\omega_{\vec{q}}^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2 \cos q a \quad (\text{A-1.12})$$

et posant $u = \omega_1^2 / \omega_0^2$ (quantité inférieure à un) :

$$\langle X_{\vec{n}} \rangle(\infty) = \frac{\lambda}{M \omega_0^2} \frac{1}{\sqrt{1-u^2}} \left(\frac{\sqrt{1-u^2} - 1}{u} \right)^n \quad (\text{A-1.13})$$

Pour u petit ($\omega_1 \ll \omega_0$) et à une dimension, $\langle X_{\vec{n}} \rangle(\infty)$ varie en u^n .

Le régime transitoire est donné par (A-1.10). Du fait de la dispersion, $\langle X_{\vec{n}} \rangle$ tend vers $\langle X_{\vec{n}} \rangle(\infty)$ sur un temps de l'ordre de $\tau_c = \omega_b^{-1}$ où ω_b est la largeur du spectre ($\omega_{\vec{q}}$) : si $\omega_1 \ll \omega_0$,

$$\omega_b \approx \frac{\omega_1^2}{\omega_0} \quad (\text{A-1.14})$$

La figure 52 montre comment relaxe la polarisation de la molécule $n = 0$, portant l'électron. La fonction de relaxation est tout à fait similaire à la fonction $K_1(t)$ (équation (5-14)) qui décrit la relation de $X_1 - X_2$ pour deux sites

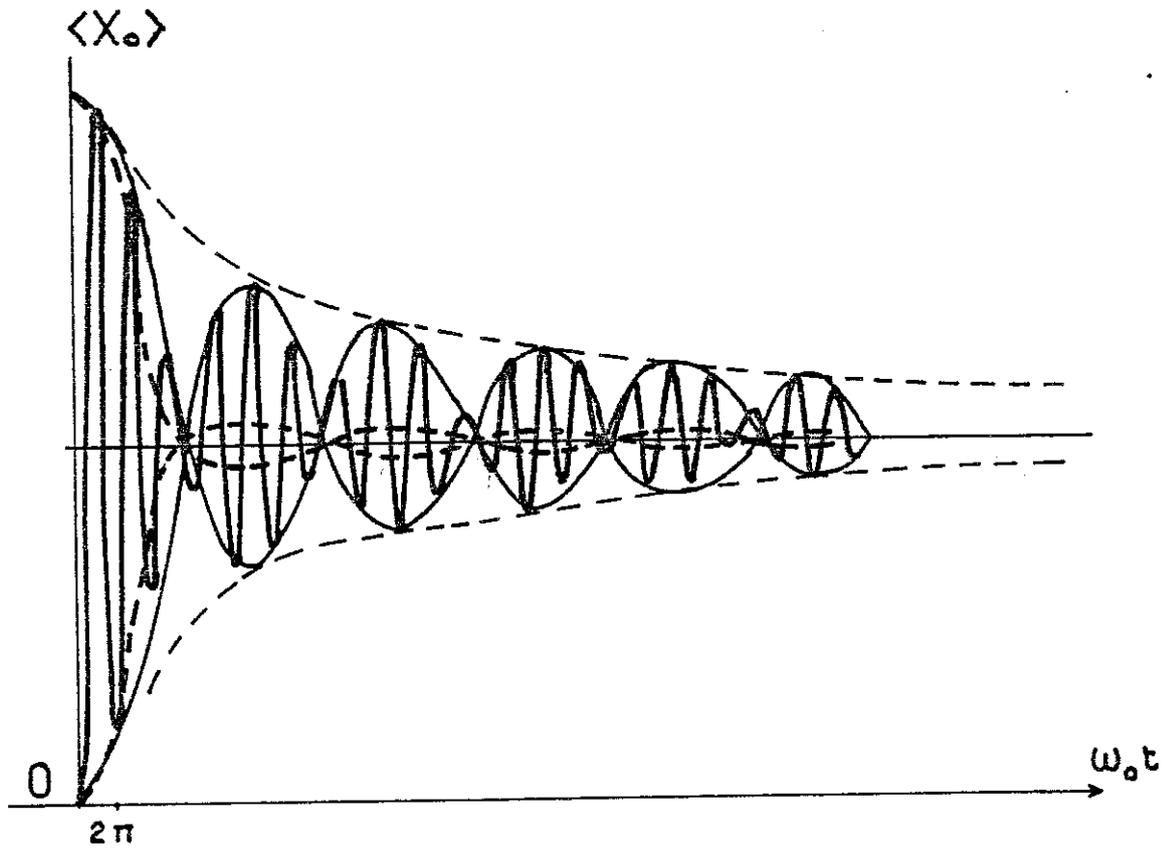


Figure 52

Relaxation de la polarisation d'une molécule occupée à l'instant $t = 0$ par un électron. La courbe en pointillés épais désigne le cas tridimensionnel, la courbe continue le cas unidimensionnel.

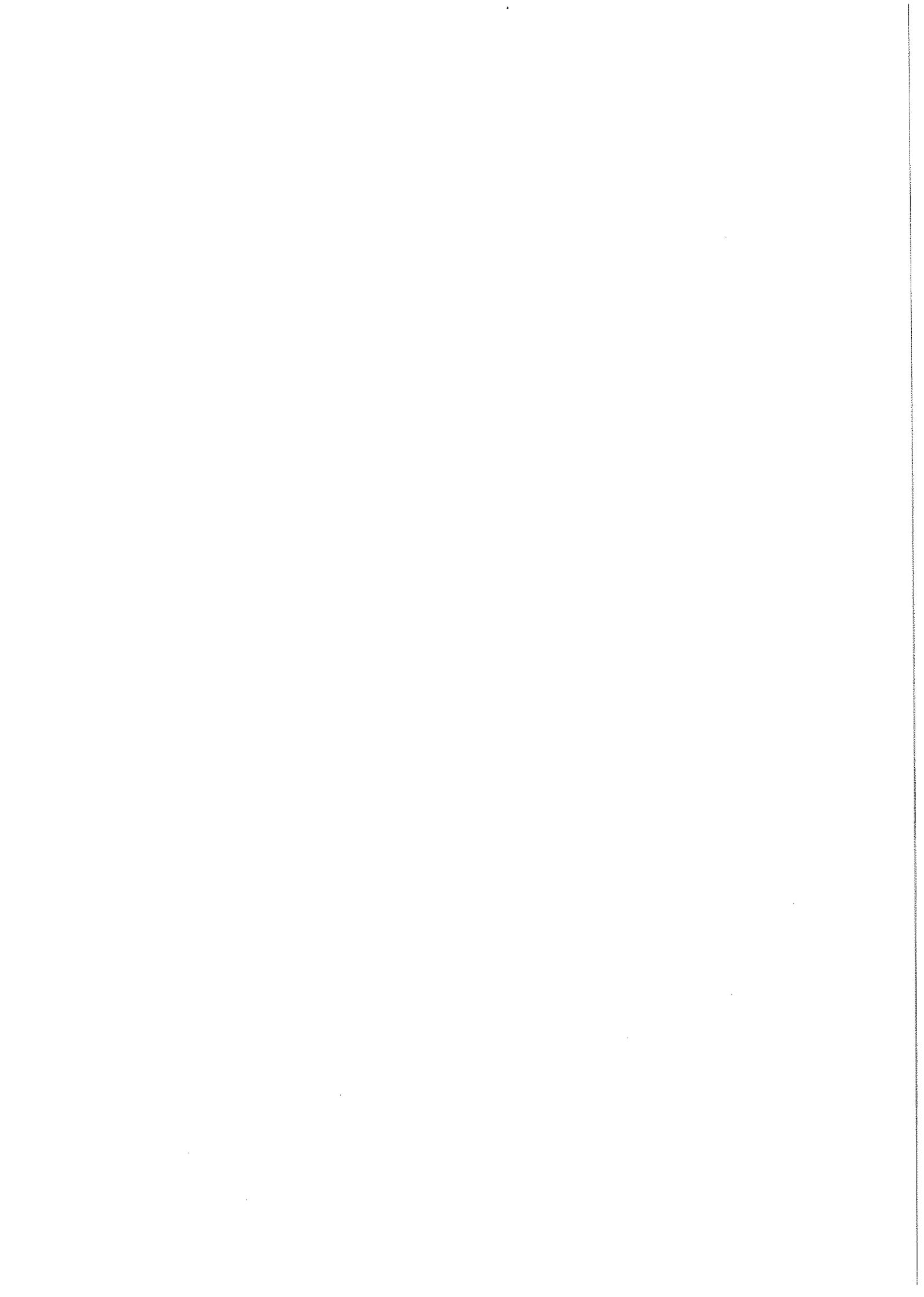
voisins du même réseau. A une dimension et si $\omega_b \ll \omega_o$, la relation de dispersion $\omega \approx \omega_o + \frac{\omega_b}{2} \cos q$ a permet de calculer, à l'ordre le plus bas en ω_b :

$$\langle X_n \rangle(\infty) - \langle X_n \rangle(t) = \frac{\lambda}{M \omega_o^2} \cos(\omega_o t) J_0 \left(\frac{\omega_b t}{2} \right) \quad (\text{A-1.15})$$

où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre zéro. La relaxation se compose donc d'oscillations rapides à la fréquences ω_o , avec une enveloppe oscillant comme la fonction de Bessel J_0 . Aux grands temps, $J_0(\omega_b t/2) \approx (4/\pi \omega_b t)^{1/2} \cos(\omega_b t/2 - \pi/4)$ et la relaxation s'effectue donc en $(t/\tau_c)^{-1/2}$ plutôt qu'en $\exp(-t/\tau_c)$. A trois dimensions, la relaxation est par contre beaucoup plus rapide et se rapproche d'une exponentielle.

APPENDICE A-2

POLARISATION DYNAMIQUE DUE A L'ITINERANCE



Le temps moyen T_e que passe un électron sur un site donné dépend, on le sait d'une manière auto-cohérente du rapport ϵ_b/σ qui mesure la force du couplage (phénomène d'auto-piégeage). On peut cependant discuter deux situations radicalement opposées, suivant que T_e est plus grand ou plus petit que le temps de relaxation τ_c du réseau.

Si $T_e \gg \tau_c$, la polarisation a le temps de relaxer après chaque saut et l'électron l'emmène avec lui dans son mouvement, devenant ainsi un petit polaron, de durée de vie T_e sur chaque site.

Au contraire, en couplage faible ($\sigma \gg \epsilon_b$), il n'y a pas d'auto-piégeage et $T_e \approx \hbar/\sigma$. Si $T_e < \omega_0^{-1}$, on voit (Fig. 53) que l'effet de l'électron est très loin d'une polarisation statique, mais s'exprime plutôt en une impulsion donnée à la molécule hôte en direction du rétrécissement de celle-ci, avant que l'électron ne la quitte pour sauter sur une autre. Il faut donc, lorsque $T_e < \tau_c$, ajouter au transfert de polarisation statique un transfert d'impulsion qui est un effet dynamique, et que le modèle de distorsion effective néglige totalement. Cet effet est d'autant plus important que σ/ϵ_b est plus grand.

Afin de mieux cerner la différence entre les deux limites, comparons les transformations canoniques effectuées d'une part dans le problème du petit polaron et d'autre part dans le traitement B.C.S. de la supraconductivité. Ces transformations 'habillent' l'électron de la polarisation qu'il imprime au réseau.

Considérons l'Hamiltonien :

$$H = \sum_q \hbar\omega_q a_q^+ a_q - \sum_{k,q,s} \Lambda_q c_{k+q,s}^+ c_{k,s} (a_q + a_{-q}^+) + \sum_{k,s} \sigma_k c_{ks}^+ c_{ks} \quad (\text{A-2.1})$$

(voir aussi les autres formes des différents termes, (2.4) à (2.14), ou bien (2.64)). La transformation d'oscillateur déplacé utilisée pour le petit polaron s'écrit $U = e^{iL}$ avec (transformant légèrement (2-66)) :

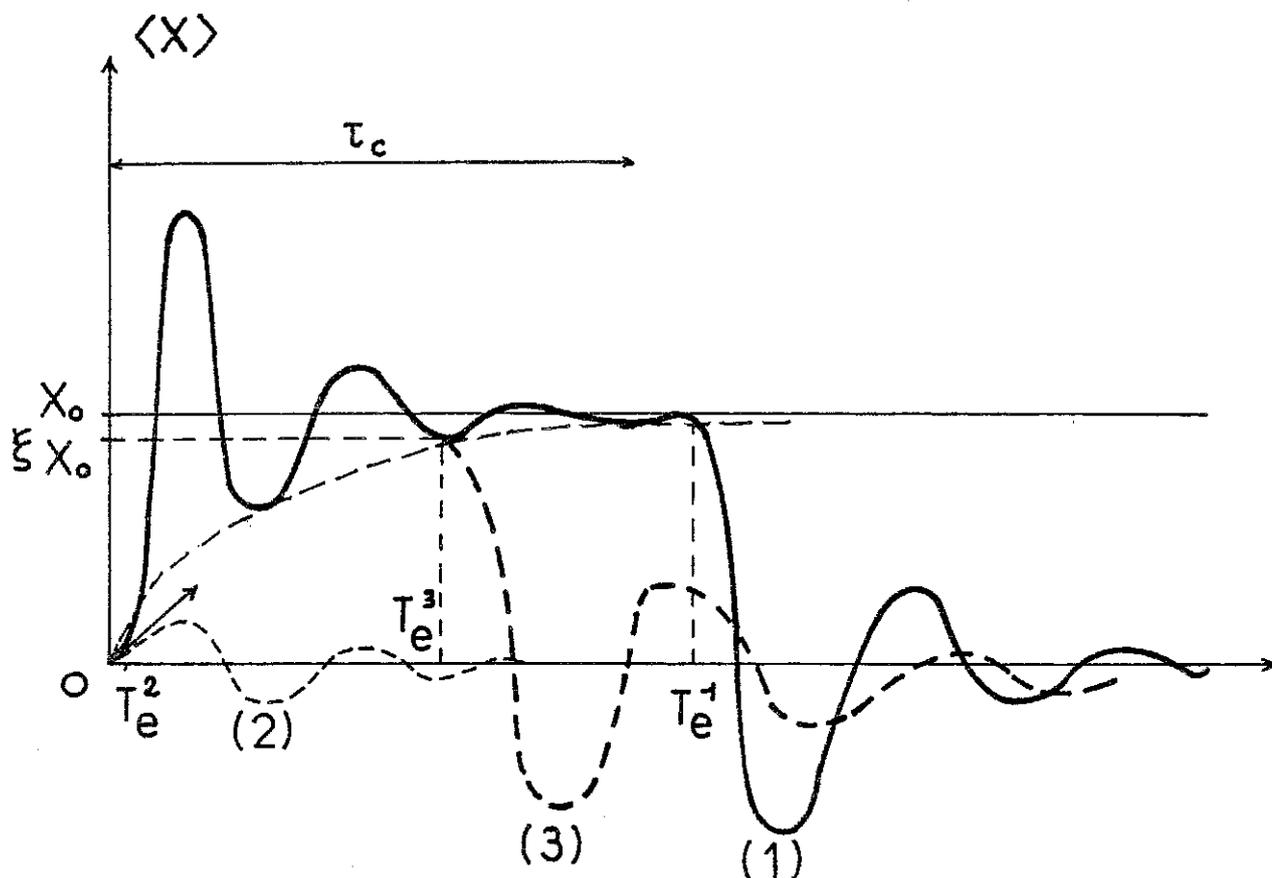


Figure 53

Relaxation d'une molécule occupée par un électron à $t = 0$, quittée à $t = T_e^i$ ($i = 1, 2, 3$).

- 1) $T_e^1 > \tau_c$: la polarisation a eu le temps de s'établir
- 2) $T_e^2 \ll \tau_c$: l'effet de l'électron sur la molécule résulte en une impulsion initiale, qui relaxe sur τ_c : pas de polarisation statique : $\langle X \rangle$ oscille autour de zéro
- 3) $T_e^3 < \tau_c$: la polarisation peut être considérée comme réduite d'un facteur ξ : modèle de distorsion effective.

$$L = \frac{-1}{\hbar} \sum_{ils} n_{is} P_1 x_{il} \quad (\text{A-2.2})$$

où P_1 est l'impulsion de la molécule 1 et $n_{is} = c_{is}^+ c_{is}$ la densité de charge au site i (spin s) ; x_{il} mesure la polarisation que celle-ci induit au site 1 :

$$x_{il} = N^{-1} \sum \frac{\lambda}{M \omega_q} e^{-iq(R_i - R_1)} \quad (\text{A-2.3})$$

Examinons maintenant la transformation unitaire utilisée pour la supraconductivité (voir par exemple Kittel⁽¹⁴⁶⁾). Elle est adaptée au couplage faible et découple exactement (au second ordre en λ) les électrons des phonons. Elle s'écrit $U' = e^{iL'}$ avec :

$$iL' = \sum_{kqs} \frac{\lambda_{-q}}{\sigma_k - \sigma_{k+q} - \hbar\omega_q} c_{k+q,s}^+ c_{ks} a_{-q}^+ - h.c \quad (\text{A-2.4})$$

Afin de comparer les deux transformations, écrivons L' dans l'espace réel :

$$L' = \frac{1}{\hbar} \sum_{ijls} c_{is}^+ c_{js} (x_{ijl} P_1 + p_{ijl} X_1) \quad (\text{A-2.5})$$

X_1 est la coordonnée de l'oscillateur 1, x_{ijl} est la polarisation statique imprimée à celui-ci par le transfert électronique $j \rightarrow i$. X_1 et P_1 étant conjugués, le second terme s'interprète de manière duale : p_{ijl} est l'impulsion donnée à 1 par le même transfert. x_{ijl} et p_{ijl} sont donnés par :

$$x_{ijl} = x'_{ijl} + x'_{jil}^*, \quad p_{ijl} = p'_{ijl} + p'_{jil}^* \quad (\text{A-2.6})$$

où :

$$x'_{ijl} = -N^{-2} \sum_{kq} \frac{\lambda}{2M\omega_q} \frac{\hbar\omega_q}{\sigma_k - \sigma_{k+q} - \hbar\omega_q} e^{ik(R_i - R_j)} e^{iq(R_i - R_1)} \quad (\text{A-2.7})$$

$$p'_{ijl} = N^{-2} \sum_{kq} \frac{\hbar}{i} \frac{\lambda}{2M\omega_q} \frac{\hbar\omega_q}{\sigma_k - \sigma_{k+q} - \hbar\omega_q} e^{ik(R_i - R_j)} e^{iq(R_i - R_1)} \quad (\text{A-2.8})$$

et où le signe * indique le complexe conjugué.

Si $\sigma = 0$, on vérifie que $p_{ijl} = 0$ et que $x_{ijl} = \delta_{ij} x_{il}$, où x_{il} est donné par (A-2.3). Les deux transformations s'identifient donc dans cette limite. On observe par ailleurs que x_{ijl} est pair et p_{ijl} impair dans la trans-

formation $\sigma \rightarrow -\sigma$, (ce qui veut dire que le signe du transfert d'impulsion dépend du sens du transfert électronique). En conséquence, dans un développement en puissance de $\sigma/\hbar\omega_q$, les termes pairs seront purement distortifs (du type xP) et les termes impairs purement impulsifs (du type pX). Par exemple, à l'ordre 1 en $\sigma/\hbar\omega_q$, on obtient :

$$L' = L + \frac{1}{\hbar} \sum_{ijls} c_{is}^+ c_{js} p_{ijl}^{(1)} X_l \quad (\text{A-2.9})$$

avec :

$$p_{ijl}^{(1)} = N^{-1} (\delta_{j,i-1} + \delta_{j,i+1}) \sum_q \frac{\lambda}{i\omega_q} \frac{\sigma}{\hbar\omega_q} [\cos q(R_1 - R_i) - \cos q(R_1 - R_j)] \quad (\text{A-2.10})$$

Seuls les transferts entre sites voisins sont efficaces. Les opérateurs apparaissant dans L' sont n_{is} et $c_{is}^+ c_{i+1,s}$. En conséquence, l'état 'habillé', soit $e^{iL} c_{is}^+ |0\rangle$ est étalé sur les sites voisins à l'ordre $\sigma/\hbar\omega_D$. Ce résultat a été obtenu dans le traitement variationnel par Gosar, mais sur la base d'un schéma statique, qui revient à réduire la distorsion x_{ijl} au premier ordre en σ . Le résultat (A-2.10) montre au contraire qu'elle n'est modifiée qu'au second ordre et que l'effet au premier ordre est un transfert d'impulsion, qui se matérialise par les oscillations représentées sur la figure 53.

On peut pousser plus loin la discussion et dériver un Hamiltonien effectif à partir de la transformation (A-2.9). On obtient alors, en plus de l'interaction attractive en $(-n_{i\uparrow} n_{i\downarrow})$ entre deux petits polarons, une corrélation dynamique qui lie entre eux les sauts de deux électrons, par l'intermédiaire d'un transfert d'impulsion qui 'aide' le second électron à sauter. On distingue ici près de la limite $\sigma = 0$ les effets d'une adiabaticité partielle, effets réminiscents du mécanisme de la supraconductivité où l'interaction entre électrons d'une paire de Cooper s'effectue essentiellement par transferts d'impulsion (voir Weisskopf⁽⁷³⁾).

APPENDICE A-3

LIMITE ADIABATIQUE DU MODELE A DEUX SITES

Dans la limite adiabatique, c'est le mode X qui est la variable lente. Le spin \vec{S} est donc soumis à un champ magnétique effectif (voir l'équ. (4-3)) lentement variable. A la limite, le spin précesse autour de $\vec{\mathcal{H}}$ en suivant celui-ci dans son mouvement. Afin d'examiner ce cas particulier, il est utile d'effectuer une rotation autour de l'axe Oy de manière à se placer dans le repère tournant avec $\vec{\mathcal{H}}$ (exactement comme en résonance magnétique), le nouvel axe Ox' étant confondu avec $\vec{\mathcal{H}}$ (Fig. 54). L'angle de la rotation est défini par :

$$\cos \theta = \frac{\lambda X/2}{\sqrt{(\lambda X/2)^2 + \sigma^2}} ; \sin \theta = \frac{-\sigma}{\sqrt{(\lambda X/2)^2 + \sigma^2}} \quad (\text{A-3.1})$$

et les nouvelles composantes du spin par :

$$\begin{aligned} S'_x &= \cos \theta S_x + \sin \theta S_z \\ S'_y &= S_y \\ S'_z &= -\sin \theta S_x + \cos \theta S_z \end{aligned} \quad (\text{A-3.2})$$

On vérifie alors que les équations du mouvement de S'_x , S'_y , S'_z sont données par :

$$\begin{aligned} \dot{S}'_x &= -\dot{\theta} S'_z \\ \dot{S}'_y &= 2 \sqrt{(\lambda X/2)^2 + \sigma^2} S'_z \\ \dot{S}'_z &= \dot{\theta} S'_x - 2 \sqrt{(\lambda X/2)^2 + \sigma^2} S'_y \end{aligned} \quad (\text{A-3.3})$$

Dans le nouveau repère, le spin voit un champ de composante sur Ox' égale à $|\vec{\mathcal{H}}|$ et de composante sur Oy égale à $\dot{\theta}$. Cette dernière composante est le champ d'entraînement. Elle est nulle si $\omega = 0$ (adiabaticité totale) et contribue sinon à lever le vecteur spin en direction de l'axe Oz', comme en résonance magnétique, donc à diminuer la composante adiabatique $S'_x = \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{H}} / |\vec{\mathcal{H}}|$. On peut redérivée le critère d'adiabaticité (2-56) en requérant $|\dot{\theta}| \ll |\vec{\mathcal{H}}|$. On calcule :

$$\dot{\theta} = \frac{\lambda \dot{X}}{2} \frac{\sigma}{(\lambda X/2)^2 + \sigma^2} \quad (\text{A-3.4})$$

$\dot{\theta}$ est donc maximal lorsque $X = 0$ (c'est à la coïncidence où les deux molécules ont la même élongation que les effets adiabatiques sont les plus sensibles, voir II.2.2 et II.3.2). Si l'on prend pour \dot{X} la valeur $\sqrt{\hbar\omega/2\mu}$ correspondant aux oscillations de point zéro, on trouve le critère :

$$\sigma^2 \gg \hbar\omega \sqrt{\frac{\epsilon_b \hbar\omega}{2}} \quad (\text{A-3.5})$$

qui s'identifie (à un facteur $\sqrt{2}$ près) à (2-56).

Lorsque $\dot{\theta}$ est petit, la variable S'_X est une variable lente. L'Hamiltonien du système, donné par (4-1) s'écrit alors :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \sqrt{\left(\frac{\lambda X}{2}\right)^2 + \sigma^2} S'_X \quad (\text{A-3.6})$$

On peut donc considérer le mouvement du mode X comme s'effectuant dans un potentiel $V(X, S'_X)$:

$$V(X, S'_X) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - \sqrt{\left(\frac{\lambda X}{2}\right)^2 + \sigma^2} S'_X \quad (\text{A-3.7})$$

semblable aux potentiels adiabatiques $V_{\pm}(X)$ donnés par (2-50) et lentement modulé par la variable S'_X . Ce mouvement est représenté sur la figure 55. Le potentiel bifurque quand $S'_X = 0$.

On retrouve donc dans cette limite où c'est le mode qui asservit l'électron l'image d'un potentiel bistable lentement modulé par une variable lente. Toute l'étude dynamique pourrait être reprise en partant de cette limite adiabatique (également en variables action-angle).

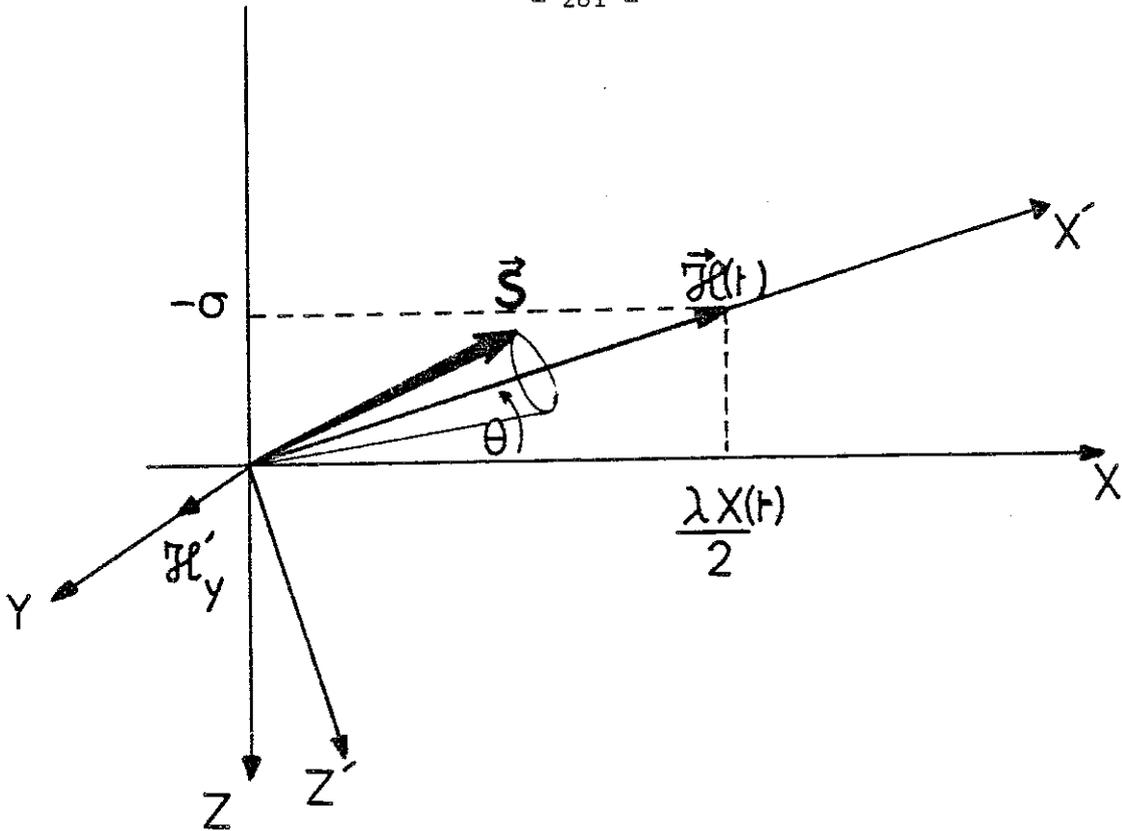


Figure 54

Changement de repère associé au champ instantané $\vec{H}(t) = (\lambda X(t)/2, 0, -\sigma)$.
 Il apparaît un champ d'entraînement $\mathcal{H}'_y = \dot{\theta}$

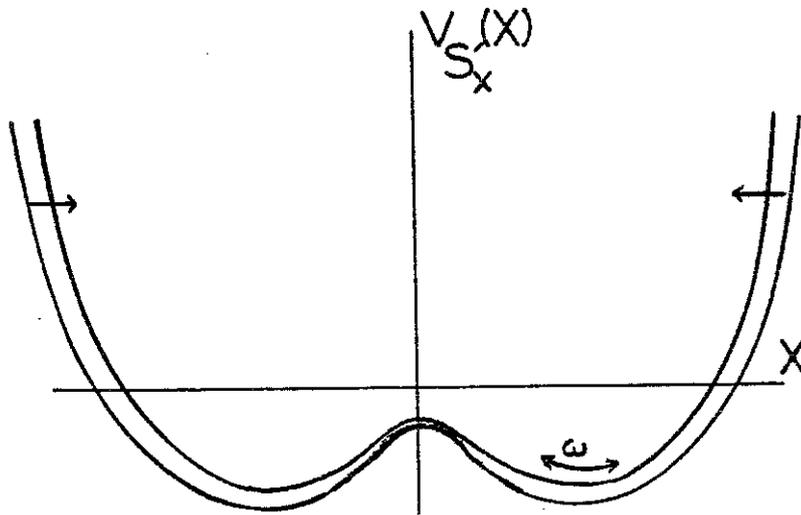


Figure 55

Ecart au cas adiabatique : modèle de potentiel 'quasi-adiabatique'.

$V_{S'_x}(X) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 X^2 - S'_x \sqrt{(\frac{\lambda X}{2})^2 + \sigma^2}$ où $S'_x = \frac{\vec{S} \cdot \vec{H}(t)}{|\vec{H}|}$ est la
 composante adiabatique et varie lentement avec le temps (comparer
 avec la Fig. 37). Le potentiel se déforme avec S'_x .

APPENDICE A-4

CORRECTIONS APORTEES A L'ORDRE 4 EN $\left(\frac{\sigma}{\epsilon_b}\right)$
A L'EQUATION DE DIFFUSION

Ces corrections sont de trois types : développement de $\sin\theta_0$ dans (5-44), corrections non markoffiennes au traitement du terme retardé et corrections apportées au schéma de phase aléatoire. Nous donnerons simplement les résultats, notant $\frac{\sigma}{\varepsilon_b} = \varepsilon$ et $\frac{2k\Gamma}{\varepsilon_b} = \gamma$, sachant qu'il faut pour développer l'équation de Fokker-Planck à l'ordre 4 garder l'ordre 4 dans les forces systématiques et l'ordre 2 dans les termes de bruits.

a) Développements de $\sin\theta_0$

Ce développement, effectué de manière cohérente, est basé sur (5-39), (5-40) et (5-38a) qui permet de passer de θ à θ' ; on obtient :

$$S_x = S'_x \left(1 + \varepsilon \frac{\text{tg}\theta'}{\cos\theta'} \sin\phi' \right) \quad (\text{A-4.1})$$

$$\cos\theta_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2}{S'^2_x} + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \quad (\text{A-4.2})$$

$$\sin\theta_0 = -\frac{\varepsilon}{S'_x} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{A-4.3})$$

d'où le développement de $\sin\theta_0$ à l'ordre 3 :

$$\sin\theta_0 \approx -\frac{\varepsilon}{\cos\theta'} \left(1 - \varepsilon \frac{\text{tg}\theta'}{\cos\theta'} \sin\phi' + 2\varepsilon^2 \frac{\text{tg}^2\theta'}{\cos^2\theta'} \sin^2\phi' \right) \quad (\text{A-4.4})$$

b) Correction non markoffienne

Elle consiste à développer $\sin\theta'(t-\tau)$ dans (5-44) :

$$\sin\theta'(t-\tau) \approx \sin\theta'(t) - \tau \dot{\theta}'(t) \cos\theta'(t) \quad (\text{A-4.5})$$

et d'utiliser pour $\dot{\theta}'$ le premier terme de (5-53) -le second contribuant en fin de compte à un bruit en ε^3 , donc négligeable. L'effet résulte en un facteur $\left(1 + \frac{\sigma^2}{D^2} \right)$ multipliant le terme de friction de (5-44).

c) Corrections à la phase aléatoire

Des termes de friction et d'entraînement dans (5-45) on vérifie qu'ils contribuent, soit à un ordre trop élevé, soit pas du tout si l'on observe que, puisque $\int_0^{\infty} K_1(\tau) d\tau = 0$, un bruit simplement proportionnel à $x'(t)$ ne donne pas de diffusion aux temps longs. On a alors à résoudre l'équation de Langevin :

$$\ddot{\phi}' = -\Omega(\theta') - 2\varepsilon_b x' \cos\theta_0 b(\phi') \quad (\text{A-4.6})$$

avec : $b(\phi') = 1 + \frac{\text{tg}\theta_0}{\text{tg}\theta'} \sin\phi'$ (A-4.7)

La solution d'une telle équation passe par l'équation de Fokker-Planck (voir le complément C-1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\phi'|\theta') = -\frac{\partial}{\partial \phi'} [-\Omega(\theta') + \frac{1}{2} b(\phi')b'(\phi')] P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \phi'^2} b^2(\phi') P \quad (\text{A-4.8})$$

Sa solution ne présente qu'un problème, celui des conditions aux limites : la solution stationnaire $P_s(\phi'|\theta')$ doit être périodique. On doit alors calculer P_s en prenant comme constante d'intégration le courant et calculer la valeur de celui-ci afin que P_s soit effectivement périodique (voir Risken⁽¹⁴²⁾ p. 288).

A l'ordre un en ε , on obtient ($D = 2\sqrt{\varepsilon_b kT}$) :

$$P_s(\phi') = 1 + \frac{D^2}{\Omega_0^2 + D^2} \frac{\varepsilon}{\text{tg}\theta'} (\sin\phi' - \frac{\Omega_0}{D} \cos\phi') \quad (\text{A-4.9})$$

d'où les valeurs moyennes de $S'_y = \sin\theta' \cos\phi'$ et $S'_z = \sin\theta' \sin\phi'$:

$$\begin{aligned} \overline{S'_y} &= -\varepsilon \frac{\Omega_0}{2D} \frac{D^2}{\Omega_0^2 + D^2} \cos\theta' \\ \overline{S'_z} &= \frac{\varepsilon}{2} \frac{D^2}{\Omega_0^2 + D^2} \cos\theta' \end{aligned} \quad (\text{A-4.10})$$

d) Equation de Langevin et distribution de probabilité

Rassemblant toutes les corrections, l'équation de Langevin s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{\theta}' = & - \frac{\sigma^2 \sqrt{\pi}}{D} \operatorname{tg} \theta' \left[1 + \frac{\sigma^2}{D^2} + \varepsilon^2 \frac{\operatorname{tg}^2 \theta'}{\cos^2 \theta'} - \varepsilon^2 \frac{kT}{\varepsilon_b} \frac{1}{2 \cos \theta'} \right] \\ & - \varepsilon \frac{\xi_0(t)}{\cos \theta'} + \varepsilon^2 \frac{\operatorname{tg} \theta'}{2 \cos^2 \theta'} \xi_1(t) + \varepsilon^2 \frac{\operatorname{tg} \theta'}{\cos \theta'} \xi_2(t) \end{aligned} \quad (\text{A-4.11})$$

où les bruits ξ_0 , ξ_1 , ξ_2 sont définis et caractérisés par :

$$\xi_0 = 2\varepsilon_b x' \cos \phi' \quad ; \quad \overline{\xi_0(t) \xi_0(t+\tau)} = \sqrt{\pi} D \delta(\tau) \quad (\text{A-4.12})$$

$$\xi_1 = 2\varepsilon_b x' \sin 2\phi' \quad ; \quad \overline{\xi_1(t) \xi_1(t+\tau)} = \frac{\sqrt{\pi} D}{4} \delta(\tau) \quad (\text{A-4.13})$$

$$\xi_2 = \varepsilon_b \sin 2\phi' \quad ; \quad \overline{\xi_2(t) \xi_2(t+\tau)} = \frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{\varepsilon_b^2}{D} \delta(\tau) \quad (\text{A-4.14})$$

Le bruit $\xi_2(t)$ provient du champ d'entraînement, c'est lui qui va donner la correction dominante à la solution.

Utilisant la variable $s' = \sin \theta'$ et développant en puissances de s' , on obtient finalement la distribution d'équilibre (remplaçant (5-58)) :

$$P_s(s') = N \left(1 - \frac{\sigma^2}{16D^2} s'^2 + \frac{\sigma^2}{32D^2} \frac{s'^4}{\gamma} \right) \exp \left[- \frac{\varepsilon_b}{4kT} \left(1 + \frac{\sigma^2}{D^2} \right) s'^2 \right] \quad (\text{A-4.15})$$

La nécessité de développer à l'ordre 4 en s' provient de ce que $s'^2 \approx \gamma$ et du facteur $\frac{\varepsilon_b}{4kT} = \frac{1}{2\gamma}$ dans l'argument de l'exponentielle que l'on développe.

Le résultat concernant $\overline{s'^2}$ est le suivant :

$$\overline{s'^2} = \gamma \left(1 + \frac{\varepsilon_b^2}{8} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^2 \gamma^2) \quad (\text{A-4.16})$$

COMPLEMENT C-1

EQUATIONS DE LANGEVIN ET BRUIT MULTIPLICATIF

Nous donnons ici quelques éléments relatifs à ce que l'on appelle bruit multiplicatif, et qui donne lieu à la classe d'équations dites "équations différentielles stochastiques".

1 . Origine d'un bruit multiplicatif

On appelle équation différentielle stochastique une équation du type :

$$\dot{x} = a(x) + b(x) R(t) \quad \overline{R(t) R(t')} = G \delta(t-t') \quad (C-1.1)$$

où $R(t)$ est un terme de bruit, qui multiplie donc une fonction de x .

Ce type de bruit intervient le plus souvent quand on réduit par élimination le nombre de degrés de liberté d'un système donné soumis à un bruit "ordinaire" (additif). Par exemple, $R(t) = \dot{y}(t)$ peut être déterminé par :

$$\dot{y} = -\gamma y + \sqrt{2\gamma Q} \xi(t) \quad (C-1.2)$$

La solution de cette équation étant un bruit corrélé sur $\tau_c \sim \gamma^{-1}$, on voit que le bruit $R(t)$ dans (C-1.1) n'est blanc qu'à la limite $\gamma \rightarrow \infty$.

Dans le cas général, l'élimination adiabatique (voir Haken⁽¹³⁹⁾) est plus compliquée mais aboutit invariablement à un bruit multiplicatif. Par exemple, dans notre modèle de spin couplé au mode X , l'élimination de X donne lieu à une fluctuation de la fréquence de précession du spin.

Le bruit multiplicatif résultant en général de la réduction d'un système physique, possède en général un temps de corrélation fini, qui n'est autre que le temps de relaxation des variables rapides. La modélisation par un bruit blanc est une approximation et nécessite d'ailleurs beaucoup de précautions en ce qui concerne l'interprétation du second terme de (C-1.1).

2 . Interprétation de Itô et Stratonovich

On montre (voir Gardiner⁽¹³⁸⁾) que l'équation (C-1.1) résulte en fait d'une écriture abusive, et que c'est l'équation suivante qui a un sens :

$$dx = a(x(t)) + b(x(t)) dR(t) \quad (C-1.3)$$

avec $dR(t) = R(t+dt) - R(t)$.

Le problème se pose de définir le temps auquel on calcule x dans l'équation (C-1.1). Par exemple, dans (C-1.3), x est calculé au temps t auquel est calculée la différentielle de $R(t)$. Comme $x(t)$ ne peut être corrélé à $R(t+dt) - R(t)$ (à cause de la réponse non instantanée de x), il en résulte que dans cette interprétation:

$$\overline{b(x) R(t)} = 0 \quad (C-1.4)$$

Donc, la valeur moyenne $\overline{x(t)}$ satisfait à :

$$\dot{\overline{x}} = \overline{a(x)} \quad (C-1.5)$$

et l'on montre que la distribution $\rho(x,t)$ satisfait l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} [a(x) \rho(x,t)] + \frac{1}{2} G \frac{\partial^2}{\partial x^2} [b^2(x) \rho(x,t)] \quad (C-1.6)$$

L'interprétation précédente est celle de Itô.

Une autre interprétation de (C-1.1) consiste à prendre x au temps $t + dt/2$ dans $b(x(t))$. La corrélation de $b(x)$ et $R(t)$ n'est plus nulle et l'on vérifie que :

$$\overline{b(x) R(t)} = \left(\frac{1}{2} G b(x)b'(x)\right) \quad (C-1.7)$$

ce qui revient à dire que cette corrélation crée une force supplémentaire :

$$\dot{\bar{x}} = \overline{a(x)} + \left(\frac{1}{2} G \overline{b(x)b'(x)}\right) \quad (C-1.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} [a(x) + \frac{1}{2} G b(x) b'(x)] \rho(x,t) + \frac{1}{2} G \frac{\partial^2}{\partial x^2} [b^2(x) \rho(x,t)] \quad (C-1.9)$$

ou encore :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) \rho(x,t) + \frac{1}{2} G \frac{\partial}{\partial x} b(x) \frac{\partial}{\partial x} b(x) \rho(x,t) \quad (C-1.10)$$

Cette dernière interprétation est celle de Stratonovich. On montre que lorsque le bruit multiplicatif trouve son origine dans l'idéalisation d'un processus physique, elle doit être préférée à celle de Itô.

3 . Influence d'un temps de corrélation fini de R(t)

Sancho et al.⁽¹⁴⁷⁾ ont montré comment le terme de force dû au second terme de (C-1.1) est modifié lorsque R(t) a un temps de corrélation fini τ_c . L'équation de diffusion, au premier ordre en τ_c , s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) \rho(x,t) + \frac{1}{2} G \frac{\partial}{\partial x} b(x) \frac{\partial}{\partial x} b_1(x) \rho(x,t) \quad (C-1.11)$$

avec :

$$b_1(x) = b(x) \left[1 + \tau b(x) [a(x)/b(x)]' \right] \quad (C-1.12)$$

τ doit rester petit devant les temps caractéristiques d'évolution de $x(t)$ (approximation de Langevin).

4 . Modèle de Haken - Zwanzig⁽¹⁴⁰⁾, p. 108)

Notre modèle de spin couplé au réseau appartient à la classe générale des modèles de Haken-Zwanzig qui permettent une élimination directe des degrés de liberté du réservoir. Un système S (variables S(t)) est couplé à un réservoir R (variables r(t)). A partir d'une description hamiltonienne par exemple on obtient les équations dynamiques :

$$\dot{S}(t) = K(S(t), t) + A(S(t), t) r(t) \quad (C-1.13)$$

$$\dot{r}(t) = Lr(t) - B(S(t)) \quad (C-1.14)$$

où L est une matrice constante. (C-1.13) se résoud directement (réponse linéaire à la force B)

$$r(t) = \exp(Lt) r(0) - \int_0^t \exp[L(t-\tau)] B(S(\tau)) d\tau \quad (C-1.15)$$

d'où, par intégration partielle, :

$$\begin{aligned} r(t) = & L^{-1} B(S(t)) + \exp(Lt) [r(0) - L^{-1} B(S(0))] \\ & - \int_0^t \exp[L(t-\tau)] L^{-1} C(S(\tau)) \dot{S}(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (C-1.16)$$

avec :

$$C(S(\tau)) = (C_{1k}) = (\partial B_1 / \partial s_k) \quad (C-1.17)$$

Reportant (C-1.16) dans (C-1.13), on obtient l'équation de Langevin généralisée :

$$\begin{aligned} \dot{S}(t) = & K(S(t), t) + A(S(t), t) L^{-1} B(S(t)) \\ & - \int_0^t A(S(t), t) \exp[L(t-\tau)] L^{-1} C(S(\tau)) \dot{S}(\tau) d\tau \\ & + A(S(t), t) \exp(Lt) [r(0) - L^{-1} B(S(0))] \end{aligned} \quad (C-1.18)$$

Il apparaît :

i) une force supplémentaire non retardée, due à la réponse instantanée du réservoir (2e terme),

ii) une force de friction généralisée, proportionnelle à $\dot{S}(\tau)$, $\tau < t$,

iii) supposant que $r(0) - L^{-1} B(S(0))$ est distribué statistiquement, un bruit $R(t) = \exp(Lt) [r(0) - L^{-1} B(S(0))]$ multiplicatif.

COMPLEMENT C-2

MOUVEMENT BROWNIEN D'UN SPIN ET RELAXATION

Les phénomènes de relaxation de systèmes de spin sont des problèmes intéressants, tant à cause de leur importance en physique du solide que par leur traitement par la mécanique statistique. L'obtention des équations de Bloch, et en particulier de la relaxation, à partir de modèles microscopiques a opposé une résistance particulière et n'a été réalisée qu'assez récemment.

On rencontre des problèmes analogues dans la détermination de la forme spectrale d'un atome modélisé par un système à deux niveaux pour simplifier, et couplé à un continuum de modes électromagnétiques.

L'obstacle au traitement statistique vient pour l'essentiel de l'apparition de bruit multiplicatif dans les équations stochastiques. On retrouve le même problème dans les modèles de rotateur rigide (molécule, dipôle) immergé dans un liquide visqueux⁽¹⁴⁹⁾. En effet, les équations de la mécanique classique pour un tel rotateur s'écrivent :

$$\dot{\vec{R}} = \vec{\omega} \times \vec{R} \quad (\text{C-2.1})$$

$$J \dot{\vec{\omega}} = \vec{F}(t) \times \vec{R} \quad (\text{C-2.2})$$

où \vec{R} est la position, $\vec{\omega}$ le vecteur rotation, J le moment cinétique et $\vec{F}(t)$ la force (stochastique).

Pour un moment magnétique placé dans un champ magnétique fluctuant, les équations sont plus simples (\vec{S} est le moment cinétique)

$$\dot{\vec{S}} = \gamma \vec{H}(t) \times \vec{S} \quad (\text{C-2.3})$$

Remarquons que les équations de Heisenberg d'un spin quantique conduisent à la même équation dynamique.

1 . Champ fluctuant unidirectionnel

Intéressons-nous d'abord au cas d'un champ fluctuant $\mathcal{H}'(t)$ de direction fixe (parallèle à Oz). L'équation (C-2.3) montre alors que S_z est constant et que S_x et S_y vérifient :

$$\begin{aligned} \dot{S}_x &= -\gamma \mathcal{H}'(t) S_y \\ \dot{S}_y &= \gamma \mathcal{H}'(t) S_x \end{aligned} \quad (C-2.4)$$

Posant $S_x + iS_y = S_0 e^{i\phi}$, la phase ϕ est telle que :

$$\dot{\phi} = \gamma \mathcal{H}'(t) = \Omega'(t) \quad (C-2.5)$$

Si la fréquence fluctuante $\Omega'(t)$ vérifie

$$\overline{\Omega'(t)} = 0 \quad \overline{\Omega'(t) \Omega'(t')} = 2D \delta(t-t') \quad (C-2.6)$$

alors l'équation (C-2.5) est l'équation classique de la marche aléatoire. La distribution $P(\phi)$ satisfait à l'équation de diffusion

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\phi, t) = -\frac{\partial}{\partial \phi} (\Omega_0 P) + D \frac{\partial^2 P}{\partial \phi^2} \quad (C-2.7)$$

et la probabilité conditionnelle $P(\phi, t | \phi_0, t_0)$ se calcule aisément :

$$P(\phi, t | \phi_0, t_0) = (2\pi Dt)^{-1/2} \exp[-(\phi - \phi_0)^2 / 4Dt] \quad (C-2.8)$$

Au bout d'un temps de l'ordre de $\pi^2/4D$ où les fluctuations de ϕ sont de l'ordre de π , toutes les fonctions périodiques (de période 2π) de ϕ sont brouillées, c'est-à-dire que leur distribution statistique ne dépend plus du temps. On a alors :

$$\overline{\cos \phi} = \overline{\sin \phi} = 0 \quad (C-2.9)$$

On peut le vérifier en calculant la corrélation de $e^{i\phi}$. On trouve :

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} = e^{-D|\tau|} \quad (\text{C-2.10})$$

On obtient donc le résultat suivant : les composantes transverses du spin relaxent sur un temps $1/D$ où D est le coefficient de diffusion, lié au carré de l'amplitude du champ fluctuant.

On obtient le même résultat en présence d'un champ fixe s'ajoutant au champ fluctuant. Remplaçant (C-2.5) par :

$$\dot{\phi} = \Omega_0 + \Omega'(t) \quad (\text{C-2.11})$$

On voit que $\phi_1 = \phi - \Omega_0 t$ vérifie (C-2.5), donc que (C-2.9) est valide, et que :

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} = e^{i\Omega_0 \tau} e^{-D|\tau|} \quad (\text{C-2.12})$$

Les composantes S_x et S_y du spin relaxent donc vers zéro. On peut retrouver ce résultat en remarquant que $Z = e^{i\phi}$ satisfait à l'équation de Langevin multiplicative (voir le Complément C1)

$$\dot{Z} = i(\Omega_0 + \Omega'(t))Z \quad (\text{C-2.13})$$

Hasegawa et Esawa⁽¹⁵⁰⁾ ont montré rigoureusement que dans l'interprétation de Stratonovich (C-2.13) conduit à :

$$\overline{Z(t)} = Z_0(t) \exp(i\Omega_0 t - Dt) \quad (\text{C-2.14})$$

On voit que le caractère multiplicatif du bruit est à l'origine de l'amortissement, par l'intermédiaire d'une corrélation de Z avec $\Omega'(t)$.

Examinons le cas où la fréquence fluctuante $\Omega'(t)$ possède un temps de corrélation fini τ_c . Soit $D(t)$ sa fonction de corrélation :

$$\overline{\Omega'(t)\Omega'(t')} = 2D(t-t') \quad (\text{C-2.15})$$

$\Omega'(t)$ étant supposé gaussien, on vérifie que (C-2.10) est remplacé par :

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} = \exp\left[-\frac{1}{2} \int_0^\tau \int_0^\tau \overline{\Omega'(t_1)\Omega'(t_2)} dt_1 dt_2\right] \quad (C-2.16)$$

soit :

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} = \exp\left[-\int_0^\tau dt_1 \int_{-t_1}^{\tau-t_1} D(\tau) d\tau\right] \quad (C-2.17)$$

Dans le cas d'un bruit du type Ornstein-Uhlenbeck, soit $D(\tau) = (2D/\tau_c) e^{-|\tau|/\tau_c}$, on vérifie que (C-2.10) n'est pas changé. Il en est différemment, en revanche, pour le bruit $\Omega'(t) = 2\varepsilon_b x'(t)$ auquel est soumise la phase ϕ' (Chap. V.3), et vérifiant (5-22). On détermine habituellement le coefficient de diffusion d'un bruit $\xi(t)$ corrélé en calculant :

$$D = \int_0^\infty \overline{\xi(t)\xi(t+\tau)} dt \quad (C-2.18)$$

On vérifie ici que cette quantité est nulle, $\int_0^\infty K_1(\tau) d\tau = 0$. Ceci provient de ce que le spectre du bain thermique est à bande étroite centrée autour de ω_0 (la relation de dispersion s'écrit $\omega_q^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2 \cos qa$, $\omega_1 < \omega_0$), et que la densité spectrale est donc nulle en $\omega = 0$.

Un calcul direct de la fonction de corrélation de $e^{i\phi(\tau)}$ est néanmoins possible. Utilisant (5-14) et (C-2.17) avec $D(\tau) = 4\varepsilon_b kT K_1(\tau)$, on obtient :

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} = \exp\left[-16 kT \sum_q \frac{2|\Lambda'_q|^2}{\omega_q^3} \sin^2 \frac{\omega_q \tau}{2}\right] \quad (C-2.19)$$

Aux grands τ ($\tau \gg \tau_c$), la fonction de corrélation tend vers une constante (Fig.56) :

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} = e^{-\Delta(\tau)}, \quad \Delta(\tau) \rightarrow \Delta_\infty \quad (C-2.20)$$

où $\Delta_\infty = 8 kT \sum_q \frac{2|\Lambda'_q|^2}{\omega_q^3} \approx \frac{8\varepsilon_b kT}{\omega_0^2} \gg 1$. On négligera cette corrélation extrêmement faible. La décroissance aux temps courts est contrôlée par le développement de $\Delta(\tau)$:

$$\overline{e^{i\phi(t+\tau)} e^{-i\phi(t)}} \approx e^{-4\varepsilon_b kT \tau^2} \quad (C-2.21)$$

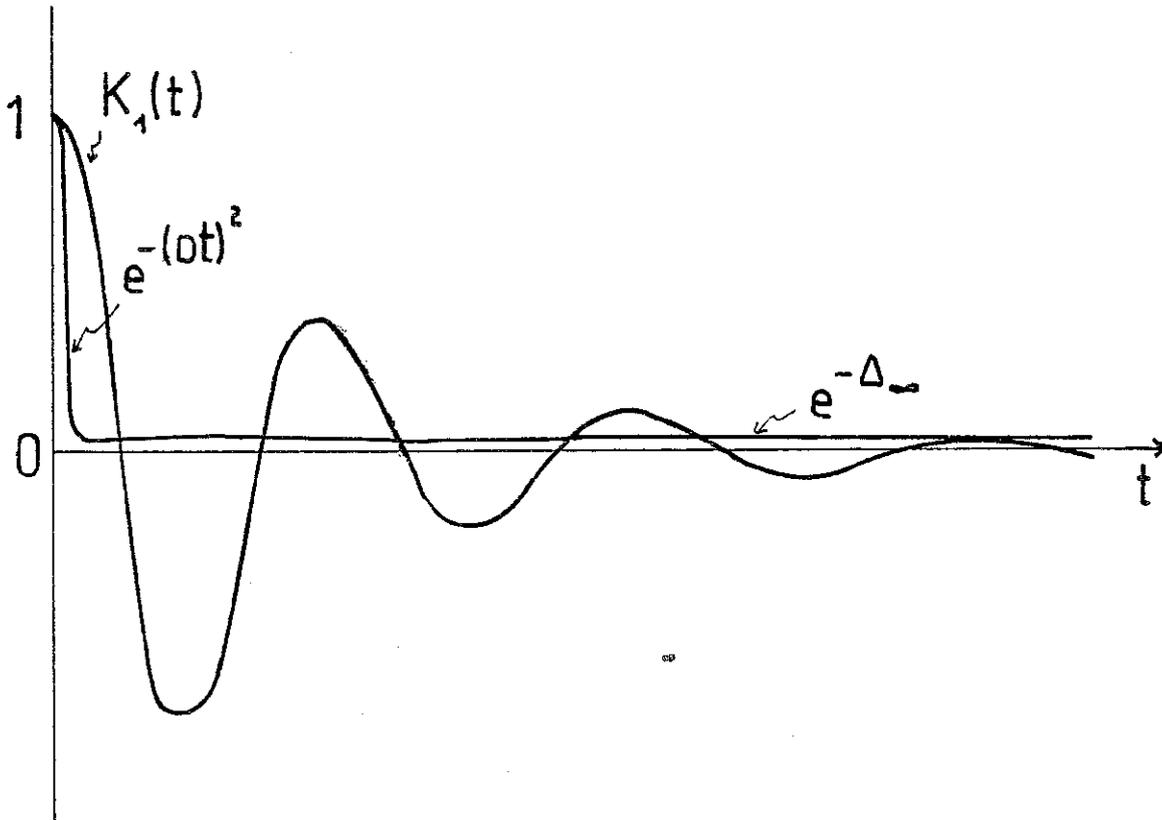


Figure 56

Fonction de corrélation du mode $K_1(\tau)$, et de $e^{i\phi}$, soit $e^{-(\Delta\tau)^2}$.

On observe ici un comportement particulier, en $e^{-(D\tau)^2}$ au lieu de $e^{-D\tau}$, avec $D = 2\sqrt{\epsilon_b kT}$. On vérifie que $2\epsilon_b > D \gg \tau_c^{-1}$, donc le temps de corrélation de la phase est beaucoup plus court que celui du bruit source.

Le résultat de ce paragraphe est le suivant : les composantes transverses du spin relaxent vers zéro sur un temps qui est l'inverse du coefficient de diffusion de la phase, lui-même déterminé par l'amplitude -et non le temps de corrélation- du bruit source (fréquence de Larmor fluctuante $\Omega'(t)$). En l'occurrence, la relaxation transverse apparaît très rapide à l'échelle du bruit source.

Remarquons que les notations de cette section sont différentes de celles du chapitre V ou c'est S_x qui désigne la composante dite 'longitudinale' du spin et S_y, S_z les composantes 'transverses'.

2 . Obtention des équations de Bloch - Problème de la friction

Le modèle stochastique qui précède souffre d'un grave défaut : la composante S_z reste constante, la direction du spin ne relaxe pas vers celle du champ fixe, ce que l'on attend dans un problème de relaxation. Bien pire, si l'on ajoute un champ fluctuant transverse isotrope $\mathcal{H}'_x(t), \mathcal{H}'_y(t)$, Kubo et Hashitsume⁽¹⁵¹⁾ ont montré que les trois composantes du spin relaxent vers zéro. Ce résultat est une généralisation du résultat précédent, il s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{\overline{S_x}} &= -\Omega'_0 \overline{S_y} - \frac{\overline{S_x}}{T_2} \\ \dot{\overline{S_y}} &= \Omega'_0 \overline{S_x} - \frac{\overline{S_y}}{T_2} \\ \dot{\overline{S_z}} &= -\frac{\overline{S_z}}{T_1} \end{aligned} \tag{C-2.15}$$

avec $\Omega'_0 = \Omega_0 + \delta\Omega_0$, $T_1 = \tau_1$, $T_2^{-1} = (1/2) (\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1})$, $\delta\Omega_0$, τ_1 , τ_2 étant donnés par :

$$\begin{aligned} \delta\Omega_0 &= \int_0^\infty \psi_{\perp}(t) \sin \Omega_0 t \, dt \\ \frac{1}{2\tau_0} &= \int_0^\infty \psi_{//}(t) \, dt \\ \frac{1}{2\tau_1} &= \int_0^\infty \psi_{\perp}(t) \cos \Omega_0 t \, dt \end{aligned} \tag{C-2.16}$$

avec $\psi_{//}(t) = \gamma^2 \overline{\mathcal{H}'_z(t) \mathcal{H}'_z(0)}$, $\psi_{\perp}(t) = \gamma^2 \overline{\mathcal{H}'_x(t) \mathcal{H}'_x(0)} = \gamma^2 \overline{\mathcal{H}'_y(t) \mathcal{H}'_y(0)}$

(C-2.17)

Bien que le caractère multiplicatif des forces fluctuantes agissant sur les composantes du spin implique une relaxation transverse, la relaxation longitudinale qui serait nécessaire pour que \vec{S} relaxe sur $\vec{\mathcal{H}}_0$ est absente de ce modèle. Kubo et Hashitsume l'introduisent ad hoc sous la forme d'un frottement dit de Landau-Lifschitz :

$$\dot{\vec{S}} = \gamma \vec{\mathcal{H}} \times \vec{S} - \eta (\vec{\mathcal{H}} \times \vec{S}) \times \vec{S} \tag{C-2.18}$$

On vérifie aisément qu'un tel terme provoque une relaxation de \vec{S} sur la direction $\vec{\mathcal{H}}$ (en fait sur celle du champ fixe $\vec{\mathcal{H}}_0$, si l'on extrait du terme de friction sa partie systématique).

L'addition d'un tel terme de friction conduit en particulier à une susceptibilité $\chi = \overline{S_z^2} / \mathcal{H}_0$ donnée par

$$\chi = \overline{(S_x^2)}_0 / kT \tag{C-2.19}$$

à condition de prendre $\eta = 1/2\tau_1 kT$, ce qui correspond au théorème de fluctuation-dissipation dans ce cas particulier.

Le problème d'une équation du type (C-2.18) est que l'origine du terme de friction phénoménologique n'est pas claire. De même que l'élimination des

degrés de liberté du réservoir à partir d'équations microscopiques réversibles conduit à des équations de Langevin pour une particule Brownienne, moyennant une hypothèse statistique à l'instant zéro (Mori, Langevin - Mori, Zwanzig), la procédure peut être utilisée pour un spin, avec les précautions requises par le caractère multiplicatif du bruit obtenu. Kawabata ⁽¹⁵²⁾ a pu ainsi obtenir le résultat de Kubo et Hashitsume à l'aide d'une méthode de projection. La relaxation "longitudinale" (c'est-à-dire de S_z) provient donc d'une perturbation par le spin lui-même de son environnement magnétique, elle correspond à la friction "ordinaire" du mouvement Brownien. Par contre, la relaxation transversale (c'est-à-dire de S_x, S_y) naît d'un brouillage de la phase, dû aux fluctuations de la fréquence de Larmor. Elle provient d'un terme de bruit (multiplicatif) qui crée sa propre friction en se corrélant à la variable phase.

3 . Temps de corrélation fini et hypothèse de rétrécissement

Nous avons vu dans le complément C-1 les problèmes délicats que pose un temps de corrélation fini pour des fluctuations multiplicatives. Il en est de même pour un spin placé dans un champ fluctuant.

La relaxation transverse impose une nouvelle échelle de temps $\tau_{\perp} = D^{-1}$ défini par l'équation (C-2.6). On doit donc lui comparer le temps de corrélation τ_c , qui décrit la "portée" de la mémoire du système dans les termes de fluctuation. On ne peut remplacer ces termes de mémoire par des termes non retardés et obtenir ainsi des équations markoffiennes (voir les éq. 5-24 a,b,c) que si l'on peut négliger l'effet de l'environnement du spin sur celui-ci pendant ce temps de mémoire. On approxime alors la fonction mémoire par une fonction δ . Dans le cas d'un spin, cela impose notamment que la relaxation transverse est plus lente que celle du réservoir, source des fluctuations, donc que :

$$D^{-1} \gg \tau_c \tag{C-2.20}$$

Si Ω' est l'amplitude moyenne (c'est-à-dire $\sqrt{\overline{\Omega'^2}}$) de la fréquence fluctuante, le coefficient de diffusion D est de l'ordre de $\Omega'^2 \tau_c$, donc (C-2.20) équivaut à

$$\Omega \tau_c \ll 1 \quad (C-2.21)$$

Cette hypothèse est l'hypothèse de rétrécissement ("narrowing") connue en résonance magnétique ⁽¹⁴⁵⁾. Elle permet d'obtenir des équations markoffiennes pour les composantes du spin à condition que l'amplitude du champ fluctuant soit suffisamment faible. Hashitsume et al. ⁽¹⁵³⁾ ont montré comment, en perturbations en $\Omega \tau_c$, on pouvait obtenir encore des équations markoffiennes à l'aide d'une renormalisation du terme de friction.

En revanche, la comparaison de τ_c avec la période de Larmor Ω_0^{-1} n'impose aucune contrainte, ainsi que l'a montré Kawabata ⁽¹⁵²⁾. Une précession cohérente se superpose à la relaxation transverse qui est donc suramortie ou sous-amortie suivant que $D > \Omega_0$ ou $D < \Omega_0$. Les temps de relaxation s'en trouvent modifiés mais l'approximation markoffienne ne dépend pas de la valeur de Ω_0 . Ceci corrobore la remarque de la fin du §1.

Remarque (concernant la fonction de corrélation de $e^{i\phi'}$)

On peut définir deux fonctions de corrélation, $\overline{e^{i\phi'(t+\tau)} e^{i\phi'(t)}}$ et $\overline{e^{i\phi'(t+\tau)} e^{-i\phi'(t)}}$, avec $\phi'(t) = \int_0^t \Omega'(t') dt'$. Ω' étant gaussien, Ω' apparaît un nombre pair de fois dans le développement d'exponentielles et ces deux fonctions sont donc réelles :

$$\begin{aligned} \overline{e^{i\phi'(t+\tau)} e^{i\phi'(t)}} &= \overline{\cos\phi'(t+\tau)\cos\phi'(t)} - \overline{\sin\phi'(t+\tau)\sin\phi'(t)} \\ \overline{e^{i\phi'(t+\tau)} e^{-i\phi'(t)}} &= \overline{\cos\phi'(t+\tau)\cos\phi'(t)} + \overline{\sin\phi'(t+\tau)\sin\phi'(t)} \end{aligned}$$

Or, les corrélations des sinus et cosinus ne peuvent qu'être égales, ainsi qu'on le vérifie en faisant $\phi' \rightarrow \frac{\pi}{2} + \phi'$ dans (C-2.5). La première fonction de

corrélation est donc nulle et l'on a :

$$\overline{\cos\phi'(t+\tau)\cos\phi'(t)} = \frac{1}{2} \overline{e^{i\phi'(t+\tau)}e^{-i\phi'(t)}}$$

En corollaire, on obtient de plus $\overline{\sin\phi'(t+\tau)\cos\phi'(t)} = 0$.

BIBLIOGRAPHIE



- 1 . L. Landau, Phys. Z: Sowjet. 3, 664 (1933).
- 2 . S.I. Pekar, J. Phys. 10, 341, 347, 431 (1946).
- 3 . S.V. Tyablikov, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 22, 513 (1952) ; 26, 545 (1954) (en russe).
- 4 . H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau, Phil. Mag. 41, 221 (1950).
- 5 . T.D. Lee, F.E. Low, D. Pines, Phys. Rev. 90, 297 (1953).
- 6 . R.P. Feynman, Phys. Rev. 97, 660 (1955) ; "Statistical Mechanics", Benjamin, New York (1972).
- 7 . C.G. Kuper, G.D. Whitfield, Eds., Polarons and Excitons, Oliver and Boyd, Edinburgh (1963).
- 8 . H. Fröhlich, dans réf. 7.
- 9 . S.V. Tyablikov, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 23, 381 (1952).
- 10 . F. Bloch, Z. Physik, 52, 555 (1928).
- 11 . J. Appel, dans Solid State Physics, Vol. 21, p. 193 (Academic Press, 1968).
- 12 . Y. Toyozawa, dans ref. 7, p. 211.
- 13 . T. Holstein, a) Ann. Phys. 8, 325 et b) 8, 343 (1959).
- 14 . J. Bardeen, W. Shockley, Phys. Rev. 80, 72 (1950).
- 15 . W.B. Fowler, Physics of Color Centers, Academic Press, 1968.
- 16 . M. Jaros, Deep Levels in Semiconductors, Adam Hilger Ltd, Bristol (1982).
- 17 . K.L. Vip, W.B. Fowler, Phys. Rev. B 11, 2327 (1975).
- 18 . O.F. Schirmer, J. de Physique C6, 41, 479 (1980).
- 19 . I.G. Austin, N.F. Mott, Advances in Physics 18, 41 (1969).
- 20 . V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov, D.N. Mirlin, Yu.A. Firsov, Soviet Phys. Solid St. 9, 1630 (1968).
- 21 . V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov, Yu.A. Firsov, Soviet Phys. Solid St. 9, 2502 (1968).
- 22 . V.N. Bogomolov, D.N. Mirlin, Phys. Stat. Sol. 27, 443 (1968).
- 23 . V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov, S.T. Pavlov, L.S. Sochawa, Soviet Phys. Solid St. 10, 2043 (1968).

- 24 . C. Crevecoeur, H.J. de Wit, J. Phys. Chem. Solids 31, 783 (1970).
- 25 . G. Belanger, J. Destry, G. Perluzzo, P.M. Raccach, Can. J. Phys. 52, 2272 (1975).
- 26 . J. Devreese, R. de Cominck, H. Pollak, Phys. Stat. Sol. 17, 825 (1966).
- 27 . P. Nagels, dans 'Hall effect and its applications', Commemorative Symposium, Baltimore, M.D., U.S.A. (Plenum, 1980).
- 28 . L. Friedman, T. Holstein, Ann. Phys. (N.Y.) 21, 494 (1963).
- 29 . C. Schlenker, M. Marezio, Phil. Mag. 42, 453 (1980).
- 30 . D. Emin, dans "Physics of Structurally Disordered Solids", ed. par S.S. Mitra, Plenum (1976), p. 385.
- 31 . D. Emin, dans "Amorphous and Liquid Semiconductors", Edinburgh 1977, ed. par W.E. Spear, p. 261.
- 32 . D. Emin, dans "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors", ed. P.G. Le Comber, J. Mort (Academic Press, N.Y., 1973).
- 33 . C.H. Seeger, R.K. Quinn, J. Non-Cryst. Solids 17, 386 (1975).
- 34 . A. Deneuville, P. Gérard, B.K. Chakraverty, Edinburgh 77 (Cf 28) p. 668.
- 35 . C. Duke et L. Schein, Physics Today, Février 80, p. 42.
- 36 . Y. Toyozawa dans "Relaxation of Elementary Excitations", Springer Series in Solid State Science, Vol. 18, Springer Verlag (1980), p. 3.
- 37 . E.I. Rashba, M.D. Sturge, "Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 2 : Excitons "North Holland", (1982) Chap. 12, 13.
- 38 . E.A. Silinsh, "Organic Molecular Crystals", Springer Series in Solid State Science, Vol. 16, Springer Verlag (1980).
- 39 . L.B. Schein, C.B. Duke, A.R. McGhie, Phys. Rev. Lett. 40, 197 (1978).
- 40 . L.B. Schein, Electrical and Related Properties of Organic Solids, Papers of Intern. Conf. Karpacz, Poland (1978) p. 273.
- 41 . C.P. Flynn, A.M. Stoneham, Phys. Rev. B 1, 3966 (1970).
- 42 . A.M. Stoneham, Phil. Mag. 36 (1977), 983.
- 43 . K.W. Kehr, Hydrogen in Metals I, ed. G. Alefeld et J. Völkl (Springer Verlag, 1978) p. 197.
- 44 . A. Hinkelmann, B.A. Huberman, Solid State Comm. 19, 365 (1976).
- 45 . J. Chappert, E. Karlsson, La Recherche, Février 1983.

- 46 . K.W. Kehr, Phys. Rev. B 26, 567 (1982).
- 47 . D.R. Jennison, D. Emin, Phys. Rev. Lett. 51, 1390 (1983).
- 48 . R.A. Ogg, Phys. Rev. 69, 668 (1946).
- 49 . G. Careri, U. Fasoli et F.S. Gaeta, Nuovo Cimento 15, 774 (1960).
- 50 . M.D. Cohen, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 50, 1 (1979).
- 51 . E.M. Henley, W. Thirring, "Elementary quantum field theory" Chap. 17 McGraw - Hill, (1962).
- 52 . H. Fröhlich, Adv. Phys. 3, 325 (1954).
- 53 . M.I. Klinger, Problems of Linear Electron (Polaron) Transport Theory in Semiconductors, Pergamon Press (1979).
- 54 . Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. 26, 29 (1961).
- 55 . D. Emin, T. Holstein, Phys. Rev. Lett. 36, 323 (1976).
- 56 . B. Pertzsch, U. Rössler, Solid State Comm. 37, 931 (1981).
- 57 . P. Gosar, J. Phys. C8, 3584 (1975).
- 58 . P. Gosar, Physica 85 A, 374 (1976).
- 59 . H.B. Shore, L.M. Sander, Phys. Rev. B 7, 4537 (1973).
- 60 . T. Holstein, Phil. Mag. B37, 1, 49 et 37, 4, 499 (1978).
- 61 . H. Sumi, J. of the Phys. Soc. of Japan, 49, 1701 (1980).
- 62 . E.K. Kudinov, Yu. A. Firsov, Sov. Phys. Solid State 7, 435 (1965).
- 63 . D. Emin, Adv. Phys. 24, 305 (1975).
- 64 . N. Rivier, T.J. Coe, J. Phys. C10, 4471 (1977).
- 65 . P. Prelovsek, J. Phys C12, 1855 (1979).
- 66 . D. Emin, Phys. Rev. Lett. 25, 1751 (1970).
- 67 . D. Emin, Phys. Rev. B3, 1321 (1971).
- 68 . D. Emin, Phys. Rev. B4, 3639 (1971).
- 69 . C.H. Henry, D.V. Lang, Phys. Rev. B15, 989 (1977).
- 70 . M. Wagner, J. Phys. C15, 5077 (1982).
- 71 . M. Lax, H.J. Carmichael, W.J. Shugard, Phys. Rev. B26, 3547 (1982).

- 72 . D. Emin, Adv. Phys. 22, 57 (1973).
- 73 . V.F. Weisskopf, Contemp. Phys. 22, 375 (1981).
- 74 . D.M. Eagles, Phys. Rev. 145, 645 (1966).
- 75 . R. Manka, Phys. Stat. Sol. (b) 94, K67 (1979).
- 76 . J. Stolze, U. Brandt, J. Phys. C16, 5617 (1983).
- 77 . G.L. Sewell, Phys. Rev. 129, 597 (1963).
- 78 . G. Iche, P. Nozières, Physica 91A, 485 (1978).
- 79 . I.G. Lang, Yu. A. Firsov, Sov. Phys. JETP 16, 1301 (1963).
- 80 . J.P. Sethna, Phys. Rev. B24, 698 (1981).
- 81 . J.P. Sethna, PhD Thesis, Princeton University (1981).
- 82 . J.P. Sethna, preprint (1984).
- 83 . A.S. Davydov, N.I. Kislukha, Phys. Stat. Sol.(b) 59, 465 (1973).
- 84 . A.S. Davydov, N.I. Kislukha, Sov. Phys. JETP, 44, 571 (1976).
- 85 . J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A, 276, 238 (1963).
- 86 . C. Castellani, C.R. Natoli, J. Ranninger, Phys. Rev. B18, 4945; 18, 4967 ;
18, 5001 (1978).
- 87 . D. Feinberg, Thèse de 3e cycle, Université de Grenoble (1978).
- 88 . D. Feinberg, J. Ranninger, J. Phys. C12, 1541 (1979).
- 89 . D. Feinberg, J. Ranninger, Phys. Rev. B21, 3366 (1980).
- 90 . S. Lakkis, C. Schlenker, B.K. Chakraverty, R. Buder, M. Marezio,
Phys. Rev. B14, 1429 (1976).
- 91 . C. Schlenker, S. Ahmed, R. Buder, M. Gourmala, J. Phys. C12, 3503 (1979).
- 92 . C. Schlenker, R. Buder, comptes rendus ICF3, Kyoto (Sept. 80).
- 93 . B.K. Chakraverty, Phil. Mag. B42, 473 (1980).
- 94 . B.K. Chakraverty, M.J. Sienko, J. Bonnerot, Phys. Rev. B17, 3781 (1978).
- 95 . M. Onoda, T. Takahashi, H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan 51, 12 (1983).
- 96 . O.F. Schirmer, E. Salje, J. Phys. C13, L1067 (1980).
- 97 . P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975).
- 98 . R.A. Street, N.F. Mott, Phys. Rev. Lett., 1293 (1975).

- 99 . N.F. Mott, E.A. Davis, R.A. Street, *Phil. Mag* 32, 961 (1975).
- 100 . W.A. Phillips, *Phil. Mag.* 34, 983 (1976).
- 101 . A. Alexandrov, J. Ranninger, *Phys. Rev.* B23, 1796 (1981).
- 102 . A. Alexandrov, J. Ranninger, *Phys. Rev.* B24, 1164 (1981).
- 103 . A. Alexandrov, J. Ranninger, "Superconductivity of d and f bands Metals"
Ed. W. Buckel and W. Weber, Karlsruhe (1982) p. 415.
- 104 . T. Matsubara, A. Matsuda, *Prog. Theor. Phys.* 16, 569 (1956).
- 105 . P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 112, 1900 (1958).
- 106 . P. Nozières, preprint (*J. Low Temp. Phys.*, 1984).
- 107 . A.J. Leggett, *Modern Trends in the theory of Condensed Matter*, XVIth
Karpacz Winter School of Theoretical Physics, Karpacz, Pologne (mars 79).
- 108 . A.J. Leggett, *J. de Phys.* C7, 41, 19 (1980).
- 109 . C. Comte, P. Nozières, *J. de Physique* 43, 1069 (1982).
- 110 . C. Comte, P. Nozières, *J. de Physique* 43, 1083 (1982).
- 111 . R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, 1955).
- 112 . D. Adler, H. Brooks, *Phys. Rev.* 155, 826 (1967).
- 113 . J.J. Hallers, G. Vertogen, *Phys. Rev.* B4, 2351 (1971).
- 114 . J.G. Vegter, J. Kommandeur, *Phys. Rev.* B8, 2887.
- 115 . H. Morawitz, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1096 (1975).
- 116 . J. Dumas, C. Schlenker, J. Marcus and R. Buder, *Phys. Rev. Lett.* 50, 757 (1983).
- 117 . K. Kubo, S. Takada, *J. Phys. Soc. Japan* 52, 2108 (1983).
- 118 . R.J. Glauber, *Phys. Rev.* 130, 2529 (1963) ; 131, 2766 (1963).
- 119 . C. Cohen-Tannoudji, "Mécanique Quantique" I, Chap. V (Hermann).
- 120 . H. Haken, "Synergetics", Springer-Verlag (1978).
- 121 . M. Inoue, H. Koga, *Prog. Theor. Phys.* 69, 1403 (1983).
- 122 . J.B. Taylor, E.W. Laing, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1306 (1975).
- 123 . C.C.F. Karney, A. Bers, *Phys. Rev. Lett.* 39, 550 (1977).
- 124 . G.R. Smith, A.N. Kaufman, *Phys. Fluids* 21, 2230 (1978).
- 125 . A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, "Regular and Stochastic Motion",
Springer-Verlag, New York (1983).

- 126 . D.A. Dunnett, E.W. Laing, J.B. Taylor, *J. Math. Phys.* 9, 1819 (1968).
- 127 . B. Mac Namara, *J. Math. Phys.* 19, 2154 (1978).
- 128 . B. V. Chirikov, *Phys. Reports* 52, 265 (1979).
- 129 . E.J. Heller, *Physica* 7D, 356 (1983).
- 130 . L. Van Hove, *Physica* 21, 517 (1955) ; 25, 268 (1959).
- 131 . I. Prigogine, R. Balescu, *Physica* 25, 281, 302 (1959).
- 132 . R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 33, 1338 (1960).
- 133 . H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* 33, 423 (1965).
- 134 . H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* 34, 399 (1965).
- 135 . R. Kubo, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 29, Part 1 (1966).
- 136 . H. Haken, A. Wunderlin, *Z. Phys. B* 47, 179 (1982).
- 137 . H. Mori, T. Morita, K.T. Mashiyama, *Prog. Theor. Phys.* 63, 1865 (1980).
- 138 . C.W. Gardiner, 'Handbook of Stochastic Methods', Springer Verlag (1983).
- 139 . H. Haken, 'Synergetics : an introduction', Springer-Verlag (1978).
- 140 . H. Haken, *Rev. Mod. Phys.* 47, 67 (1975).
- 141 . H. Haken, 'Advanced Synergetics', Springer-Verlag (1983).
- 142 . H. Risken, 'The Fokker-Planck Equation', Springer-Verlag (1984).
- 143 . R. Zwanzig, *J. Stat. Phys.* 9, 215 (1973).
- 144 . R. Zwanzig, dans 'Systems far from equilibrium', Proc. Sitges, Berlin, p. 198 (1980).
- 145 . R. Kubo, dans 'Magnetic Resonance and Relaxation', ed. R. Blinc, North-Holland, p. 810 (1967).
- 146 . C. Kittel, *Quantum theory of Solids*, Wiley (1964).
- 147 . J.M. Sancho, M. San Miguel, S.L. Katz, J.D. Gunton, *Phys. Rev. A*, 26, 1589 (1982).
- 148 . F.W. Cummings, *Nuovo Cimento*, 70B, 102 (1982).
- 149 . K. Lindenberg, U. Mohanty, V. Seshadri, *Physica* 119A, 1 (1983).
- 150 . H. Hasegawa and H. Ezawa, *Suppl. Prog. Theor. Phys.* 69, 41 (1980).
- 151 . R. Kubo, N. Hashitsume, *Prog. Theor. Phys.* 46, 210 (1970).
- 152 . A. Kawabata, *Prog. Theor. Phys.* 33, 423 (1965).

- 153 . N. Hashitsume, F. Shibata, M. Shingu, J. Stat. Phys. 17, 155 (1977).
- 154 . R. Pirc, P. Gosar, Phys. Kondens. Materie 9, 377 (1969).
- 155 . D.I. Khomskii, dans 'Quantum Theory of Solids', ed. I.M. Lifschitz (Mir), p. 99 (1982).
- 156 . D.B. Brown, Mixed Valence Compounds, D. Reidel (1980).
- 157 . P.B. Shaw, G. Whitfield, Phys. Rev. B 17, 1495 (1978).
- 158 . J.C. Thompson, Electrons in liquid ammonia, Clarendon Press (1976).
- 159 . K.H. Höck, H. Nickisch, H. Thomas, Helv. Phys. Act. 56, 237 (1983).
- 160 . A.O. Caldeira, A.J. Leggett, Phys. Rev. Lett. 46, 211 (1981).
- 161 . A.J. Bray, M.A. Moore, Phys. Rev. Lett. 49, 1545 (1982).
- 162 . S. Chakravarty, A.J. Leggett, Phys. Rev. Lett. 52, 5 (1984).
S. Chakravarty, preprint.
- 163 . D. Koroack, Y. Lepine, J.L. Brebner, J. Phys. C17, 833 (1984).
- 164 . S. Robaszkiewicz, Acta Phys. Pol., A56, 75 (1979).
- 165 . S. Robaszkiewicz, T. Kostyrko, Physica 121B, 134 (1983).

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. ... *B. Roulet*

M. ... *N. Rivier*

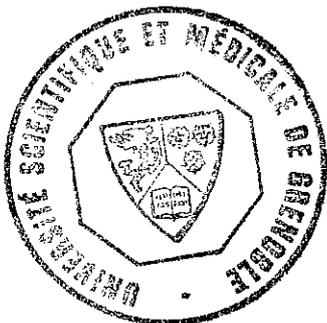
M. ... *J. Ravaingy*

M. ... *Denis FEINBERG* est autorisé
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 31 OCT. 1974

Le Président de l'U.S.M.C.

Le Président de l'I.N.P.G.



D. Tanche
Le Président
M. TANCHE

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président

[Signature]



R E S U M E

Ce mémoire s'attache à étudier l'effet d'un fort couplage électron-phonon sur des électrons déjà très localisés, et plus particulièrement le phénomène d'auto-piégeage : formation de petits polarons. Cet effet, fondamentalement non-linéaire, est abordé en tant que problème dynamique dans sa formulation la plus simple : le modèle spin-boson. Après une étude de la non-linéarité intrinsèque du système, fondée sur un Hamiltonien semi-classique, l'étude thermodynamique de l'auto-piégeage et de la diffusion de l'électron est abordée sur la base d'une hiérarchie d'échelles de temps très variées, ce qui permet d'isoler une variable lente. Cette variable décrit le petit polaron en tant que particule brownienne classique. Quelques effets d'interaction via le réseau sont en outre abordés au chapitre III (bipolarons, ondes de densité de charge).

MOTS-CLES

Couplage électron-phonon

Auto-localisation

Petit polaron

Bipolarons

Ondes de densité de charge

Modèle spin-boson

Non-linéarité

Adiabaticité

Systèmes dynamiques

Stochasticité

Approximation semi-classique

Effets coopératifs

Mouvement brownien

Equations de Langevin

Phase aléatoire

Diffusion

