



HAL
open science

Etudes théoriques des transitions de phase dans des réseaux bidimensionnels périodiques de spins

Mohamad Al Hajj

► **To cite this version:**

Mohamad Al Hajj. Etudes théoriques des transitions de phase dans des réseaux bidimensionnels périodiques de spins. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT: . tel-00011173

HAL Id: tel-00011173

<https://theses.hal.science/tel-00011173>

Submitted on 8 Dec 2005

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.

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
TOULOUSE III



THÈSE

présentée en vue
de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ TOULOUSE III

Spécialité : Physique Théorique

par

Mohamad AL HAJJ

*Etudes théoriques des transitions de
phase dans des réseaux
bidimensionnels périodiques de spins*

Soutenue le vendredi 8 juillet 2005 devant la commission d'examen :

S. Evangelisti	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	<i>Président du jury</i>
F. Mila	Professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse	<i>Rapporteur</i>
T. Ziman	Directeur de Recherche au C.N.R.S., I.L.L., Grenoble	<i>Rapporteur</i>
N. Guihéry	Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	<i>Examinatrice</i>
S. Capponi	Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	<i>Examinateur</i>
J.-P. Malrieu	Directeur de Recherche au C.N.R.S., L.P.Q., Toulouse	<i>Directeur de thèse</i>

À mes parents

et à ma belle fiancée Sukaina

Remerciements

Cette thèse a été effectuée dans l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes, au sein du Laboratoire de Physique Quantique. Je remercie sa directrice Mme **Nadine Halberstadt** de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie le professeur **Stefano Evangelisti** d'avoir présidé au jury ainsi que pour la bienveillance qu'il a bien voulu me témoigner.

J'adresse mes remerciements à M. **Frédéric Mila**, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et à M. **Timothy Ziman**, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir bien voulu être rapporteurs de la thèse. Ce fut un honneur pour moi.

Je tiens remercier les deux autres membres du jury, Mme **Nathalie Guihéry**, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, sur sa collaboration, sa gentillesse et son sourire, et M. **Sylvain Capponi**, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, pour des discussions très utiles.

J'exprime toute ma reconnaissance envers M. **Jean-Paul Malrieu** qui fut mon directeur de thèse. Je le remercie de tout le temps qu'il a consacré à m'aider à parfaire la rédaction de ce travail, de la patience, de la gentillesse et de la diplomatie dont il a fait preuve.

Je remercie M. **Didier Poilblanc** et M. **Matthieu Mambrini** pour leurs conseils avisés.

Je remercie tous les gens du laboratoire et je souhaite beaucoup de chance aux nombreux thésards du laboratoire : **Tahra, Stefano, Roland, Jose-Luis, Emmanuel, Christophe.**

Enfin, je souhaite exprimer ma chaleureuse reconnaissance aux personnes de mon entourage pour leur soutien moral : ma famille, ma fiancée **Sukaina** et mes amis qui m'ont supporté largement, **Khaldoun Kassem**, sa femme **Amal** et sa belle petite **Nour**,

Bassem Haidar, Yamen Nasrallah et Lieutenant Mohamed Jaber.

Que tous ceux que je n'ai pas nommés ne se sentent pas oubliés. Ma gratitude leur est toute acquise.

Table des matières

Liste des abréviations	1
Introduction générale	3
I Outils théoriques	5
Introduction	7
1 Equations perturbatives autocohérentes	9
1.1 Introduction	9
1.1.1 La méthode de Møller-Plesset	9
1.1.2 La méthode d'interaction de configurations	11
1.1.3 La méthode couplé cluster	11
1.2 Formalisme	13
1.2.1 Généralité	13
1.2.2 Evaluation des coefficients des vecteurs de seconde génération	15
1.2.3 Equations finales et commentaires	18
1.3 Applications	19
1.3.1 Chaîne de spin 1-D	20
1.3.2 Réseau de spin 2-D carré simple	24
1.4 Conclusion	27
2 Techniques de renormalisation	29
2.1 Introduction	29
2.2 Les hamiltoniens effectifs	31

2.2.1	La théorie des perturbations quasi-dégénérées	31
2.2.2	Hamiltonien effectif de Bloch et de des Cloizeaux	35
2.3	La méthode de RSRG	36
2.3.1	Renormalisation avec interactions effectives	36
2.3.2	Etudes théoriques des réseaux de spins	39
2.3.3	Applications	44
2.4	La méthode REM	57
2.4.1	Etudes théoriques	57
2.4.2	Applications	63
2.5	Conclusion	65
Conclusion		69
II Etude de quelques réseaux de spins bidimensionels		73
Introduction		75
3 Le réseau 2-D carré anisotrope		77
3.1	Introduction	77
3.2	Self-consistent perturbation	79
3.3	Real space renormalization group with effective interactions	79
3.4	Conclusion	84
4 Les réseaux 2-D 1/5-depleted et de plaquettes		87
4.1	The 1/5-depleted square 2-D lattice	88
4.1.1	Introduction	88
4.1.2	Self-consistent perturbation	88
4.1.3	Real space renormalization group with effective interactions	90
4.1.4	Renormalized excitonic method	93
4.2	The plaquette lattice	96
4.2.1	Introduction	96
4.2.2	Self-consistent perturbation	97
4.2.3	Renormalized excitonic method	98
4.3	Conclusion	100

5	Le réseau 2-D Shastry-Sutherland	103
5.1	Introduction	103
5.2	Calculation of the cohesive energy	105
5.2.1	Self-consistent perturbation	105
5.2.2	Renormalization group methods	109
5.3	Calculation of the singlet triplet gap	113
5.4	Conclusion	115
6	Conjecture d'une loi de parité sur les énergies d'excitation de rubans de graphite	117
6.1	Introduction	118
6.2	Qualitative arguments	119
6.3	Numerical studies	120
	Conclusion générale et perspective	123
	Bibliographie	125
III	Les annexes	131
A	Etudes à partir des produits de singulets des liaisons	133
A.1	Calcul de l'énergie de cohésion d'ordre zéro	133
A.2	Calcul de l'énergie de cohésion exacte	134
A.2.1	Applications sur les réseaux de spins 1-D ou 2-D	135
B	Sépcification des équations SCP aux réseaux 2-D de spins	141
B.1	Equations for the anisotropic 2-D square lattice	142
B.1.1	Equation from Ising	142
B.1.2	Equation from XY	142
B.2	Equations for the $1/5$ -depleted 2-D square lattice	143
B.2.1	Equations from Ising function	143
B.2.2	Equation from inter-plaquette bond singlets	144
B.2.3	Equations from intra-plaquette bond Singlets	145
B.3	Equations for the plaquette lattice	146

B.3.1	Equations from Ising function	146
B.3.2	Equations from bond singlets functions	147
B.4	Equations for the Shastry-Sutherland 2-D square lattice	148
B.4.1	Equation from Ising function	148
B.4.2	Equations from bond singlets functions	149

Liste des abréviations

1-D	Uni-Dimensionnels
2-D	Bi-Dimensionnels
AF	Anti-Ferromagnétique
CC	Coupled Cluster
CCD	Coupled Cluster Doubles
CCSD	Coupled Cluster with Singles and Doubles
CCD(ST)	Coupled Cluster Singles Doubles with approximate Triples
CORE	Contractor Renormalization
DCM	Dressed Cluster Method
DMRG	Density-Matrix Renormalization-Group
EDM	Exact Diagonalization Method
EPV	Exclusion Principle Violating
F	Ferromagnétique
MP	Møller-Plesset
Pair-DCEFA	Pair Dynamical Correlated Effective Field Approximation
QDPT	Quasi-Degenerate Perturbation Theory
QMC	Quantum Monte Carlo
REM	Renormalized Excitonic Method
RSRG	Real-Space Renormalization-Group
RSRG-EI	Real-Space Renormalization-Group with Effective Interactions
SB	Super-Bloc
SCP	Self-Consistent Perturbation

Introduction générale

L'étude des transitions de phase est un domaine très riche et fertile de la physique, et bien qu'une étude systématique de ces phénomènes ait été entreprise dès le début du siècle, ce sujet est toujours l'objet d'une activité. Cette impressionnante longévité peut être en partie expliquée par le fait que ce phénomène spectaculaire parce que qualitatif est très commun dans la nature.

Dans cette thèse on s'intéresse à l'étude de quelques aspects théorique des transitions de phase dans les réseaux de spins bidimensionnels périodiques. Par exemple dans le réseau 2-D "1/5-depleted" si l'interaction J_p dans la plaquette est faible par rapport à l'interaction J_d entre les plaquettes, on a une phase dimère (phase gapée), par contre si le rapport est inverse alors on a une phase plaquette (phase gapée), mais dans le cas $J_p \sim J_d$ on a une phase Ising (phase non gapée).

On trouvera dans cette thèse une partie méthodologique (partie I) consacrée aux méthodes qu'on a utilisées et, pour certaines d'entre elles, développées. La première méthode est la méthode des Equations Perturbatives Autocohérentes [Self-Consistent Perturbation (SCP)] [1], elle peut être vue comme une sophistication de la méthode Coupled Cluster (CC) [2–5]. La méthode CC née en physique nucléaire est très employée en chimie quantique, mais on en a effectué une transposition dans le cadre de physique du solide. Elle est consacrée au calcul de l'énergie de cohésion. La deuxième approche concerne des méthodes utilisant des changements d'échelle, à savoir le passage de sites élémentaires (atomiques) à des blocs dans le traitement du réseau périodique. L'une de ces méthodes le Groupe de Renormalisation dans l'Espace Réel avec Interactions Effectives [Real-Space Renormalization-Group with Effective-Interactions (RSRG-EI)] [6], était déjà développée dans le groupe et l'autre, la Méthode Excitonique Renormalisée [Renormalized Excitonic Method (REM)] [7], a été développée par nous. Ces deux méthodes sont basées sur l'utilisation de la théorie des hamiltoniens effectifs de Bloch [8].

Dans la deuxième partie on appliquera nos méthodes à quelques réseaux 2-D de spins et on identifiera les transitions de phase à partir de trois phénomènes, la discontinuité de la dérivée de l'énergie de cohésion, la distance minimum entre la courbe du rapport des interactions effectives entre blocs $f(\lambda)$ et la droite $f(\lambda) = \lambda$ où λ est le rapport des interactions effectives, et la disparition du gap.

Cette thèse a été menée à bien dans un laboratoire de chimie quantique mais elle se situe dans le domaine de la physique du solide théorique. Nous avons emprunté au bagage de la chimie quantique lorsque nous avons fait appel aux approches CC et à la théorie perturbative du problème à N -corps, ou quand nous avons employé systématiquement la théorie des hamiltoniens effectifs dans le cadre des formalisme de renormalisation, comme les chimistes quanticiens le font quand ils établissent des hamiltoniens modèles très simples à partir de calcul *ab initio* très sophistiqués. A l'inverse je dois avertir le lecteur que je peux être resté étranger à bien des concepts, des questions peut être essentielles et familières au physiciens du solide, au cours de ce travail effectué à la frontière de deux disciplines, dont les objectifs sont toujours restes relativement modestes.

Première partie

Outils théoriques

Introduction

Pour étudier les propriétés physiques à basse énergie des systèmes fortement corrélés, diverses méthodes numériques sont disponibles. En fait, seulement quelques cas peuvent être résolus analytiquement par l'intermédiaire de l'ansatz de Bethe pour des modèles unidimensionnels (1-D) de Hubbard et de Heisenberg [9–11] et certaines des méthodes proposées ne peuvent pas être appliquées universellement. Parmi les plus importantes, on peut citer la méthode du Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité [Density-Matrix Renormalization-Group (DMRG)] [12, 13], pour laquelle une exactitude remarquable peut être réalisée pour les systèmes 1-D. La généralisation de son applicabilité à plus que des systèmes 1-D reste un sujet de recherche. La méthode de Monte Carlo quantique [Quantum Monte Carlo (QMC)] [14, 15] a été appliquée avec succès à l'étude des systèmes bidimensionnels (2-D), mais cette méthode est gênée par le problème de signe des systèmes frustrés quand les fermions sont concernés. On peut également citer la méthode de diagonalisation exacte [Exact Diagonalization Method (EDM)] des systèmes de taille finie [16–18] suivie d'extrapolations sur les tailles, qui est puissante pour calculer des corrélations dynamiques. Naturellement la croissance exponentielle du nombre d'états pour les systèmes quantiques en interaction limite cette technique et justifie la tentative générale de développer les procédures où l'espace de Hilbert est tronqué. Il faut évidemment mentionner aussi les traitements analytiques approchés basés sur la théorie des perturbations et expansions analogues.

Dans cette partie on va présenter les trois méthodes que nous avons utilisées, dont deux ont été développées au cours de cette thèse.

Dans le premier chapitre on parlera de la méthode SCP [1], qui a donné des descriptions précises des états fondamentaux des plusieurs systèmes quand une fonction de référence adaptée peut être définie. Cette méthode localise la transition de phase mais ne donne aucune information sur les états excités, donc sur le caractère gappé ou non-gappé de la phase.

Dans le second chapitre on présentera des techniques basées sur les idées de "changement d'échelle", le passage de sites élémentaires à des blocs dans le traitement du réseau périodique. Le Groupe de Renormalisation dans l'Espace Réel [Real-Space Renormalization-Group (RSRG)] proposé par Wilson [19] en 1975 pose les bases de cette procédure. On rappellera plus loin les principes et les limites de cette proposition pour le traitement des réseaux d'électrons ou de spins. On exploitera un perfectionnement de cette proposition, qui repose sur l'utilisation de la théorie des hamiltoniens effectifs [8], qui permet de renormaliser efficacement les interactions entre les blocs. C'est pourquoi on présentera d'abord la théorie des hamiltoniens effectifs. On utilisera ensuite cette théorie dans le cadre de la renormalisation de deux façons différentes

- en considérant des blocs à nombre impair de spins et à état fondamental doublet, qui seront considérés comme des quasi-spins. On utilisera là le RSRG-EI [6],
- en considérant des blocs à nombre pair de spins et à état fondamental singlet non-dégénéré. On utilisera là la méthode REM [7].

A la fin du chaque chapitre on va appliquer nos méthodes sur des réseaux de spins simples 1-D (chaînes et échelles) et 2-D (carré simple), comme tests sur la stabilité des méthodes, et on verra dans la deuxième partie des applications sur des réseaux plus complexes.

Chapitre 1

Equations perturbatives autocohérentes

1.1 Introduction

Le problème quantique à N -corps a été parfaitement clarifié depuis longtemps pour les approches à simple référence Φ_0 produit antisymétrisé de fonctions mono-électroniques (les spins, les orbitales simplement occupées). Sa logique est donnée par le théorème des diagrammes liés [Linked Cluster Theorem] [20–22], qui se fonde sur une expansion perturbative et sa représentation diagrammatique. Une panoplie de méthodes qui ont reçu des implémentations informatiques et répondant aux exigences de base de la cohérence en taille consistent sont disponibles.

1.1.1 La méthode de Møller-Plesset

Dès 1934, Møller et Plesset (MP) [23, 24] proposent une méthode qui se situe dans la lignée des méthodes du problème à N -corps [25]. Le principe est de considérer l'hamiltonien d'un système moléculaire \hat{H} comme la somme d'un hamiltonien initial non perturbé [hamiltonien de Hartree \hat{H}_0 , $\hat{H}_0|\Phi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle$] auquel on applique une perturbation \hat{V} correspondant à la corrélation tel que :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{1.1}$$

avec

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{F}}(i) = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}^c(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)], \quad (1.2)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{|x_i - x_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)], \quad (1.3)$$

où $\hat{\mathcal{F}}(i)$ opérateur de Fock, $\hat{\mathcal{H}}^c(i)$ hamiltonien de cœur, $\hat{\mathcal{J}}(i)$ opérateur Coulombien et $\hat{\mathcal{K}}(i)$ opérateurs d'échange. $\Phi_0^{(0)}$ est donc obtenu par un calcul initial de champ moyen autocohérent qui a minimisé l'énergie d'ordre zéro.

L'énergie du système perturbé et la fonction d'onde perturbée sont développées suivant le formalisme de Taylor en séries dites de Rayleigh-Schrödinger telque :

$$E^{MPn} = E_0^{(0)} + \sum_{k=1}^n E_0^{(k)}, \quad (1.4)$$

$$|\Psi^{MPn}\rangle = |\Phi_0^{(0)}\rangle + \sum_{k=1}^n |\Phi_0^{(k)}\rangle, \quad (1.5)$$

avec

$$E_0^{(k)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(k-1)} \rangle, \quad (1.6)$$

$$|\Phi_0^{(k)}\rangle = R \hat{V} |\Phi_0^{(k-1)}\rangle - \sum_{l=0}^k R |\Phi_0^{(k-l)}\rangle, \quad (1.7)$$

$$\text{où } R = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (1.8)$$

E^{MPn} et $|\Psi^{MPn}\rangle$ sont l'énergie et la fonction d'onde MP à l'ordre n .

Les expression de l'énergie aux premiers ordres s'écrivent

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_0^{(0)} \rangle = \sum_{a=1}^{n_{occ}} \mathcal{E}_a, \quad (1.9)$$

$$E^{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}, \quad (1.10)$$

$$E^{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \quad (1.11)$$

avec

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{n_{occ}} \sum_{a<b}^{n_{occ}} (ab||ab), \quad (1.12)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(1)} \rangle = \sum_a^{n_{occ}} \sum_{a<b}^{n_{occ}} \sum_r^{n_{virt}} \sum_{r<s}^{n_{virt}} \frac{(ab||rs)^2}{\mathcal{E}_a + \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_r - \mathcal{E}_s}, \quad (1.13)$$

où $(ab||rs)$ sont les intégrales bi-électroniques impliquant des orbitales occupées (a, b) et virtuelles (r, s) et \mathcal{E}_a est l'énergie de l'orbitales a . Les calculs les plus courants sont au niveau MP2 et utilisent des configurations di-excitées. Cette méthode souffre de sa convergence lente et dans certains cas de divergences d'ordre élevé [26].

1.1.2 La méthode d'interaction de configurations

La fonction d'onde est décrite par une combinaison linéaire de déterminants de Slater [engendrés par les substitutions d'orbitales ou des excitations depuis la configuration $|\Phi_0\rangle = |\Phi_0^{(0)}\rangle$ de référence] qui forment une base complète

$$|\Psi^{CI}\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_a^{n_{occ}} \sum_r^{n_{virt}} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b}^{n_{occ}} \sum_{r<s}^{n_{virt}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c}^{n_{occ}} \sum_{r<s<t}^{n_{virt}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.14)$$

où $|\Phi_a^r\rangle = a_r^+ a_a |\Phi_0\rangle$, $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = a_r^+ a_s^+ a_b a_a |\Phi_0\rangle$ et $|\Phi_{abc}^{rst}\rangle = a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_c a_b a_a |\Phi_0\rangle$ avec a^+ est l'opérateur de création et a l'opérateur d'annihilation.

Le premier terme correspond au déterminant $|\Phi_0\rangle$ pondéré d'un coefficient C_0 , le deuxième $|\Phi_a^r\rangle$ correspond aux configurations simplement excitées, le troisième $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ aux configurations doublement excitées, etc. Les coefficients de l'expansion sont optimisés variationnellement.

On parle alors d'interaction de configuration complete [Full Configuration Interaction] si un calcul prend en compte toutes ces configurations, mais ce traitement est inapplicable en pratique. On tronque généralement aux mono-excitées [Configuration Interaction Singles], aux di-excitées [Singles and Doubles Configuration Interaction] [27], aux tri-excitées [Singles, Doubles and Triples Configuration Interaction] ou encore aux quadri-excitées [Quadratic Configuration Interaction Singles Doubles with approximate Triples] [28]. Cette méthode est cependant dans très coûteuse et ne reste applicable qu'aux petits systèmes. Quand elle est tronquée à un certain niveau d'excitations, l'énergie de corrélation ne croît pas comme elle le devrait, proportionnellement au nombre de particules.

1.1.3 La méthode coupled cluster

Indroduite il y a près de quarante ans par Coester et Kümmel [2] puis par Čížek et d'autres [3–5], la théorie dite de "Coupled Cluster" est sans doute l'une des méthodes les plus performantes parmi celle dont dispose le chimiste théoricien.

L'idée est d'inclure dans la fonction d'onde les configurations excitées non plus par simple combinaison linéaire, comme pour l'interaction de configuration, mais par le biais d'une forme exponentielle de l'opérateur d'onde. On a alors

$$|\Psi^{CC}\rangle = e^T |\Phi_0\rangle, \quad (1.15)$$

T est défini comme la somme des opérateurs d'excitation T_i , $T = T_1 + T_2 + \dots + T_{n_{occ}}$, tel que :

$$T_1 = \sum_a^{n_{occ}} \sum_r^{n_{virt}} t_a^r a_r^+ a_a, \quad (1.16)$$

$$T_2 = \sum_{a<b}^{n_{occ}} \sum_{r<s}^{n_{virt}} t_{ab}^{rs} a_r^+ a_s^+ a_b a_a, \quad (1.17)$$

$$\vdots$$

$$T_{n_{occ}} = \sum_{a<b<c\dots} \sum_{r<s<t\dots} t_{abc\dots}^{rst\dots} a_r^+ a_s^+ a_t^+ \dots a_c a_b a_a. \quad (1.18)$$

En pratique on s'arrêtera à un niveau donné d'excitations, la troncature par exemple à l'ordre deux tient compte des doubles excitations. On montre qu'un développement de Taylor de l'exponentielle e^T permet de retrouver l'expression de la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater qui apparaissent dans l'interaction de configuration. Les amplitudes des excitations multiples étant produit des amplitudes des excitations les plus basses.

Dans le cas le plus fréquent où l'on se limite à $T = T_1 + T_2$, la méthode porte le nom de "Coupled Cluster with Singles and Doubles" (CCSD).

Un raffinement supplémentaire, très employé, est apporté par la théorie de perturbations, qui permet d'inclure l'effet des triples excitations. On parle dans ce cas de la méthode "Coupled Cluster Singles Doubles with approximate Triples" [29, 30].

Le travail actuel revient à un développement semi-perturbatif d'ordre réduit du $|\Phi_0\rangle$ [1]. Il mène à un système d'équations fixant les coefficients des vecteurs des déterminants simplement et doublement excités, qui

- n'exige pas d'assumer une structure exponentielle de l'opérateur d'onde,
- présente l'effet des déviations à l'additivité des énergies d'excitation (déviations qui soit implicitement supposées négligeables dans CCSD),

- et incorpore quelques effets d'ordres élevés par des corrections traduisant l'effet des principe d'exclusion de Pauli et passant par des corrections dites "Exclusion Principle Violating" (EPV) aux énergies d'excitation.

1.2 Formalisme

1.2.1 Généralité

Soit Φ_0 une référence N -électronique simple qui peut être un simple produit antisymétrise de fonctions mono-électroniques comme précédemment, mais qui peut être différent. En pratique il sera un produit de fonctions localisées [orbitales atomiques, singulets de liaisons, fonction singulet de plaquettes] cette référence est supposée être une approximation appropriée de l'état fondamental du système, développé dans la base de Φ_0 et des vecteurs Φ_m orthogonaux à Φ_0 et régi par l'hamiltonien \hat{H} .

L'équation aux valeurs propres dans la normalisation intermédiaire est :

$$\Psi_0 = \Phi_0 + \sum_m C_m \Phi_m. \quad (1.19)$$

L'énergie exacte associée à Φ_0 est donnée par $\langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \Psi_0 \rangle = 0$ et peut être écrite en utilisant l'équation (1.19) comme

$$E = H_{00} + \sum_k H_{0k} C_k, \quad (1.20)$$

où $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$. Les hamiltonien sont bi-électroniques, on appelle h_1 et h_2 les parties mono-électronique et bi-électronique respectivement de l'hamiltonien \hat{H} . Dans ce cas on a

$$\hat{h}_1 = \mathcal{H}^c(i) \text{ et } \hat{h}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{|x_i - x_j|}. \quad (1.21)$$

Dans le suite on travaille avec l'hamiltonien d'ordre-zéro dit "Epstein-Nesbet" [31–33] qui est la partie diagonale de l'hamiltonien \hat{H} dans la base des vecteurs N -électroniques $\{\Phi_0, \dots, \Phi_m, \dots\}$

$$\hat{H}_0 = \sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_m\rangle \langle \Phi_m|, \quad (1.22)$$

et la partie diagonale d'ordre-zéro de l'opérateur de perturbation \hat{V} dans cette base est nulle.

$$\hat{V} = \sum_i \sum_j' |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j|. \quad (1.23)$$

L'hamiltonien étant bi-électronique, il apparaît dans l'équation (1.20), que la connaissance des coefficients des vecteurs des fonctions simplement et du doublement excitées qui interagissent avec Φ_0 , est suffisante pour donner l'énergie de l'état fondamental.

On appelle S_1 l'ensemble des vecteurs Φ_i de *première génération* agissant sur Φ_0 , c'est-à-dire $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \neq 0$,

$$S_1 = \{\Phi_i\}, \quad (1.24)$$

et T_i^+ , l'opérateur créant le vecteur Φ_i de Φ_0 ,

$$\Phi_i = T_i^+ \Phi_0. \quad (1.25)$$

Ces opérateurs peuvent être écrits comme

$$T_i^+ = a_r^+ a_a [1 - \delta_{ra} \langle \Phi_a^r | \hat{h}_1 | \Phi_0 \rangle], \quad (1.26)$$

ou

$$T_k^+ = a_r^+ a_s^+ a_b a_a [1 - \delta_{ra} \delta_{sb} \langle \Phi_{ab}^{rs} | \hat{h}_2 | \Phi_0 \rangle], \quad (1.27)$$

où a^+ et a sont les opérateurs de création et d'annihilation respectivement et δ le symbole de Kroneker.

Les coefficients des vecteurs de première génération peuvent être estimés à partir des équations aux valeurs propres correspondantes. Pour Φ_i l'équation aux valeurs propres $\langle \Phi_i | \hat{H} - E | \Psi_0 \rangle = 0$, peut être écrite en utilisant les équations (1.19) et (1.20) comme

$$\left[H_{ii} - H_{00} - \sum_k H_{0k} C_k \right] C_i + H_{i0} + \sum_{j \in S_1} H_{ij} C_j + \sum_{\alpha \notin S_1} H_{i\alpha} C_\alpha = 0. \quad (1.28)$$

Pour déterminer les coefficients C_i des vecteurs de première génération, il est suffisant d'avoir une *évaluation* du coefficient du Φ_α de vecteurs de la *seconde génération*, c'est-à-dire ceux qui agissent avec les vecteurs Φ_i de S_1 sans appartenir à S_1 . Parmi les vecteurs Φ_α appartenant à la seconde génération on peut distinguer ceux qui sont obtenus à partir du Φ_i par les actions des opérateurs T_k^+ possibles sur Φ_0 (type 1), et les autres qui sont obtenus à partir de Φ_i par les actions des opérateurs R_m^+ différents des T_K^+ (type 2) (voir figure 1.1), c'est-à-dire $R_m^+ \Phi_0 = 0$.

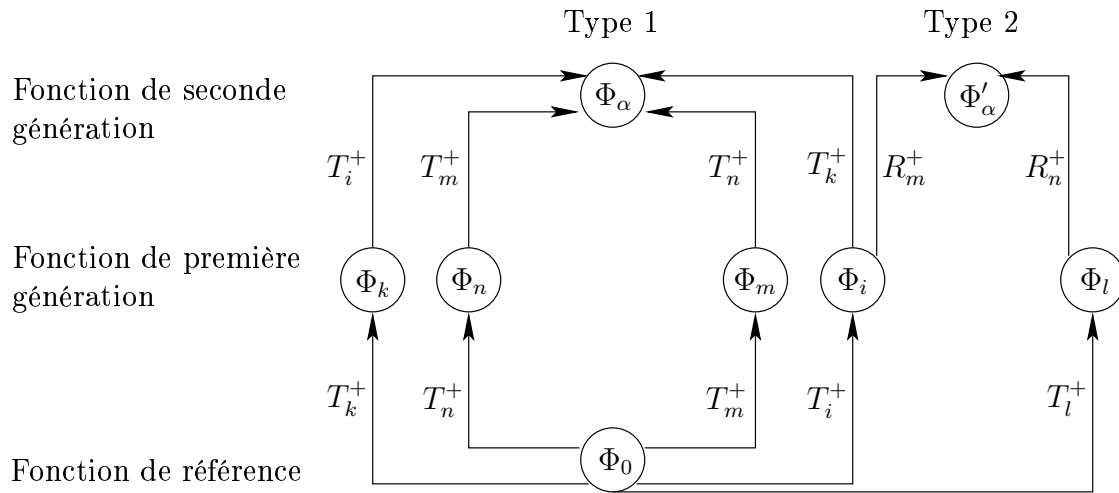


FIG. 1.1: *Illustration de la génération généalogique de Ψ_0 de la fonction de référence Φ_0 .*

Donc la somme des opérateurs T_k^+ et de leurs adjoints $T_k^{+\perp}$ donne l'opérateur d'excitation T ,

$$T = \sum_k (T_k^+ + T_k^{+\perp}), \quad (1.29)$$

et la somme de tous les opérateurs changeant une ou deux fonctions mono-électroniques qui sont différentes des opérateurs T donne l'opérateur R .

Pour les hamiltoniens qui seront considérés ci-après les vecteurs Φ_α de seconde génération sont de type 1 ou de type 2, c'est-à-dire, sont produits comme

$$\Phi_\alpha = T_k^+ T_i^+ \Phi_0, \quad (\text{type 1}), \quad (1.30)$$

ou comme

$$\Phi_\alpha = R_m^+ T_i^+ \Phi_0, \quad (\text{type 2}). \quad (1.31)$$

1.2.2 Evaluation des coefficients des vecteurs de seconde génération

Les opérateurs T_k^+ peuvent en général agir sur Φ_i mais certains d'entre elles sont impossibles ($T_k^+ \Phi_i = 0$). Soit $EPV(i)$ la quantité [34]

$$EPV(i) = \sum_{\substack{k \\ T_k^+ \Phi_i = 0}} H_{0k} C_k. \quad (1.32)$$

On remarque que si $\Phi_\alpha = T_k^+ \Phi_i$, et si T_k^+ est une double excitation, $H_{i\alpha} = H_{0k}$. On introduit l'équation (1.32) dans l'équation (1.28) on obtient

$$\begin{aligned} & [H_{ii} - H_{00} - EPV(i)]C_i + H_{i0} + \sum_{j \in S_1} H_{ij}C_j + \sum_{\substack{k \\ T_k^+ \Phi_i \neq 0}} H_{0k} [C_{T_k^+ \Phi_i} - C_i C_k] + \\ & + \sum_{\substack{m \\ R_m^+ \Phi_i \notin S_1}} \langle \Phi_i | H | R_m^+ \Phi_i \rangle C_{R_m^+ \Phi_i} = 0. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Pour résoudre cette équation en C_i il est suffisant d'avoir une évaluation de second ordre des coefficients $C_{T_k^+ \Phi_i}$ et $C_{R_m^+ \Phi_i}$.

Une évaluation de premier ordre Epstein-Nesbet [31–33] des coefficients C_i donne

$$C_i = \frac{H_{i0}}{H_{00} - H_{ii}}. \quad (1.34)$$

L'introduction de corrections d'EPV dans l'énergie au dénominateur donne :

$$C_i = \frac{H_{i0}}{H_{00} - H_{ii} + EPV(i)}. \quad (1.35)$$

Cette correction incorpore une somme infinie des diagrammes d'ordres impairs [35, 36].

Concernant les vecteurs du type 1

Un vecteur de type 1 $\Phi_\alpha = T_k^+ \Phi_i = T_i^+ \Phi_k = T_k^+ T_i^+ \Phi_0$ peut être également atteint depuis Φ_0 par d'autres couples d'excitations $T_m^+ T_n^+ \Phi_0$ (voir figure 1.1). L'expansion du second ordre de la fonction d'onde donne

$$C_{T_k^+ \Phi_i} = \frac{H_{0k}C_i + H_{0i}C_k + \sum'_{\langle m,n \rangle} [H_{0m}C_n + H_{0n}C_m]}{H_{00} - H_{i+k, i+k}}, \quad (1.36)$$

où $H_{i+k, i+k} = \langle \Phi_{T_k^+ \Phi_i} | H | \Phi_{T_k^+ \Phi_i} \rangle$ et $\sum'_{\langle m,n \rangle}$ parcourt les couples $T_m^+ T_n^+ \Phi_0 = T_k^+ T_i^+ \Phi_0$ mais différents du couple ik . Une somme infinie des diagrammes mènerait à l'introduction d'une correction d'EPV dans l'énergie au dénominateur. Introduisant

$$EPV(i+k) = \sum_{T_l^+ T_k^+ \Phi_i = 0} H_{0l} C_l, \quad (1.37)$$

on remplace $H_{00} - H_{i+k,i+k}$ par $H_{00} - H_{i+k,i+k} + EPV(i+k)$ on obtient

$$C_{T_k^+ \Phi_i} = \frac{H_{0k}C_i + H_{0i}C_k + \sum'_{\langle m,n \rangle} [H_{0m}C_n + H_{0n}C_m]}{H_{00} - H_{i+k,i+k} + EPV(i+k)}. \quad (1.38)$$

Maintenant prenant avantage de l'équation (1.35) c'est-à-dire, en remplaçant H_{0i} et H_{0k} par les produits $C_i[H_{00} - H_{ii} + EPV(i)]$ et $C_k[H_{00} - H_{kk} + EPV(k)]$ dans l'équation (1.38) on obtient une expression plus proche du développement de CC :

$$C_{T_k^+ \Phi_i} = C_i C_k \left[\frac{H_{00} - H_{ii} + EPV(i) + H_{00} - H_{kk} + EPV(k)}{H_{00} - H_{i+k,i+k} + EPV(i+k)} \right] + \sum'_{\langle m,n \rangle} C_m C_n \left[\frac{H_{00} - H_{mm} + EPV(m) + H_{00} - H_{nn} + EPV(n)}{H_{00} - H_{i+k,i+k} + EPV(i+k)} \right]. \quad (1.39)$$

La théorie de CC écrit

$$C_{T_k^+ \Phi_i} = C_i C_k + \sum'_{\langle m,n \rangle} C_m C_n, \quad (1.40)$$

ce qui ignore la déviation possible à l'additivité des énergies aux dénominateurs, c'est-à-dire qui suppose $H_{00} - H_{i+k,i+k} = H_{00} - H_{ii} + H_{00} - H_{kk}$.

En utilisant la notation compacte $\Delta_i = H_{ii} - H_{00}$, $\Delta_{i+k} = H_{i+k,i+k} - H_{00}$, on obtient

$$C_{T_k^+ \Phi_i} - C_i C_k = C_i C_k \left[\frac{-\Delta_i + EPV(i) - \Delta_k + EPV(k)}{-\Delta_{i+k} + EPV(i+k)} - 1 \right] + \sum'_{\langle m,n \rangle} C_m C_n \left[\frac{-\Delta_m + EPV(m) - \Delta_n + EPV(n)}{-\Delta_{i+k} + EPV(i+k)} \right]. \quad (1.41)$$

$T_m^+ T_n^+ \Phi_0 = T_k^+ T_i^+ \Phi_0$

On note que s'il y a seulement un chemin pour créer $\Phi_\alpha = \Phi_{i+k}$ depuis Φ_0 en passant par des déterminants intermédiaires de coefficients non nuls la dernière somme de l'équation (1.41) disparaît. Si les énergies d'excitation (comprenant éventuellement les corrections d'EPV) sont additives, le premier terme après l'égale dans l'équation (1.41) disparaît en accord avec l'annulation des diagrammes non liés. Ce sera le cas dans les applications pour les réseaux de spins couplés par des interactions entre proches voisins quand les excitations T_i^+ et T_k^+ concerneront des liaisons lointaines.

Concernant les vecteurs du type 2

Les vecteurs du type 2, $R_m^+ \Phi_i$, peuvent être également atteints depuis Φ_0 par d'autres ensembles d'excitation $R_n^+ \Phi_l$ (voir figure 1.1). L'expansion au second ordre de la fonction d'onde donne

$$C_{R_m^+ \Phi_i} = \frac{H_{i,R_m^+} C_i + \sum'_{\langle n,l \rangle} H_{l,R_n^+} C_l}{H_{00} - H_{R_m^+ i, R_m^+ i}}, \quad (1.42)$$

où $H_{i,R_m^+} = \langle \Phi_i | H | R_m^+ \Phi_i \rangle$, $H_{R_m^+ i, R_m^+ i} = \langle R_m^+ \Phi_i | H | R_m^+ \Phi_i \rangle$ et $\sum'_{\langle n,l \rangle}$ parcourt les couples $R_n^+ T_l^+ \Phi_0 = R_m^+ T_i^+ \Phi_0$ mais différents du couple im . Une addition infinie des diagrammes mènerait à l'introduction des corrections d'EPV dans les énergies au dénominateur

$$EPV(R_m^+ i) = \sum_{\substack{p \\ R_p^+ R_m^+ \Phi_i = 0}} H_{0p} C_p. \quad (1.43)$$

De façon analogue à l'équation (1.38) on obtient

$$C_{R_m^+ \Phi_i} = \frac{H_{i,R_m^+} C_i}{-\Delta_{R_m^+ i} + EPV(R_m^+ i)} + \sum'_{\substack{\langle n,l \rangle \\ R_n^+ \Phi_l = R_m^+ \Phi_i}} \frac{H_{l,R_n^+} C_l}{-\Delta_{R_m^+ i} + EPV(R_m^+ i)}. \quad (1.44)$$

1.2.3 Equations finales et commentaires

Si R_m^+ est un opérateur bi-électronique, $H_{i,R_m^+} = H_m$ et l'équation aux valeurs propres relative à Φ_i sera

$$\begin{aligned} & [\Delta_i - EPV(i)] C_i + H_{i0} + \sum_{j \in S_1} H_{ij} C_j + \\ & + \sum_k H_{0k} C_k C_i \left[\frac{\Delta_i - EPV(i) + \Delta_k - EPV(k)}{\Delta_{i+k} - EPV(i+k)} - 1 \right] + \\ & + \sum'_{\langle m,n \rangle} H_{0k} C_m C_n \left[\frac{\Delta_m - EPV(m) + \Delta_n - EPV(n)}{\Delta_{i+k} - EPV(i+k)} \right] + \\ & + \sum_{\substack{m \\ R_m^+ \Phi_0 = 0}} \frac{H_m^2 C_i}{-\Delta_{R_m^+ i} + EPV(R_m^+ i)} + \sum'_{\langle n,l \rangle} \frac{H_m H_n C_l}{-\Delta_{R_m^+ i} + EPV(R_m^+ i)} = 0. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Ce sera notre équation de base . On peut la comparer aux équations de CC habituelles. La similitude et les différences apparaissent clairement si on considère le cas d'un Φ_0 obtenu par un calcul Self-Consistent Field . Alors les vecteurs de la première génération sont tous les doublement excités (les doubles), par conséquent la méthode devrait être comparée à une expansion [Coupled Cluster Doubles (CCD)].

Les différences sont les suivantes :

- l'effet des quadruples dans le CCD ne tient pas compte des déviations possibles à l'additivité des dénominateurs et la somme finie sur k se réduit à

$$\sum_{\substack{k \\ T_k^+ \Phi_i \neq 0}} C_k C_i + \sum'_{\langle m,n \rangle} C_m C_n. \quad (1.46)$$

$T_m^+ T_n^+ \Phi_0 = T_k^+ T_i^+ \Phi_0$

Nous tenons compte de la déviation à l'additivité des énergies aux dénominateurs,

- on garde le couplage avec le simples et le triples par la dernière addition. Par conséquent notre méthode serait semblable à un [Coupled Cluster Singles Doubles with approximate Triples CCD(ST)],
- et notre traitement semi-perturbatif des simples et des triples inclut des corrections d'EPV dans les énergie aux dénominateurs. Ces corrections apparaissent également dans l'effet des déviations à l'additivité des énergies d'excitation multiples. La plupart de ces effets ont été considérées dans des travaux antérieurs [37, 38], qui ont été exprimés dans un formalisme d'hamiltonien intermédiaire, exigeant un habillage itératif de petites matrices. L'ensemble d'équations non linéaires couplées (équation (1.45)) est beaucoup plus clair.

1.3 Applications

Comme il sera montré dans cette section la méthode est d'une simplicité extrême quand on l'applique

- aux réseaux périodiques des spins et d'électrons [39, 40],
- régis par les hamiltoniens modèles qui présentent seulement des interactions à courtes distances (habituellement entre les atomes plus proches voisins),
- à condition qu'on parte d'une fonction d'onde totalement localisée (orbitales atomiques, singulets de liaisons).

La méthode CC est en général structurée par une hiérarchie des excitations. On traite par exemple toutes les excitations simples et doubles. Ici on adopte une stratégie différente, puisqu'on suit l'engendrement généalogique de Ψ_0 à partir de Φ_0 sous les applications successives de H . En raison du caractère localisé du Φ_0 et de la nature à courte portée de l'opérateur dans H , les vecteurs de première génération impliqueront des excitations à courtes distances seulement, et dans les systèmes périodiques on aura un nombre limité de types d'excitations de première génération. Dans ces conditions le nombre de coefficients à déterminer est extrêmement réduit, et leurs valeurs sont obtenues en résolvant un ensemble d'équations polynômiales couplées, ce qui peut être fait sur une calculatrice.

Dans cette partie on va prendre quelques exemples illustrant la dérivation des équations perturbatives autocohérentes pour les réseaux de spin simples (chaîne 1-D, réseau 2-D carré simple) régis par l'hamiltonien de Heisenberg

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} 2J_{ij} \left(S_i S_j - 1/4 \right), \quad (1.47)$$

où $\langle i, j \rangle$ représente le couple en interaction et J_{ij} est l'amplitude du couplage. Cet hamiltonien diffère de la forme usuelle de l'hamiltonien du type $\sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} S_i S_j$ par un décalage du zéro d'énergie (l'énergie de l'état ferromagnétique étant prise ici comme zéro d'énergie) et par un facteur de deux. On compare les énergies de cohésion résultantes aux valeurs exactes ou quasi exactes.

1.3.1 Chaîne de spin 1-D

La fonction de référence peut être soit une fonction d'Ising Φ_0 soit un produit des singulets des liaisons Φ'_0 , on a fait le calcul des énergies de cohésion à partir de deux ces fonctions. On sait que l'énergie de cohésion dans ce système est $E_{coh}^{exacte} = (-2 \ln 2)J = -1.386J$.

Calcul de l'énergie de cohésion à partir d'une fonction d'Ising

Dans ce cas tous les liens sont égaux et il y a une alternance de spin entre les atomes adjacents, l'énergie par atome d'ordre zéro est $E_{coh}^{(0)} = -J$.

Il y a seulement un type de vecteurs Φ_i dans S_1 celui obtenu à partir d'un échange de spin ($T_i^+ \Phi_0$) sur un lien i (voir figure 1.2), du coefficient C_i , couplé par J avec le Φ_0 , par

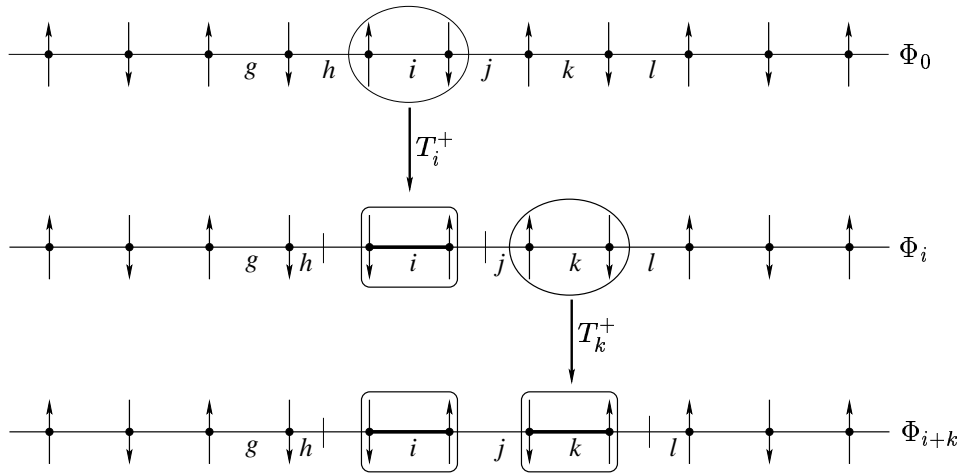


FIG. 1.2: La généalogie de la fonction d'onde à partir de la fonction d'Ising Φ_0 pour la chaîne de spin 1-D. Φ_0 = fonction de référence, $\Phi_i = T_i^+ \Phi_0$ = fonction de première génération et $\Phi_{i+k} = T_k^+ \Phi_i$ = fonction de seconde génération. Les barres perpendiculaires aux liaisons indiquent les frustrations.

conséquent

$$H_{i0} = J, E_{coh} = -J(1 - C), H_{ii} - H_{00} = \Delta_i = 2J \text{ et } EPV(i) = 3JC,$$

puisque trois processus possibles sur Φ_0 sont impossibles sur Φ_i .

Une évaluation simple de second ordre de l'énergie mènerait à

$$C_i = H_{i0}/(H_{00} - H_{ii}) \Rightarrow 2C + 1 = 0 \Rightarrow C = -0.5 \text{ et } E_{coh}^{(2)} = -1.5J,$$

cette valeur est beaucoup plus grande que la valeur exacte $E_{coh}^{exact} = -2J \ln 2 = -1.386J$.

Inclure les EPV dans le dénominateur donnerait

$$C_i = H_{i0}/[H_{00} - H_{ii} + EPV(i)] \Rightarrow -3C^2 + 2C + 1 = 0 \Rightarrow C = -0.333 \text{ et } E_{coh}^{(2)} = -1.333J,$$

ce qui est déjà une meilleure évaluation. Il n'y a aucun couplage entre les vecteurs Φ_i et $\Phi_j \in S_1$.

Les vecteurs de la seconde génération Φ_{i+k} sont obtenus par deux échanges de spin sur des liens i et k (voir figure 1.2). Si les liens i et k sont lointains les vecteurs doublement excités ($T_k^+ T_i^+ \Phi_0$) auront un coefficient $C_{i+k} = C_i C_k$ puisque

- il n'y a aucun autre couple d'excitation de la première génération $T_m^+ T_n^+ \Phi_0 = T_k^+ T_i^+ \Phi_0$,
- les énergies d'excitation sont additives.

Les seules exceptions concernent les doubles échanges $T_i^+T_g^+$ et $T_i^+T_k^+$ sur les liaisons secondes voisines. Pour eux $\Delta_{i+k} = 2J$, $EVP(i+k) = 5JC$. Leur coefficient peut être évalué selon l'équation (1.39) comme

$$C_{i+k} = 2C^2 \left(\frac{2J - 3CJ}{2J - 5CJ} \right), \quad (1.48)$$

et l'équation finale qui spécifie l'équation (1.45) est

$$-3C^2 + 2C + 1 + 2C^2 \left(\frac{2 - C}{2 - 5C} \right) = 0. \quad (1.49)$$

On résout cette équation qui donne $C = -0.375$ et $E_{coh} = -1.3751J$.

Calcul de l'énergie de cohésion à partir d'une fonction produit des singulets des liaisons

Ici, l'énergie par liaison d'ordre zéro est $E_{liaison}^{(0)} = -2.5J$ d'après l'équation (A.6), c'est-à-dire l'énergie par atome d'ordre zéro est $E_{coh}^{(0)} = -1.25J$. Il y a seulement un type de vecteurs Φ'_{ij} dans S_1 , ceux obtenus comme produits de deux mono-excitations triplets sur les liens i et j en interaction (voir figure 1.3), de coefficient C_{ij} . Un tel vecteur interagit avec Φ'_0 par $h = \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ij} \rangle$, et un calcul montre aisément (voir annexe A) que

$$\begin{aligned} E_{coh} &= E_{coh}^{(0)} + (1/2)H_{0,ij}C_{ij} = -(5 - \sqrt{3}C)(J/4) \text{ (voir l'équation (A.10))}, \\ h &= H_{0,ij} = (\sqrt{3}/2)J \text{ (voir l'équation (A.11))}, \\ \Delta_{ij} &= H_{ij,ij} - H_{0,0} = 3J \text{ (voir l'équation (A.15))}, \\ EPV(ij) &= 3H_{0,ij}C_{ij} = 3hC = (3\sqrt{3}C)(J/2). \end{aligned}$$

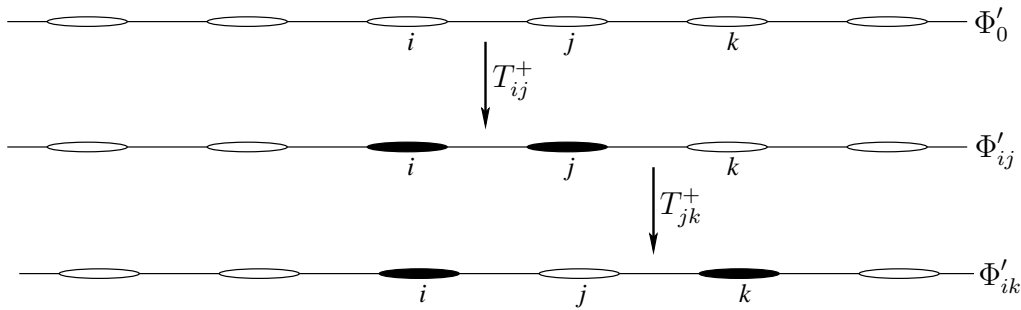


FIG. 1.3: La généalogie de la fonction d'onde à partir des produits des singulets \circ des liaisons pour le chaîne de spin 1-D. Les symboles sombres \bullet représentent les triplets locaux. Φ'_0 = fonction de référence, Φ'_{ij} = fonction de première génération et Φ'_{ik} = fonction de seconde génération.

Une évaluation simple du second ordre de l'énergie mènerait à

$$C_{ij} = H_{0,ij}/[H_{00} - H_{ij,ij}] \Rightarrow 3C + \sqrt{3}/2 = 0 \Rightarrow C = -0.2886 \text{ et } E_{coh}^{(2)} = -1.375J.$$

Inclure les EPV dans le dénominateur donnerait

$$C_{ij} = H_{0,ij}/[H_{00} - H_{ij,ij} + EPV(ij)] \Rightarrow -3\sqrt{3}/2C^2 + 3C + \sqrt{3}/2 = 0 \Rightarrow C = -0.2391 \text{ et } E_{coh}^{(2)} = -1.353J.$$

Les vecteurs de seconde génération sont obtenus par propagation d'une mono-excitation triplet du lien j vers le lien k par une desexcitation sur j et une excitation sur k comme dans la figure 1.3. Dans ce cas on a $\Delta_{ik} = 4J$ et $EPV(ik) = 4hC$ et le coefficient C_{ik} peut être évalué selon l'équation (1.38) et on utilise l'équation (A.20) pour évaluer l'amplitude de la propagation de l'excitation

$$C_{ik} = \frac{-2hC}{(-4J + 4hC)\sqrt{3}}. \quad (1.50)$$

L'équation finale qui spécifie l'équation (1.45) est

$$-3\sqrt{3}/2C^2 + 3C + \sqrt{3}/2 + \frac{C}{2\sqrt{3}C - 4} = 0. \quad (1.51)$$

On résout cette équation qui donne $C = -0.2512$ et $E_{coh} = -1.3588J$.

On remarque que l'énergie de cohésion calculée en partant de Φ_0 qui est fonction d'Ising est meilleure que la valeur obtenue à partir de Φ'_0 . On resume les résultats dans le tableau 1.1, et on les compare avec la valeur de l'énergie exacte.

Approximation	Ising		singulets de liaisons		E_{coh}^{exacte}
	C	E_{coh}	C	E_{coh}	
CC	-0.5	-1.5J	-0.2886	-1.375J	-1.3862J
CC + EPV	-0.3333	-1.3333J	-0.2391	-1.353J	-1.3862J
CC + EPV + déviation de l'additivité	-0.3751	-1.3751J	-0.2512	-1.3588J	-1.3862J

TAB. 1.1: Calcul de l'énergie de cohésion de la chaîne 1-D, à partir des fonctions d'Ising Φ_0 , et de produit de singulets des liaisons Φ'_0 .

1.3.2 Réseau de spin 2-D carré simple

De la même manière que la chaîne 1-D, la fonction de référence est soit une fonction d'Ising soit un produit des singulets des liaisons.

Calcul de l'énergie de cohésion à partir d'une fonction d'Ising

Les énergies de cohésion d'ordre zéro et d'exacte sont $E_{coh}^{(0)} = -2J$ et $E_{coh} = -2J(1-C)$, respectivement où C est le coefficient relatif à un échange de spin sur un lien.

Si j'ai échangé les spins sur le lien i par exemple on a :

$$H_{i0} = J \text{ couplage entre } \Phi_0 \text{ et } \Phi_i,$$

$$\Delta_i = H_{ii} - H_{00} = 6J, \text{ frsutré 6 liaisons (voir figure 1.4),}$$

$$EPV(i) = 7JC, \text{ 7 processus possibles sur } \Phi_0 \text{ sont impossibles sur } \Phi_i \text{ (voir figure 1.4).}$$

Les coefficients des vecteurs doublement excités sont $C_{i+k} = C_i C_k$, excepté ce qui suit

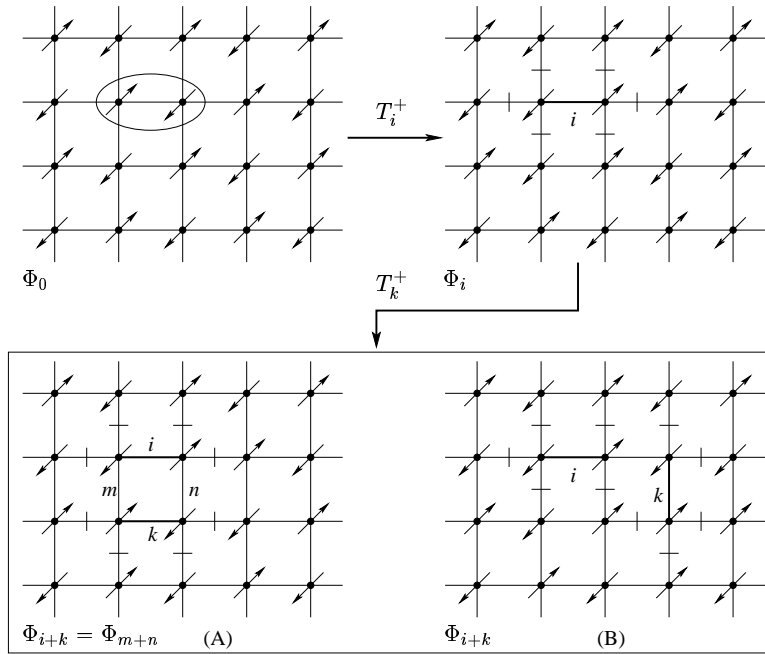


FIG. 1.4: La généalogie de la fonction d'onde à partir de la fonction d'Ising Φ_0 pour le réseau de spin 2-D carré simple. $\Phi_0 =$ fonction de référence, $\Phi_i = T_i^+ \Phi_0 =$ fonction de première génération et $\Phi_{i+k} = T_k^+ \Phi_i =$ fonction de seconde génération. Les barres perpendiculaires aux liaisons indiquent les frustrations.

- échanges de spin sur le même plaquette. Il y a deux telles doubles excitations pour le lien i , puisque $T_i^+ T_k^+ \Phi_0 = T_m^+ T_n^+ \Phi_0$ (voir figure 1.4 (A)). Donc on a

$$\begin{aligned}\Delta_{i+k} &= 8J, \\ EPV(i+k) &= 12JC, \\ C_{i+k} &= 2C^2 \left(\frac{12-14C}{8-12C} \right),\end{aligned}$$

- les échanges de spins sur le lien second voisin (voir figure 1.4 (B)). On a

$$\begin{aligned}\Delta_{i+k} &= 10J, \\ EPV(i+k) &= 13JC, \\ C_{i+k} &= C^2 \left(\frac{12-14C}{10-13C} \right).\end{aligned}$$

L'équation finale qui spécifie l'équation (1.45) est

$$(6-7C) + 1 + 2C^2 \left(\frac{16-16C}{8-12C} \right) + 14C^2 \left(\frac{2-C}{10-13C} \right) = 0. \quad (1.52)$$

La solution donc est $C = -0.16327$ et $E_{coh} = -2.3265J$ à comparer aux meilleures évaluations de QMC [41, 42] qui donnent $-2.3386J$ et $-2.3388J$. Les erreurs sont 0.51% et 0.52%. Notre évaluation peut être comparée aux évaluations classiques de CC [43, 44] qui donnent

- 2.2970J avec des opérateur de deux-corps,
- 2.3274J avec des opérateur de quatre-corps,
- 2.3340J avec des opérateur de six-corps,
- 2.3364J avec des opérateur de huit-corps.

L'utilisation des opérateurs de N-corps rend l'algorithme beaucoup plus complexe. Nos résultats n'impliquent que des opérateurs à deux-corps, et nous avons la même exactitude qu'en manipulant des opérateurs à quatre-corps.

Calcul de l'énergie de cohésion à partir d'une fonction produit de singulets des liaisons

On va recalculer l'énergie de cohésion à partir d'une fonction produit de singulets des liaisons. Il y a deux possibilités de mettre les singulets soit en colonne comme montré dans la figure 1.5 soit décalés (figure 1.6). Dans le premier cas on a deux types d'excitations soit

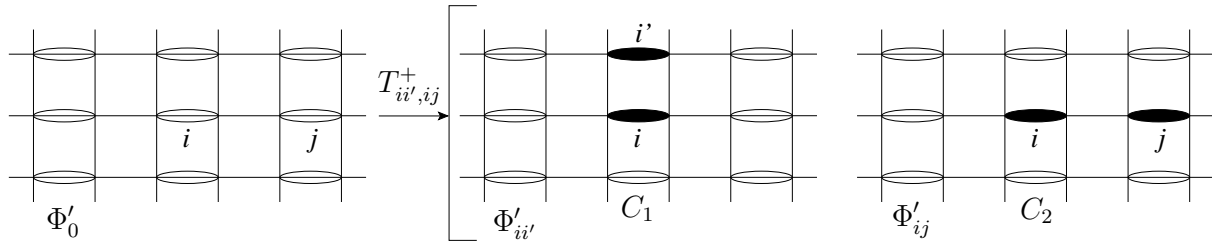


FIG. 1.5: La généalogie de la fonction d'onde à partir des produits de singulets \ominus des liaisons en colonne pour le réseau de spin 2-D carré simple. Les symboles sombres \bullet représentent les triplets locaux. Φ'_0 = fonction de référence, $\Phi'_{ii'}$, Φ'_{ij} types de fonctions de première génération. Les fonctions de seconde génération sont trop nombreuses pour figurer ici.

superposées de coefficient C_1 , pour les quelles on a un élément d'interaction avec la fonction de référence Φ'_0 , $h_1 = \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ii'} \rangle = \sqrt{3}J$, et le second type, d'excitations colineaires de coefficient C_2 , avec un élément d'interaction $h_2 = \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ij} \rangle = \sqrt{3}J/2$.

L'énergie de cohésion évaluée selon l'équation (A.10) est

$$E_{coh} = \frac{-7J + 2h_1C_1 + 2h_2C_2}{4}, \quad (1.53)$$

les équations qui donnent C_1 et C_2 sont des spécifications de l'équation (1.45)

$$[2J - 3h_1C_1 - 4h_2C_2]C_1 + h_1 - \frac{1}{3} \left[\frac{4h_1^2C_1 + 8h_2(h_1C_2 + h_2C_1)}{4J - (4h_1C_1 + 4h_2C_2)} \right] = 0, \quad (1.54)$$

$$[3J - 4h_1C_1 - 3h_2C_2]C_2 + h_2 - \frac{1}{3} \left[\frac{8h_1(h_1C_2 + h_2C_1) + 4h_2^2C_2}{4J - (4h_1C_1 + 4h_2C_2)} \right] = 0. \quad (1.55)$$

On résout ce système d'équations couplées, et on obtient $C_1 = -0.43746$, $C_2 = -0.20254$ et $E_{coh} = -2.21655J$.

Dans le second cas, c'est-à-dire dans le cas décalé, on a un seul type d'excitations de coefficient C comme il apparaît dans la figure 1.6, a un élément d'interaction avec la fonction de référence Φ''_0 , $h = \langle \Phi''_0 | H | \Phi''_{ij} \rangle = \sqrt{3}J/2$.

L'énergie de cohésion évaluée aussi selon l'équation (A.10)

$$E_{coh} = \frac{-7J + 6hC}{4}, \quad (1.56)$$

l'équation qui donne est une spécification de l'équation (1.45) C est

$$[3J - 11hC]C + h - \frac{4hC}{\sqrt{3}} - \frac{1}{3} \left[\frac{20h^2C}{4J - 12hC} \right] = 0. \quad (1.57)$$

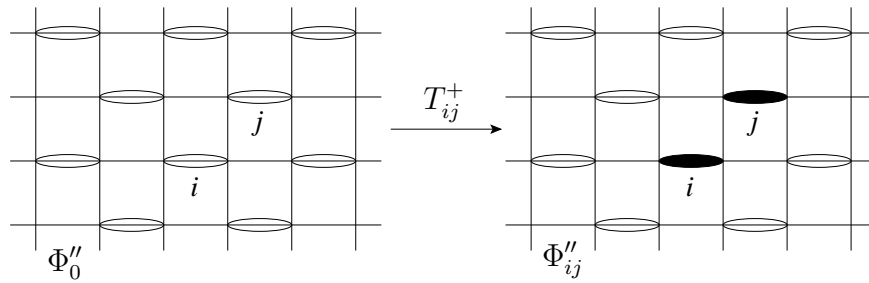


FIG. 1.6: La généalogie de la fonction d'onde à partir des produits des singulets $\text{---}\text{---}$ des liaisons décalé pour le réseau de spin 2-D carré simple. Les symboles sombres $\bullet\text{---}\bullet$ représentent les triplets locaux. Φ_0'' = fonction de référence, Φ_{ij}'' = fonction de première génération. Les fonctions de seconde génération sont trop nombreuses pour figurer ici.

On résout cette équation qui donne $C = -0.30411$ et $E_{coh} = -2.14506J$.

On constate que l'énergie de cohésion calculée en partant de Φ_0 qui est fonction d'Ising est meilleure que les deux valeurs obtenues à partir de Φ_0' et Φ_0'' , qui restent très loin de la valeur exacte. Il semble donc que les développements partant de Φ_0' et Φ_0'' ne convergent pas vers Ψ_0 mais peut être, comme on le verra sur le réseau plaquette (chapitre 4) vers des états métastables.

1.4 Conclusion

La méthode ici présentée est basée sur l'expansion perturbative de la fonction d'onde mais elle n'est pas strictement perturbative. Elle est perturbative en ce sens qu'elle suit une génération généalogique de la fonction d'onde et qu'elle emploie (ou s'appuie sur) des évaluations perturbatives des coefficients des vecteurs de la seconde génération.

Mais elle n'est pas perturbative dans le sens où les coefficients des vecteurs de première génération sont obtenus en résolvant un ensemble d'équations polynômiales couplées. Elle peut être comparée à la méthode CC (et en particulier à la version CCD(ST)) dont elle diffère par la considération des déviations possibles à l'additivité des énergies d'excitations multiples et par l'introduction des corrections d'EPV dans les énergies aux dénominateurs.

Bien que parfaitement applicable aux calculs *ab initio*, la méthode a été essentiellement conçue pour l'étude des réseaux périodiques et les hamiltoniens modèles. Dans ces cas à partir de fonctions fortement localisées d'ordre zéro, la méthode est analytique, elle mène à des expressions polynômiales simples, présentant un nombre très limité de variables (une

par type de liaison dans la plupart des cas), qui peuvent être résolues sur une calculette. L'exactitude d'une méthode aussi simple est surprenante, comme illustré ci-dessus. Elle fournit un outil exploratoire élégant pour l'étude des réseaux périodiques de spin. La méthode est naturellement applicable aux hamiltoniens de Hubbard, dont les solutions exactes ne sont pas connues (exceptée la chaîne 1-D régulière) et aux réseaux 2-D ou 3-D. Puisque la méthode explore seulement la physique autour d'une liaison donnée (jusqu'à six liaisons dans chaque direction) elle peut mener à quelques discussions qualitatives stimulantes pour évaluer ce qui est local ou régional et véritablement collectif dans l'énergie de cohésion des systèmes delocalisés [39,40]. La méthode actuelle fournit essentiellement une évaluation de l'énergie de l'état fondamental. Elle peut également fournir des fonctions de corrélation à courtes distances. Le caractère localisé de Φ_0 et le fait que les processus d'excitation jouant un rôle dans les processus de bas ordre considérés concernent seulement quelques liaisons empêchent de donner des évaluations de la corrélation au delà de cette limite.

Chapitre 2

Techniques de renormalisation

2.1 Introduction

L'idée qu'on peut voir un réseau de sites périodique comme construit par des blocs de sites agissants entre eux, plutôt qu'en tant que fait de sites agissant l'un avec l'autre, est informatiquement et intellectuellement attrayante et a reçu plusieurs exploitations. Ce processus consiste à procéder à des changements d'échelle. La proposition par Wilson du Groupe de Renormalisations dans l'Espace Réel [19] est certainement l'illustration la plus élégante de cette idée, puisqu'elle peut être infiniment réitérée et converge asymptotiquement sur les points d'accumulation physiquement significatifs. La méthode dans sa version originale consiste en troncation simple et sévère de l'espace de Hilbert en considérant seulement les plus bas états de chaque bloc et les produits des fonctions propres de bloc choisies pour approcher les fonctions propres des blocs de blocs. La méthode s'est avérée malheureusement être numériquement inefficace. Les travaux récents ont prouvé que ses applications peuvent être spectaculairement améliorées quand on définit des interactions effectives entre les blocs. Ces interactions effectives peuvent être calculées soit en utilisant la théorie des perturbations quasi-dégénérées, comme pratiqué par M.B. LePetit et E. Manousakis [45], soit à partir de la connaissance du spectre exact des dimères (ou des trimères) des blocs en utilisant la théorie des hamiltoniens effectifs de Bloch [8], qui permet de renormaliser efficacement les interactions entre les blocs. C'est pourquoi on présentera d'abord la théorie des hamiltoniens effectifs. La technique dite "Contractor Renormalization" (CORE) [46–49] considère des blocs, conserve quelques valeurs propres $|I_A\rangle$ de chaque bloc A et définit des

interactions effectives entre blocs $\langle I_A J_B | H^{eff} | K_A L_B \rangle$, en utilisant le spectre du problème AB et de la théorie des hamiltoniens effectifs de Bloch. Dans la plupart des applications la taille des blocs demeure petite, plusieurs états par blocs sont gardés, les interactions effectives sont tirées de la connaissance du spectre des trimères et ou des tétramères des blocs. La complexité de l'hamiltonien effectif résultant empêche en général de procéder à des itérations ultérieures. J.-P Malrieu et N. Guihéry ont proposé une variante spécifique de la méthode sous le nom de RSRG-EI [6], qu'on va présenter dans section 2 du ce chapitre et qui traite des réseaux de spins en considérant des blocs avec un nombre impair de sites et un état fondamental doublet. Les blocs sont alors des quasi-spins. A partir du spectre des dimères ou des trimères des blocs on peut définir un hamiltonien d'Heisenberg entre blocs. Un dessin approprié des blocs permet fréquemment un isomorphisme entre le réseau original et le réseau des blocs. Par conséquent le processus peut être itéré, exhibant des rapports critiques des interactions et des points d'accumulation élémentaires.

Les études méthodologiques ont examiné le dilemme suivant dans la recherche de l'exactitude maximum

- considérer de plus grands blocs et seulement des dimères de blocs (c'est-à-dire, interactions effectives à deux-corps seulement), ou
- considérer de plus petits blocs et des trimères ou tétramères (c'est-à-dire, trois et quatre interactions de blocs),

et montré que dans la plupart des cas la première solution est suffisante. Dans un esprit assez semblable on peut mentionner la méthode Block Correlated Coupled Cluster [50] qui utilise le formalisme de CC [2–5] à partir du produit des fonctions propres de l'état fondamental pour chaque bloc. Une philosophie semblable (avec de petits blocs) est présente dans les applications du formalisme autocohérent perturbatif [1] aux réseaux périodiques présenté dans le chapitre précédent. Ces deux dernières méthodes ne fournissent pas des informations sur les gaps, alors que le CORE et le RSRG-EI apportent de bonnes évaluations sur eux.

Pour un calcul direct du gap on a développé une méthode basée sur les mêmes principes que le RSRG-EI, mais à partir des blocs constitués d'un nombre pair des sites et ayant un état fondamental singulet non-dégénéré. C'est la REM qu'on va présenter dans la dernière section du ce chapitre.

2.2 Les hamiltoniens effectifs

2.2.1 La théorie des perturbations quasi-dégénérées

La théorie des perturbations quasi-dégénérées [Quasi-Degenerate Perturbation Theory (QDPT)] permet de traiter les problèmes de quasi-dégénérescence. Elle est, comme les méthodes de type CC, size consistente. Son objectif est cependant plus ambitieux : il consiste à déterminer simultanément l'énergie exacte et la projection sur un espace sélectionné des fonctions d'onde exactes de plusieurs états. Elle constitue en quelque sorte une interaction de configurations tronquée habillée. Il existe diverses formulations de la QDPT, celle qui est présentée ici a été développée par Lindgren [51, 52] à partir des équations de Bloch généralisées [53, 54].

L'espace vectoriel associé à un hamiltonien H d'équation aux valeurs propres $H\Psi_m = E_m\Psi_m$ et de dimension p peut être partitionné en deux sous-espaces : l'espace modèle S_0 et son complémentaire orthogonal (l'outer space) S_0^\perp . Les projecteurs associés à ces deux sous-espaces sont respectivement :

$$P_0 = \sum_{m=1}^{N_m} |m\rangle\langle m| \text{ et } Q_0 = \sum_{\alpha=N_m+1}^p |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad (2.1)$$

avec $P_0 + Q_0 = 1$.

La méthode consiste à déterminer un hamiltonien effectif H^{eff} défini dans l'espace modèle S_0 de dimension N_m [55], tel que :

$$H^{eff}\tilde{\Psi}_m = E_m\tilde{\Psi}_m, \quad m \in [1, N_m], \quad (2.2)$$

$$P_0\Psi_m = \tilde{\Psi}_m, \quad (2.3)$$

où E_m sont des valeurs propres de l'hamiltonien exact H et $\tilde{\Psi}_m$ sont les projections des vecteurs propres correspondants sur l'espace modèle (voir figures 2.1 et 2.2). On appelle S l'espace cible de dimension N_m des vecteurs Ψ_m . On note que S_0 est choisi de sorte que les projections des Ψ_m sur S_0 soient linéairement indépendantes. Ces projections peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire des déterminants Φ_k formant une base de S_0 . La recherche d'un hamiltonien effectif consiste en la détermination d'un opérateur pour lequel les sous-espaces S_0 et S_0^\perp sont découplés (deux matrices blocs). On définit un opérateur Ω (appelé opérateur d'onde) comme un pseudo-inverse de P_0 :

$$\Omega \tilde{\Psi}_m = \Psi_m, \quad (2.4)$$

$$\Omega P_0 \Psi_m = \Omega \tilde{\Psi}_m = \Psi_m, \quad m \in [1, N_m], \quad (2.5)$$

$$\Omega Q_0 = 0, \quad (2.6)$$

car Ω vérifie en normalisation intermédiaire :

$$\Omega^2 = \Omega, \quad (2.7)$$

$$\Omega = \Omega P_0 = P_0 + Q_0 \Omega. \quad (2.8)$$

Il est désormais possible de définir H^{eff} . En partant de l'équation aux valeurs propres de H :

$$H \Psi_m = E_m \Psi_m, \quad m \in [1, p], \quad (2.9)$$

et en faisant agir P_0 par le gauche, on obtient

$$P_0 H \Psi_m = E_m P_0 \Psi_m, \quad m \in [1, p]. \quad (2.10)$$

Lorsqu'on se restreint aux N_m valeurs propres cherchées, l'équation (2.10) est équivalente à :

$$P_0 H \Omega \tilde{\Psi}_m = E_m \tilde{\Psi}_m, \quad m \in [1, N_m], \quad (2.11)$$

$$(P_0 H \Omega P_0)(P_0 \Psi_m) = E_m (P_0 \Psi_m), \quad (2.12)$$

$$H^{eff} \tilde{\Psi}_m = E_m \tilde{\Psi}_m. \quad (2.13)$$

L'hamiltonien effectif est donc de la forme

$$H^{eff} = P_0 H \Omega P_0. \quad (2.14)$$

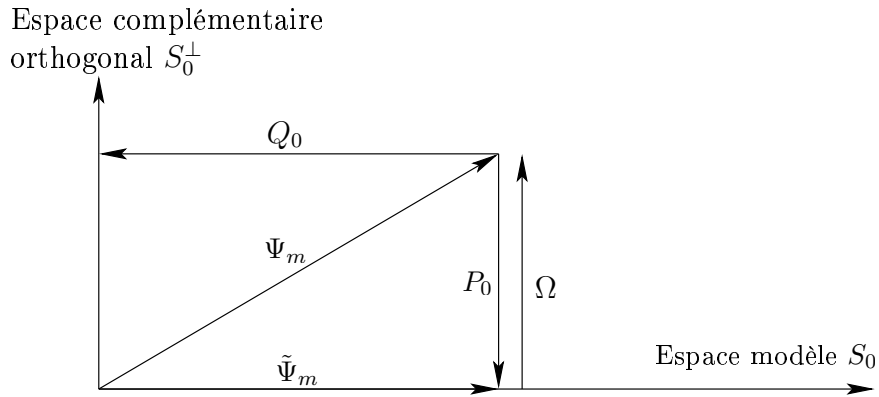


FIG. 2.1: Projections des vecteurs propres exacts Ψ_m sur l'espace modèle S_0 . $\tilde{\Psi}_m = P_0 \Psi_m$ sont les vecteurs projetés.

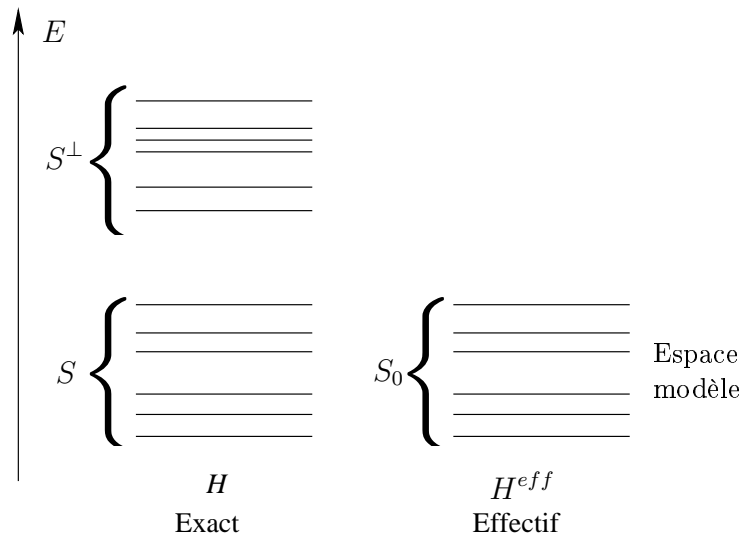


FIG. 2.2: L'hamiltonien exact H et l'hamiltonien effectif H^{eff} ont les mêmes énergies propres dans les sous-espaces S et S_0 , respectivement.

Afin d'obtenir l'équation de Lindgren dite équation aux valeurs propres généralisée, on repart de l'équation de Schrödinger pour Ψ_m , $m \in [1, N_m]$ et on multiplie à gauche par ΩP_0 . Il vient

$$\Omega P_0 H \Psi_m = E_m \Omega P_0 \Psi_m, \quad (2.15)$$

$$\Omega P_0 H \Psi_m = E_m \Psi_m. \quad (2.16)$$

On peut éliminer E_m en soustrayant (2.15) et (2.16) à l'équation de Schrödinger (2.9)

$$H \Psi_m = \Omega P_0 H \Psi_m, \quad (2.17)$$

$$H \Omega P_0 \Psi_m = \Omega P_0 H \Omega P_0 \Psi_m. \quad (2.18)$$

Si l'on écrit $H = H_0 + V$ avec

$$H_0 = \sum_{m=1}^{N_m} E_m^0 |m\rangle \langle m| + \sum_{\alpha=N_m+1}^p E_\alpha^0 |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (2.19)$$

et que l'on utilise les propriétés des commutation $[P_0, H_0] = [Q_0, H_0] = 0$, il vient

$$(H_0 + V) \Omega P_0 \Psi_m = \Omega P_0 (H_0 + V) \Omega P_0 \Psi_m, \quad (2.20)$$

$$H_0 \Omega P_0 \Psi_m + V \Omega P_0 \Psi_m = \Omega P_0 H_0 \Omega P_0 \Psi_m + \Omega P_0 V \Omega P_0 \Psi_m, \quad (2.21)$$

$$H_0 \Omega (P_0 \Psi_m) + V \Omega (P_0 \Psi_m) = \Omega H_0 (P_0 \Psi_m) + \Omega P_0 V \Omega (P_0 \Psi_m), \quad (2.22)$$

$$(\Omega H_0 - H_0 \Omega) P_0 \Psi_m = (V \Omega - \Omega P_0 V \Omega) P_0 \Psi_m. \quad (2.23)$$

Etant donné que les N_m vecteurs $P_0\Psi_m$ sont linéairement indépendants, ils forment une base de S_0 . D'autre part, il est facile d'établir, puisque $\Omega Q_0 = 0$, les deux relations suivantes

$$(v\Omega - \Omega P_0 V \Omega) Q_0 = (V - \Omega P_0 V) \Omega Q_0 = 0, \quad (2.24)$$

$$\Omega H_0 Q_0 - H_0 \Omega Q_0 = [\Omega Q_0, H_0] = 0. \quad (2.25)$$

On peut donc écrire l'équation sous sa forme opératorielle

$$[\Omega, H_0] P_0 = (V \Omega - \Omega P_0 V \Omega) P_0, \quad (2.26)$$

cette équation appelée équation de Bloch généralisée a été établie par Lindgren. La QDPT consiste à construire une théorie des perturbations en écrivant Ω comme le développement suivant :

$$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \Omega^{(n)}, \quad (2.27)$$

avec

$$\begin{aligned} \Omega^{(0)} &= P_0, \\ [\Omega^{(1)}, H_0] P_0 &= V P_0 - P_0 V P_0, \\ [\Omega^{(2)}, H_0] P_0 &= Q_0 V \Omega^{(1)} P_0. \end{aligned}$$

D'où les équations générales

$$[\Omega^{(n)}, H_0] P_0 = Q_0 V \Omega^{(n-1)} P_0 - \sum_{m=1}^{n-1} \Omega^{(n-m)} P_0 V \Omega^{(m-1)} P_0, \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} [\Omega^{(n)}, H_0] |m\rangle &= \Omega^{(n)} E_m^0 |m\rangle - H_0 \Omega^{(n)} |m\rangle \\ &= (E_m^0 - H_0) \Omega^{(n)} |m\rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

On a donc

$$\Omega^{(n)} |m\rangle = \left[\frac{Q_0}{E_m^0 - H_0} \right] \left[V \Omega^{(n-1)} P_0 - \sum_{m=1}^{n-1} \Omega^{(n-m)} P_0 V \Omega^{(m-1)} P_0 \right] |m\rangle, \quad (2.30)$$

et

$$H^{eff} = P_0 H \Omega P_0 = \sum_n H^{eff(n)}, \quad (2.31)$$

où

$$H^{eff(n)} = P_0 V \Omega^{(n-1)} P_0. \quad (2.32)$$

Les ordres les plus bas donnant un élément quelconque de la matrice H^{eff} sont

$$\begin{aligned} \langle I|H^{eff}|J\rangle &= \langle I|H_0 + V|J\rangle + \sum_{\alpha} \frac{\langle I|V|\alpha\rangle\langle\alpha|V|J\rangle}{(E_J^0 - E_{\alpha}^0)} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle I|V|\alpha\rangle\langle\alpha|V|\beta\rangle\langle\beta|V|J\rangle}{(E_J^0 - E_{\alpha}^0)(E_J^0 - E_{\beta}^0)} + \\ &- \sum_{\alpha} \sum_{K \in S_0} \frac{\langle I|V|\alpha\rangle\langle\alpha|V|K\rangle\langle K|V|J\rangle}{(E_K^0 - E_{\alpha}^0)(E_J^0 - E_{\alpha}^0)}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

On voit dans cette formule que l'hamiltonien effectif incorpore l'effet indirect des états propres des blocs qui n'ont pas été choisis dans les fragments.

2.2.2 Hamiltonien effectif de Bloch et de des Cloizeaux

La théorie de hamiltonien effectif de Bloch [8] est basée sur une correspondance biunivoque entre les deux espaces S_0 (espace modèle) et S (espace cible) c'est-à-dire

$$\tilde{\Psi}_m = P_0 \Psi_m \in S_0 \xrightleftharpoons[P_0]{\Omega} \Psi_m = \Omega \tilde{\Psi}_m \in S.$$

Bien que les vecteurs Ψ_m soient orthogonaux entre eux, les vecteurs $\tilde{\Psi}_m$ n'ont, à priori, aucune raison de l'être. Dans ce cas on a le choix entre un formalisme non hermitique (pseudohermitique) et l'orthogonalisation des projections. On définit alors une matrice de recouvrement Z entre les $\tilde{\Psi}_m$, des éléments $(z)_{mn} = \langle \tilde{\Psi}_m | \tilde{\Psi}_n \rangle$. Dans ce cas, le projecteur P_0 peut être réécrit :

$$P_0 = \sum_{m=1}^{N_m} |\tilde{\Psi}_m\rangle \langle \tilde{\Psi}_m^{\perp}|, \quad (2.34)$$

où $\langle \tilde{\Psi}_m^{\perp}|$ est le vecteur biorthogonal de $|\tilde{\Psi}_m\rangle$ défini comme suit :

$$|\tilde{\Psi}_m^{\perp}\rangle = \sum_{n=1}^{N_m} (z^{-1})_{mn} |\tilde{\Psi}_n\rangle, \quad (2.35)$$

où $(z^{-1})_{mn}$ représente l'élément de la matrice (m, n) de matrice Z^{-1} . Et la décomposition spectrale de l'hamiltonien effectif de Bloch est

$$H^{eff}(\text{Bloch}) = \sum_{m=1}^{N_m} E_m^0 |\tilde{\Psi}_m\rangle \langle \tilde{\Psi}_m^{\perp}|. \quad (2.36)$$

Les éléments de la matrice $H^{eff}(\text{Bloch})$ sont tirés de sa décomposition spectrale c'est-à-dire

$$\langle \Phi_I | H^{eff}(\text{Bloch}) | \Phi_J \rangle = \sum_{m=1}^{N_m} \langle \Phi_I | \tilde{\Psi}_m \rangle E_m^0 \langle \tilde{\Psi}_m^{\perp} | \Phi_J \rangle. \quad (2.37)$$

L'hamiltonien effectif que la QDPT construit ordre par ordre est l'hamiltonien effectif de Bloch.

L'hamiltonien effectif de Bloch n'a aucune raison d'être hermitique. Pour le transformer en hamiltonien effectif hermitique deux méthodes sont en général utilisées :

- la méthode d'orthogonalisation symétrique dite de Löwdin [56], qui est basée sur la transformation suivante :

$$|\tilde{\Psi}'_m\rangle = \sum_{n=1}^{N_m} (z^{-1/2})_{mn} |\tilde{\Psi}_n\rangle \Rightarrow |\tilde{\Psi}_m\rangle = \sum_{n=1}^{N_m} (z^{-1/2})_{mn} |\tilde{\Psi}'_n\rangle. \quad (2.38)$$

D'après l'équation (2.38) on a

$$|\tilde{\Psi}_m^\perp\rangle = \sum_{n=1}^{N_m} (z^{-1/2})_{mn} |\tilde{\Psi}'_n\rangle. \quad (2.39)$$

On remplace $|\tilde{\Psi}_m\rangle$ et $\langle\tilde{\Psi}_m^\perp|$ par leurs valeurs dans l'équation (2.36) on obtient la décomposition spectrale de l'hamiltonien de des Cloizeaux [57]

$$H^{eff}(\text{des Cloizeaux}) = \sum_{m=1}^{N_m} E_m^0 |\tilde{\Psi}'_m\rangle \langle\tilde{\Psi}'_m|, \quad (2.40)$$

- la méthode d'orthonormalisation de Gram-Schmidt.

Dans le cas non hermitique, on a N_m^2 conditions et ces conditions portant sur les

1. N_m énergies,
2. $N_m(N_m - 1)$ coefficients des vecteurs de l'espace cibles dans l'espace modèle.

Dans la suite on va utiliser l'hamiltonien effectif de des Cloizeaux ou une variante qui ne diffère que par le mode d'orthogonalisation des $\tilde{\Psi}_m$ pour lequel le nombre des conditions devient $N_m(N_m + 1)/2$.

2.3 La méthode de RSRG

2.3.1 Renormalisation avec interactions effectives

On va maintenant décrire la méthode de RSRG-EI. On peut voir cette méthode comme un cas particulier de la méthode CORE proposée auparavant par Morningstar et Weinstein et qui commence à être souvent appliquée aux réseaux de spin. On considère un bloc de

N_T sites de spins $\pm 1/2$, appelé super-bloc (SB), divisé en N_{bloc} blocs contenant chacun un nombre impair de sites. Ainsi chaque bloc peut être vu comme portant un quasi-spin. On ne retiendra que les découpages en blocs dont l'état fondamental soit un doublet non-dégénéré, c'est-à-dire de spins $\pm 1/2$. Le SB est traité exactement et on calcule ses états propres les plus bas avec l'algorithme de Lanczos [58] ou de Davidson [59, 60] par exemple. On choisit de garder N_m vecteurs propres Ψ_m du SB on discutera plus loin ce nombre N_m . Ces états doivent inclure les plus pertinents, compte tenu des propriétés physiques auxquelles on s'intéresse, par exemple, en ce qui concerne le gap, on doit conserver l'état fondamental et le premier état excité. On a

$$H_{SB}^{(0)} \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle = E_m^{(0)} \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle, \quad (2.41)$$

où (0) désigne le numéro de l'itération. les N_m vecteurs définissent l'espace cible S

$$S = \left\{ \Psi_m^{(0)} \right\}, \quad \dim(S) = N_m. \quad (2.42)$$

Le projecteur associé à cet espace s'écrit

$$P_S = \sum_{m=1}^{N_m} \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle \left\langle \Psi_m^{(0)} \right|. \quad (2.43)$$

Choisissons maintenant l'espace modèle. Nous traitons exactement les blocs et obtenons les états les plus bas $\phi_i^{(0)}$ de $H_{bloc}^{(0)}$

$$H_{bloc}^{(0)} \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle = e_i^{(0)} \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle. \quad (2.44)$$

Nous gardons N_i états $\phi_i^{(0)}$ de chaque bloc et nous considérons l'espace formé par le produit tensoriel de ces états. Cet espace est l'espace modèle S_0

$$S_0 = \left\{ \Phi_k^{(0)} \right\} = \otimes_i \phi_i^{(0)}, \quad \dim(S_0) = N_i^{N_{bloc}}. \quad (2.45)$$

N_i et N_{bloc} sont choisis de sorte que S et S_0 soient de même dimension c'est-à-dire $N_m = N_i^{N_{bloc}}$. Le projecteur associé à S_0 est

$$P_0 = \sum_{k=1}^{N_m} \left| \Phi_k^{(0)} \right\rangle \left\langle \Phi_k^{(0)} \right|. \quad (2.46)$$

Plus les valeurs de projections $\left| \tilde{\Psi}_m^{(0)} \right\rangle = P_0 \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle$ des états $\left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle$ dans l'espace modèle sont élevées et plus les espaces S et S_0 sont en correspondance. Nous devons donc choisir les $\left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle$ de sorte que leurs projections sur S_0 soient importantes.

Pour calculer les interactions effectives, c'est-à-dire les interactions entre les super-sites à l'itération suivante, nous décomposons H^{eff} comme suit

$$\left(H^{eff}\right)^{(1)} = \sum_i^{N_{bloc}} \left(H_i^{eff}\right)^{(1)} + \sum_{\langle ij \rangle} \left(H_{ij}^{eff}\right)^{(1)} + \sum_{\langle ijk \rangle} \left(H_{ijk}^{eff}\right)^{(1)} + \dots, \quad (2.47)$$

où i et j sont les indices de blocs. Lorsqu'on utilise un nombre quelconque de blocs, la somme du second terme est étendue à toutes les interactions à deux blocs entre les blocs.

Nous commençons à l'itération zéro avec N_T sites. Une fois l'hamiltonien renormalisé en un hamiltonien effectif avec des interactions effectives, il a la forme de l'équation précédente où i et j portent maintenant sur les N_T super-sites du SB,

$$\left(H^{eff}\right)^{(1)} = \sum_i^{N_T} \left(H_i^{eff}\right)^{(1)} + \sum_{\langle ij \rangle} \left(H_{ij}^{eff}\right)^{(1)}. \quad (2.48)$$

Remarquons que les hamiltoniens $(H_{SB})^{(1)}$ et $(H_{SB})^{(0)}$ n'ont aucune raison d'être de la même nature. $(H_{SB})^{(1)}$ peut être plus simple que $(H_{SB})^{(0)}$, on pourrait partir d'un calcul ab initio et produire un hamiltonien de type Hubbard ou Heisenberg, ou aller d'un hamiltonien de Hubbard vers un hamiltonien de Heisenberg par exemple. Mais en général, si on garde beaucoup d'états par blocs, l'hamiltonien effectif est plus compliqué et on doit s'arrêter au traitement d'un bloc de blocs. C'est le plus souvent le cas dans les applications de la méthode CORE. La méthode RSRG-EI est une application particulière de CORE, qui considère des blocs à nombre impair de sites, à état fondamental doublet, et qui partant d'un hamiltonien de Heisenberg produit un nouvel hamiltonien de Heisenberg entre blocs, c'est-à-dire ne monte pas en complexité. Nous verrons qu'il est souvent possible de choisir les blocs tels qu'un isomorphisme entre $(H_{SB})^{(1)}$ et $(H_{SB})^{(0)}$ soit conservé au fil des itérations. Cela est pratique car la première itération nous donne alors toute l'information (pourvu que les paramètres itérés restent dans le domaine de départ) et on peut facilement visualiser les éventuels points d'accumulation.

Insistons sur les degrés de liberté de la méthode :

- nous sommes libres de choisir le nombre de sites N_T du SB, néanmoins nous sommes limités par la puissance de calcul disponible et donc N_T est borné (Dans notre programme, N_T doit être inférieur à 24, 25 sites environ pour l'hamiltonien de Heisenberg et pour des systèmes ouverts),
- nous sommes libres de choisir le nombre de blocs N_{bloc} dans le SB. Nous effectuerons

des calculs à partir de deux ou trois blocs (dimère ou trimère), mais rien n'empêche de prendre plus de blocs, si ce n'est la limite de N_T ,

- nous sommes libres de choisir la forme des blocs,
- nous sommes libres de choisir le nombre d'états gardés par bloc.

La complexité et la nature du hamiltonien effectif dépend fortement des paramètres indiqués ci-dessus. Nous pouvons diminuer le nombre de blocs dans un SB, en augmentant leur taille, nous obtenons alors un hamiltonien effectif simple contenant un relativement petit nombre de paramètres, mais nous nous éloignons ainsi de la réalité. Au contraire, si nous augmentons le nombre de blocs, en diminuant leur taille, l'hamiltonien effectif devient très compliqué et dans ce cas la physique à reproduire devient plus exigeante.

2.3.2 Etudes théoriques des réseaux de spins

Etude à partir d'un dimère

On considère un SB formé d'une portion de N_T spins du réseau de spins et composé de deux blocs A et B contenant chacun un nombre impair de spins N_A et N_B respectivement, $N_T = N_A + N_B$, on s'assure que l'état fondamental du bloc soit un doublet, c'est-à-dire de spin $\pm 1/2$, comme montré dans la figure 2.3 et si possible nettement séparé en énergie des vecteurs propres suivants. En pratique cela implique que l'énergie du bloc soit aussi basse que possible. Ce réseau est supposé décrit par l'hamiltonien de Heisenberg défini précédemment dans l'équation (1.47)

$$H^{(0)} = \sum_{\langle i,j \rangle} 2J_{i,j}^{(0)} \left(S_i S_j - 1/4 \right) \quad (2.49)$$

$$= \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j}^{(0)} \left[a_i^+ a_j^+ a_j a_i^- + a_j^+ a_i^+ a_i a_j^- - a_i^+ a_j^+ a_j^- a_i - a_i^- a_j^- a_j^+ a_i^+ \right], \quad (2.50)$$

où a_i^+ et a_i (a_i^- et a_i^+) sont les opérateurs habituels de création et d'annihilation de spin up (spin down) sur le site i .

On note Ψ_{AB}^0 et Ψ_{AB}^1 l'état fondamental et le premier état excité du SB et E_{AB}^0 et E_{AB}^1 les énergies associées. Ces deux états constituent l'espace cible. De chaque bloc nous gardons l'état fondamental issu d'un traitement exact. Pour le bloc A , on notera a le doublet fondamental associé à la composante $S_Z = 1/2$ et b celle du bloc, on note \bar{a} et \bar{b} les états associés à la composante $S_Z = -1/2$ et E_A^D et E_B^D les énergies de ces deux blocs dans

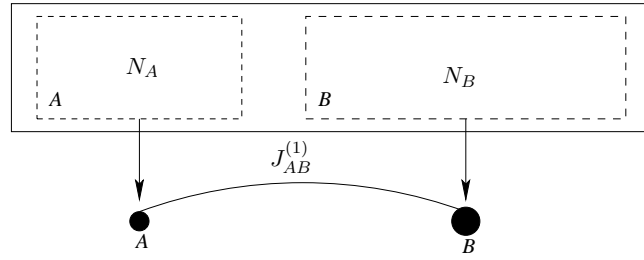


FIG. 2.3: Schéma d'extraction des interactions effectives d'un réseau de spins à partir d'une dimère.

leur état fondamental, c'est-à-dire $H_A|a\rangle = E_A^D|a\rangle$ et $H_B|b\rangle = E_B^D|b\rangle$. De ces quatre états on peut construire quatre produits directs, $a\bar{b}$, $\bar{a}b$, ab , et $\bar{a}\bar{b}$. Les projections des deux états les plus bas du SB, avec $S_Z = 0$ sur les produits ab et $\bar{a}\bar{b}$ sont nulles pour des raisons de spin. Nous gardons alors les produits $a\bar{b}$ et $\bar{a}b$ pour construire l'espace modèle. Ces produits génèrent le projecteur

$$P_0 = |a\bar{b}\rangle\langle a\bar{b}| + |\bar{a}b\rangle\langle \bar{a}b|. \quad (2.51)$$

Garder les deux composantes des doublets pour chaque bloc revient à assigner des spins effectifs up ou down aux sites du SB à la prochaine itération, assurant ainsi un isomorphisme de l'hamiltonien au fil des itérations.

L'hamiltonien effectif est un hamiltonien de Heisenberg de même nature. Il peut s'écrire en fonction de deux interactions effectives seulement

$$\begin{aligned} (H^{eff})^{(1)} &= (H_A^{eff})^{(1)} + (H_B^{eff})^{(1)} + R_{AB}^{(1)} + \\ &+ J_{AB}^{(1)} [a_A^+ a_B^+ a_B a_{\bar{A}} + a_B^+ a_{\bar{A}}^+ a_i A a_{\bar{B}} - a_A^+ a_B^+ a_{\bar{B}} a_A - a_A^+ a_B^+ a_B a_{\bar{A}}], \end{aligned} \quad (2.52)$$

où a_A^+ (a_A) sont les nouveaux opérateurs des création (annihilation) de doublet $S_z = 1/2$ sur le bloc A , $J_{AB}^{(1)}$ est l'amplitude effective du couplage, égale à,

$$J_{AB}^{(1)} = \langle \bar{a}b | (H_{AB}^{eff})^{(1)} | a\bar{b} \rangle = -\langle a\bar{b} | (H_{AB}^{eff})^{(1)} | \bar{a}b \rangle, \quad (2.53)$$

dans notre convention, et $R_{AB}^{(1)}$ est l'énergie de la solution ferromagnétique [le triplet du $(H_{AB}^{eff})^{(1)}$] moins l'énergie des blocs, égale à,

$$R_{AB}^{(1)} = \langle ab | (H_{AB}^{eff})^{(1)} | ab \rangle - E_A^D - E_B^D = \frac{1}{2} \langle \bar{a}b + a\bar{b} | (H_{AB}^{eff})^{(1)} | \bar{a}b + a\bar{b} \rangle - E_A^D - E_B^D. \quad (2.54)$$

La représentation matricielle du hamiltonien effectif est :

$$(H^{eff})^{(1)} = \begin{pmatrix} E_A^D + E_B^D + R_{AB}^{(1)} - J_{AB}^{(1)} & J_{AB}^{(1)} \\ J_{AB}^{(1)} & E_A^D + E_B^D + R_{AB}^{(1)} - J_{AB}^{(1)} \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Les interactions effectives $J_{AB}^{(1)}$ et $R_{AB}^{(1)}$ sont obtenues en remplaçant par E_{AB}^S et E_{AB}^T les solutions de l'équation :

$$\det(\mathbf{H}^{eff} - E\mathbf{I}) = 0, \quad (2.56)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité, E_{AB}^S et E_{AB}^T sont les énergies du singulet et du triplet respectivement. On obtient :

$$E_{AB}^S = E_A^D + E_B^D + R_{AB}^{(1)} - 2J_{AB}^{(1)}, \quad (2.57)$$

$$E_{AB}^T = E_A^D + E_B^D + R_{AB}^{(1)}. \quad (2.58)$$

Des deux équations précédentes nous obtenons l'expression des interactions effectives

$$R_{AB}^{(1)} = E_{AB}^T - E_A^D - E_B^D, \quad (2.59)$$

$$J_{AB}^{(1)} = \frac{E_{AB}^T - E_{AB}^S}{2}. \quad (2.60)$$

Si l'état fondamental du SB est un singulet et le premier état excité est un triplet, $\Psi_{AB}^0 = \Psi_{AB}^S = (a\bar{b} - \bar{a}b)/\sqrt{2}$, $\Psi_{AB}^1 = \Psi_{AB}^T = (a\bar{b} + \bar{a}b)/\sqrt{2}$, $E_{AB}^0 = E_{AB}^S$ et $E_{AB}^1 = E_{AB}^T$ on a alors :

$$J_{AB}^{(1)} = \left(\frac{E_{AB}^1 - E_{AB}^0}{2} \right) > 0, \quad (2.61)$$

et J_{AB} est une interaction Anti-Ferromagnétique (AF). Par contre si l'état fondamental du SB est un triplet et le premier état excité est un singulet, $\Psi_{AB}^0 = \Psi_{AB}^T = (a\bar{b} + \bar{a}b)/\sqrt{2}$, $\Psi_{AB}^1 = \Psi_{AB}^S = (a\bar{b} - \bar{a}b)/\sqrt{2}$, $E_{AB}^0 = E_{AB}^T$ et $E_{AB}^1 = E_{AB}^S$ on a alors :

$$J_{AB}^{(1)} = \left(\frac{E_{AB}^0 - E_{AB}^1}{2} \right) < 0, \quad (2.62)$$

est une interaction ferromagnétique (F).

Etude à partir d'un trimère

Nous considérons un SB de N_T spins composé de trois blocs A , B , et C contenant chacun un nombre impair de spins N_A , N_B , et N_C respectivement, $N_T = N_A + N_B + N_C$, comme montré dans la figure 2.4. On note $\Psi_{ABC}^{D_1}$, Ψ_{ABC}^Q , et $\Psi_{ABC}^{D_2}$ l'état fondamental et les deux premiers états excités du SB respectivement et $E_{ABC}^{D_1}$, E_{ABC}^Q , et $E_{ABC}^{D_2}$ les énergies associées. Ces trois états constituent l'espace cible. Comme pour les dimères, on conserve les doublets associés à $S_Z = 1/2$ et $S_Z = -1/2$ pour les blocs A , B , et C , on notera a , \bar{a} ,

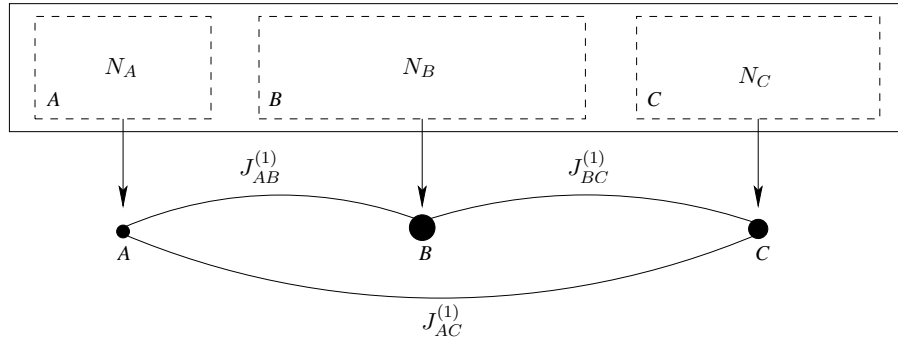


FIG. 2.4: Schéma d'extraction des interactions effectives d'un réseau de spins à partir d'un trimère.

b , \bar{b} c , et \bar{c} respectivement, et E_A^D , E_B^D , et E_C^D les énergies de ces trois blocs dans leur état fondamental, c'est-à-dire $H_A|a\rangle = E_A^D|a\rangle$, $H_B|b\rangle = E_B^D|b\rangle$, et $H_C|c\rangle = E_C^D|c\rangle$. L'espace modèle est défini par les états $|\bar{a}bc\rangle$, $|\bar{a}\bar{b}c\rangle$, et $|\bar{a}b\bar{c}\rangle$.

L'hamiltonien effectif s'écrit en fonction des interactions effectives comme suit

$$\begin{aligned} (H^{eff})^{(1)} &= (H_A^{eff})^{(1)} + (H_B^{eff})^{(1)} + (H_C^{eff})^{(1)} + R_{AB}^{(1)} + R_{BC}^{(1)} + R_{AC}^{(1)} + \\ &+ J_{AB}^{(1)} [a_A^+ a_B^+ a_B a_{\bar{A}} + a_B^+ a_A^+ a_i A a_{\bar{B}} - a_A^+ a_B^+ a_{\bar{B}} a_A - a_A^+ a_B^+ a_{B A} a_{\bar{A}}] + \\ &+ J_{BC}^{(1)} [a_B^+ a_C^+ a_C a_{\bar{B}} + a_C^+ a_B^+ a_i B a_{\bar{C}} - a_B^+ a_C^+ a_{\bar{C}} a_B - a_B^+ a_C^+ a_C a_{\bar{B}}] + \\ &+ J_{AC}^{(1)} [a_A^+ a_C^+ a_C a_{\bar{A}} + a_C^+ a_A^+ a_i A a_{\bar{C}} - a_A^+ a_C^+ a_{\bar{C}} a_A - a_A^+ a_C^+ a_C a_{\bar{A}}]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

On note

$$E_{ABC}^0 = E_A^D + E_B^D + E_C^D + R_{AB}^{(1)} + R_{BC}^{(1)} + R_{AC}^{(1)}. \quad (2.64)$$

La représentation matricielle du l'hamiltonien effectif dans la base $\{|\bar{a}bc\rangle, |\bar{c}bc\rangle, |\bar{a}b\bar{c}\rangle\}$ est

$$(H^{eff})^{(1)} = \begin{pmatrix} E_{ABC}^0 - J_{AB}^{(1)} - J_{AC}^{(1)} & J_{AB}^{(1)} & J_{AC}^{(1)} \\ J_{AB}^{(1)} & E_{ABC}^0 - J_{AB}^{(1)} - J_{BC}^{(1)} & J_{BC}^{(1)} \\ J_{AC}^{(1)} & J_{BC}^{(1)} & E_{ABC}^0 - J_{BC}^{(1)} - J_{AC}^{(1)} \end{pmatrix}. \quad (2.65)$$

Les valeurs propres de cet hamiltonien sont :

$$\begin{aligned} E_{ABC}^{D_1} &= E_{ABC}^0 - J_{AB}^{(1)} - J_{BC}^{(1)} - J_{AC}^{(1)} + \\ &- \left[J_{AB}^{(1)2} + J_{BC}^{(1)2} + J_{AC}^{(1)2} - J_{AB}^{(1)} J_{BC}^{(1)} - J_{AB}^{(1)} J_{AC}^{(1)} - J_{BC}^{(1)} J_{AC}^{(1)} \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$E_{ABC}^Q = E_{ABC}^0, \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} E_{ABC}^{D_2} &= E_{ABC}^0 - J_{AB}^{(1)} - J_{BC}^{(1)} - J_{AC}^{(1)} + \\ &+ \left[J_{AB}^{(1)2} + J_{BC}^{(1)2} + J_{AC}^{(1)2} - J_{AB}^{(1)} J_{BC}^{(1)} - J_{AB}^{(1)} J_{AC}^{(1)} - J_{BC}^{(1)} J_{AC}^{(1)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Nous devons, comme dans le cas du dimère, exprimer les interactions effectives $J_{AB}^{(1)}$, $J_{BC}^{(1)}$, et $J_{AC}^{(1)}$ en fonction des énergies des trois états de SB. Or nous avons trois inconnues et seulement deux équations indépendantes. Les deux équations que nous avons sont les expressions des différences d'énergie :

$$E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1}, \quad (2.69)$$

$$E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2}. \quad (2.70)$$

Pour déterminer la troisième équation il est nécessaire d'utiliser les coefficients du premier vecteur propre doublet, ceux du second étant fixés par l'orthogonalité au premier doublet et au quartet à cause de l'hermiticité du l'hamiltonien effectif. On peut décomposer les vecteurs ($|\Psi_{ABC}^{D_1}\rangle$, $|\Psi_{ABC}^Q\rangle$, et $|\Psi_{ABC}^{D_2}\rangle$) dans la base $\{|\bar{a}bc\rangle, |c\bar{b}c\rangle, |ab\bar{c}\rangle\}$

$$|\Psi_{ABC}^{D_1}\rangle = \lambda|\bar{a}bc\rangle + \mu|c\bar{b}c\rangle + \nu|ab\bar{c}\rangle, \quad (2.71)$$

$$|\Psi_{ABC}^Q\rangle = |\bar{a}bc\rangle + |c\bar{b}c\rangle + |ab\bar{c}\rangle, \quad (2.72)$$

$$|\Psi_{ABC}^{D_2}\rangle = \tilde{\lambda}|\bar{a}bc\rangle + \tilde{\mu}|c\bar{b}c\rangle + \tilde{\nu}|ab\bar{c}\rangle, \quad (2.73)$$

avec $\tilde{\lambda}$, $\tilde{\mu}$, et $\tilde{\nu}$ dependent de λ , μ , et ν .

En utilisant l'orthogonalité des vecteurs propres nous obtenons :

$$\lambda\tilde{\lambda} + \mu\tilde{\mu} + \nu\tilde{\nu} = 0, \quad (2.74)$$

$$\tilde{\lambda} + \tilde{\mu} + \tilde{\nu} = 0. \quad (2.75)$$

Nous normalisons le vecteur $|\Psi_{ABC}^{D_2}\rangle$ ce qui donne l'équation suivante :

$$\tilde{\lambda}^2 + \tilde{\mu}^2 + \tilde{\nu}^2 = 1. \quad (2.76)$$

En résolvant le système d'équation formé par (2.74), (2.75), et (2.76) nous obtenons :

$$\tilde{\lambda} = \frac{\nu - \mu}{\delta}, \quad (2.77)$$

$$\tilde{\mu} = \frac{\lambda - \nu}{\delta}, \quad (2.78)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\mu - \lambda}{\delta}, \quad (2.79)$$

avec $\delta = [(\lambda - \nu)^2 + (\nu - \mu)^2 + (\mu - \lambda)^2]^{1/2}$.

Nous pouvons maintenant extraire les interactions effectives comme suit : L'équation (2.40)

s'écrit dans notre cas de la forme

$$\begin{aligned} (H^{eff})^{(1)} &= (E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1}) |\Psi_{ABC}^{D_1}\rangle \langle \Psi_{ABC}^{D_1}| + 0 |\Psi_{ABC}^Q\rangle \langle \Psi_{ABC}^Q| + \\ &+ (E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2}) |\Psi_{ABC}^{D_2}\rangle \langle \Psi_{ABC}^{D_2}|. \end{aligned} \quad (2.80)$$

On remplace $|\Psi_{ABC}^{D_1}\rangle$ et $|\Psi_{ABC}^{D_2}\rangle$ par leurs valeurs on obtient l'hamiltonien effectif dans la base $\{|\bar{a}bc\rangle, |c\bar{b}c\rangle, |ab\bar{c}\rangle\}$:

$$\begin{aligned} (H^{eff})^{(1)} &= [\lambda|\bar{a}bc\rangle + \mu|c\bar{b}c\rangle + \nu|ab\bar{c}\rangle] (E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1}) [\lambda\langle\bar{a}bc| + \mu\langle c\bar{b}c| + \nu\langle ab\bar{c}|] + \\ &+ [\tilde{\lambda}|\bar{a}bc\rangle + \tilde{\mu}|c\bar{b}c\rangle + \tilde{\nu}|ab\bar{c}\rangle] (E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2}) [\tilde{\lambda}\langle\bar{a}bc| + \tilde{\mu}\langle c\bar{b}c| + \tilde{\nu}\langle ab\bar{c}|]. \end{aligned} \quad (2.81)$$

D'après la representation matricielle du hamiltonien effectif nous avons :

$$J_{AB}^{(1)} = \langle\bar{a}bc|(H^{eff})^{(1)}|\bar{a}bc\rangle = \lambda(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1})\mu + \tilde{\lambda}(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2})\tilde{\mu}, \quad (2.82)$$

$$J_{BC}^{(1)} = \langle c\bar{b}c|(H^{eff})^{(1)}|c\bar{b}c\rangle = \mu(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1})\nu + \tilde{\mu}(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2})\tilde{\nu}, \quad (2.83)$$

$$J_{AC}^{(1)} = \langle\bar{a}bc|(H^{eff})^{(1)}|ab\bar{c}\rangle = \lambda(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1})\nu + \tilde{\lambda}(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2})\tilde{\nu}. \quad (2.84)$$

On remplace $\tilde{\lambda}$, $\tilde{\mu}$, et $\tilde{\nu}$ par leurs valeurs, nous obtenons les expressions des interactions effectives :

$$J_{AB}^{(1)} = \lambda(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1})\mu + \frac{(\nu - \mu)(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2})(\lambda - \nu)}{\delta^2}, \quad (2.85)$$

$$J_{BC}^{(1)} = \mu(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1})\nu + \frac{(\lambda - \nu)(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2})(\mu - \lambda)}{\delta^2}, \quad (2.86)$$

$$J_{AC}^{(1)} = \lambda(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_1})\nu + \frac{(\nu - \mu)(E_{ABC}^Q - E_{ABC}^{D_2})(\mu - \lambda)}{\delta^2}. \quad (2.87)$$

On voit clairement sur ces équations qu'alors que les coefficients des vecteurs propres ne jouaient aucun rôle pour le découpage en deux blocs, ils sont ici nécessaires pour fixer les trois interactions effectives, et on remarque que l'interaction $J_{AB}^{(1)}$ incorpore des processus complexes, y compris l'effet indirect des états propres des blocs qui n'ont pas été choisis dans le SB, et on remarque aussi que l'interaction $J_{AC}^{(1)}$ existe même quand pas d'interaction par H en A et C .

2.3.3 Applications

A titre de tests et d'illustrations on applique ici la technique de RSRG-EI à l'étude des gaps de spin d'une chaîne alternée F-AF, des échelles à deux montants et de la chaîne frustrée.

Nous ferons fréquemment appel, pour des raisonnements qualitatifs, à la règle dite d'Ovchinnikov [61]. La règle d'Ovchinnikov permet de prédire la multiplicité de spin de l'état fondamental d'un système de spins. Cette règle nous dit que la multiplicité d'un système est donnée par la valeur moyenne de S_Z pour la distribution de spins de plus basse énergie. On place sur chaque site du SB une étoile par un spin up $+1/2$ et un rond pour un spin down $-1/2$, en essayant de satisfaire les liens F ou AF, ce qui minimise l'énergie. La valeur moyenne de S_Z correspondante nous donne le spin total S du SB :

$$S = \frac{n_E - n_R}{2}, \quad (2.88)$$

où n_E est le nombre d'étoiles et n_R celui de ronds. Puis la multiplicité de spin de l'état fondamental est donné par $2S + 1$. Cette règle n'est pas rigoureuse, elle ne peut pas être démontrée, mais les contre-exemples sont très rares.

Chaîne de spins alternée F-AF

Une chaîne de spins est un arrangement linéaire d'atomes ou ions présentant des interactions magnétiques. Nous ne considérons que les interactions entre les premiers voisins d'intensité J et nous utilisons l'hamiltonien de Heisenberg défini précédemment dans l'équation (1.47) avec terme entre premiers voisins seulement. Chaque site de la chaîne représente un ion, avec un spin $+1/2$ (spin up ou une étoile) ou $-1/2$ (spin down ou un rond). Nous nous intéressons à présent à une chaîne avec des interactions F et AF alternativement $J_F < 0$ et $J_{AF} > 0$ chaîne F-AF, et nous présenterons les résultats obtenus à partir d'un dimère et d'un trimère des blocs à nombre impair de sites.

• Dimère

Soient $J_1^{(0)}$ et $J_2^{(0)}$ les interactions AF ($J_1^{(0)} > 0$) et F ($J_2^{(0)} < 0$) respectivement et l'hamiltonien qui décrit la chaîne de $2N_S$ sites devient dans ce cas

$$(H)^{(0)} = \sum_i^{N_S} 2J_1^{(0)} (S_{2i} S_{2i+1} - 1/4) + \sum_i^{N_S} 2J_2^{(0)} (S_{2i-1} S_{2i} - 1/4). \quad (2.89)$$

Puisque nous avons deux interactions et nous ne pouvons extraire qu'une seule interaction à partir d'un dimère, nous avons besoin de deux schémas d'extraction pour extraire les interactions $J_1^{(i)}$ et $J_2^{(i)}$ successives entre les blocs au cours des itérations de renormalisation

à partir d'un dimère. Ces deux configurations sont représentées sur la figure 2.5. Si on applique les règles d'Ovchinnikov à la configuration 2.5.(a), on trouve $n_E = 5$ et $n_R = 5$ donc $S = 0$ d'après l'équation (2.88), on obtient que l'état fondamental est un singulet et l'interaction $J_1^{(1)}$ de nature AF. Pour la configuration 2.5.(b) on trouve un état fondamental triplet et l'interaction $J_2^{(1)}$ de nature F à l'aide de les mêmes règles. Quand $J_2^{(0)} = 0$, nous avons des singulets isolés et le gap vaut $\Delta E = 2J_1^{(0)}$. Lorsque $J_1^{(0)}$ tend vers 0 la chaîne tend vers une chaîne de triplets isolés c'est-à-dire sans gap.

En pratique nous réalisons la procédure comme suit : nous choisissons les valeurs de $J_1^{(0)}$ et $J_2^{(0)}$ comme paramètres d'entrée. Pour chaque type de dimère dans la figure 2.5, nous calculons les énergies des deux premiers états du SB constitué de $2N_S$ sites. Comme nous sommes limités par la capacité de la machine, N_S ne peut prendre que les valeurs 3, 5, 7, 9, et 11. Les équations (2.61) et (2.62) nous donnent $J_1^{(1)}$ et $J_2^{(1)}$.

Nous avons plus simplement utilisé les valeurs $J_1^{(1)}$ et $J_2^{(1)}$ pour calculer des dimères de fragments à $N = 7, 9$ et 11 supersites et quand on itère ainsi la procédure, $J_2^{(n)}$ tend rapidement vers 0, donc on obtient un gap $\Delta E(N, N_S) = 2J_1^{(n)}$. On extrapole les valeurs pour $N = \infty$ selon la loi biquadratique

$$\Delta E(N, N_S = cte) = a_0 + \frac{a_1}{N} + \frac{a_2}{N^2}, \quad (2.90)$$

où N est le nombre de supersites et le gap extrapolé vaut $\Delta E(N = \infty, N_S) = \Delta E(N_S) = a_0$. Ensuite nous procédons une seconde extrapolation du $\Delta E(N_S)$ pour $N_S = \infty$ selon une loi biquadratique semblable

$$\Delta E(N_S) = A_0 + \frac{A_1}{N_S} + \frac{A_2}{N_S^2}. \quad (2.91)$$

Le gap extrapolé vaut $\Delta E(N = \infty, N_S = \infty) = A_0$. Le gap $\Delta E(N = \infty, N_S = \infty)$ en fonction du rapport $\lambda = |J_2^{(0)}|/(J_1^{(0)} + |J_2^{(0)}|)$ est représenté sur la figure 2.7 [62]. On peut

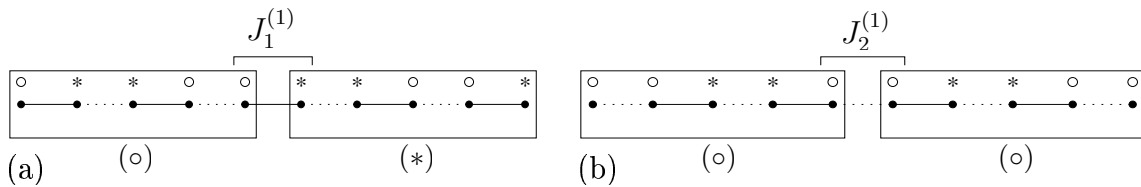


FIG. 2.5: Schémas d'extraction des interactions effectives AF $J_1^{(1)}$ (a) et F $J_2^{(1)}$ (b) de la chaîne F-AF à partir d'un dimère. Les traits pleins représentent les interactions AF $J_1^{(0)}$ et les pointillés les interactions F $J_2^{(0)}$.

N_S	3	5	7	9	11
$J_1^{(1)}$	0.74306	0.67828	0.65372	0.64111	0.63433
$J_2^{(1)}$	-0.04676	-0.00549	-6.7044×10^{-4}	-8.24×10^{-5}	-1.0135×10^{-5}

TAB. 2.1: *Interactions effectives entre les blocs de taille N_S pour la chaîne F-AF dans le cas ($J_1^{(0)} = |J_2^{(0)}| = 1$), extraite de dimère.*

d'abord se concentrer sur le cas isotrope $J_1^{(0)} = |J_2^{(0)}| = 1$ qui a été étudié par d'autres techniques. On remarque que $J_1^{(1)}$ et $J_2^{(1)}$ dépendent du nombre de sites dans le bloc, c'est-à-dire lorsque le nombre de sites N_S dans le bloc augmente, alors $J_1^{(1)}$ et $J_2^{(1)}$ diminuent et ceci apparaît bien dans le tableau 2.1. Cette diminution de $J_1^{(1)}$ et $J_2^{(1)}$ est due au fait que l'augmentation de la taille des blocs conduit à la diminution de l'interaction avec le second voisin, cet effet sera très évident dans le cas du trimère dont nous donnerons les résultats. Le gap extrapolé $\Delta E(N_S)$ est donné dans le tableau 2.2. Le calcul nous a donné un gap $\Delta E(N = \infty, N_S = \infty) = 0.596336$ et ce résultat s'accorde bien avec les résultats des autres méthodes par exemple, pour la méthode Pair Dynamical Correlated Effective Field Approximation (Pair-DCEFA) [63] le gap vaut 0.57333 et avec les EDM [64, 65] le gap extrapolé vaut 0.62.

En ce qui concerne la projection nous n'avons trouvé aucune ambiguïté dans le choix de l'espace cible, en examinant un grand nombre d'états, et en les projetant sur l'espace modèle, nous trouvons que seuls les deux états les plus bas se projettent bien et les autres projections restent quasiment nulles, l'espace cible est donc constitué par ces deux états.

Par exemple dans le cas de l'extraction de $J_1^{(1)}$ où $N_S = 9$, la projection du fondamental du SB sur $\bar{a}b$ vaut 0.69959 et celle sur $a\bar{b}$ vaut -0.69959 . La projection du premier état excité sur $\bar{a}b$ vaut -0.408203 et celle sur $a\bar{b}$ vaut -0.408203 . Les projections totales de ces deux états sur l'espace modèle sont 0.97886 et 0.33325 respectivement. Les valeurs de ces projections nous indiquent que nous avons conservé suffisamment d'information et que les

N_S	3	5	7	9	11
$\Delta E(N_S)$	0.72008	0.67556	0.65306	0.641061	0.63432

TAB. 2.2: *Gap de spin $\Delta E(N_S)$, pour une taille finie N_S des blocs, extrait de dimère.*

interactions effectives calculées à partir de H^{eff} ont un sens.

D'autre part, les deux premiers états du SB sont de la forme $(\bar{a}b - a\bar{b})/\sqrt{A_0}$, qui est un singulet dans notre convention, et $-(\bar{a}b + a\bar{b})/\sqrt{A_1}$, qui est un triplet. On trouve bien l'ordre singulet-triplet pour la configuration 2.5.(a), et on trouve de même l'ordre triplet-singulet pour la configuration 2.5.(b).

• Trimère

Nous attaquons la procédure comme pour le dimère avec des valeurs de $J_1^{(0)}$, $J_2^{(0)}$ et $J_3^{(0)} = 0$ comme dans la figure 2.6. Puisque le SB est composé de trois blocs nous ne pouvons plus calculer que trois tailles, $N_S = 3, 5$ et 7 sites (vues les capacités de la machine). Nous n'avons trouvé aucune ambiguïté dans le choix de l'espace cible, en partant de n'importe quel nombre d'états, et en les projetant sur l'espace modèle, on trouve que seuls les trois états les plus bas se projettent bien et les autres projections restent quasiment nulles, l'espace cible est donc constitué par ces trois états.

Nous pouvons maintenant calculer $J_1^{(1)}$, $J_2^{(1)}$ et $J_3^{(1)}$ car nous avons les trois énergies des trois états déjà choisis et les vecteurs propres projetés. Les équations (2.85), (2.86) et (2.87) nous donnent $J_1^{(1)}$, $J_2^{(1)}$ et $J_3^{(1)}$, comme il apparaît dans le tableau 2.3 dans le cas isotrope.

On remarque que l'interaction avec le second voisin $J_3^{(1)}$ diminue lorsque la taille du bloc augmente, c'est-à-dire que on retombe sur une chaîne avec interaction entre les plus proches voisins comme dans le cas du dimère. Plutôt que de procéder selon la logique RSRG qui donnerait de toute façon des $J_3^{(n)}$ négligeables, on suit la même logique que dans le dimère, c'est-à-dire que, nous avons utilisé les valeurs $J_1^{(1)}$, $J_2^{(1)}$ et $J_3^{(1)}$ pour calculer des dimères de fragments à $N = 7, 9$ et 11 et itère la procédure. Puis on extrapole les valeurs

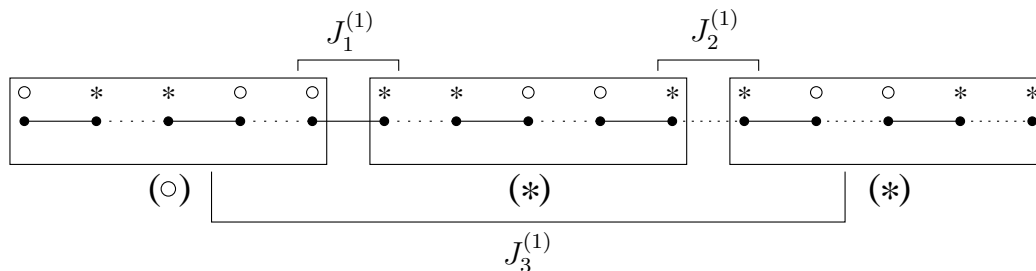


FIG. 2.6: Schéma d'extraction des interactions effectives de la chaîne $F-AF$ à partir d'un trimère.

N_S	3	5	7
$J_1^{(1)}$	0.68799	0.64911	0.63546
$J_2^{(1)}$	-0.05223	-0.01124	-3.75423×10^{-3}
$J_3^{(1)}$	6.54193×10^{-3}	-4.38228×10^{-3}	-2.86712×10^{-3}

TAB. 2.3: *Interactions effectives entre les blocs de taille N_S pour la chaîne F-AF dans le cas ($J_1^{(0)} = |J_2^{(0)}| = 1$), extraite de trimère.*

obtenues. On voit dans le tableau 2.4 les valeurs du gap extrapolé pour $N = \infty$ dans le cas isotrope.

N_S	3	5	7
$\Delta E(N_S)$	0.66084	0.64509	0.63364

TAB. 2.4: *Gap de spin $\Delta E(N_S)$, pour une taille finie N_S des blocs, extrait de trimère.*

Ensuite on procède à une seconde extrapolation. Le gap extrapolé est représenté sur la figure 2.7 [62] et la valeur du gap extrapolé dans le cas isotrope vaut 0.592688 par rapport à 0.596336 pour le dimère. Les valeurs extrapolées du gap calculé à partir des dimères et des trimères sont pratiquement indistinguibles (déviations $\sim 0.1\%$). Les résultats de la méthode rivalisent excellemment avec ceux obtenus par EDM [64, 65] et se comportent plus correctement que le Pair-DCEFA [63] dans la région $J_2^{(0)} \rightarrow 0$.

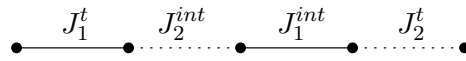
On peut comparer les valeurs de J_1 ou J_2 pour le dimère $J_{1,2}^d$ ou le trimère $J_{1,2}^t$ et dire que la modification de J_1 et J_2 :

$$\delta J_1 = J_1^t - J_1^d \text{ et } \delta J_2 = J_2^t - J_2^d,$$

est due à un effet de bord. On peut spéculer que les valeurs de J_1 et J_2 pour les liaisons internes seraient

$$J_1^{int} = J_1^t + \delta J_1 \text{ et } J_2^{int} = J_2^t + \delta J_2,$$

et traiter les chaînes de blocs avec $J_{1,2}^t$ sur les bords et $J_{1,2}^{int}$ sur les liaisons internes comme montré dans la figure suivante



En utilisant cette modification on obtient un gap vaut 0.608388 dans le cas isotrope. Il est possible de noter finalement que cette modification change peu les résultats du gap.

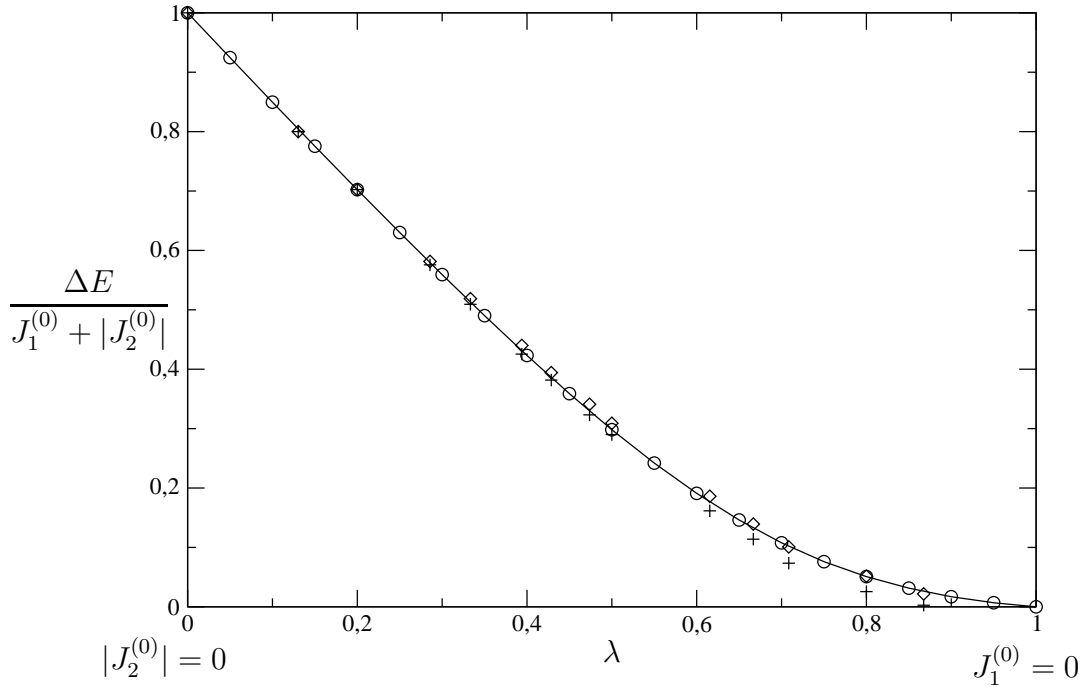


FIG. 2.7: Gap de spin de la chaîne AF-F en fonction du rapport $\lambda = |J_2^{(0)}| / (J_1^{(0)} + |J_2^{(0)}|)$. (○) RSRG-EI [62], (◇) EDM [64, 65], et (+) Pair-DCEFA [63].

Echelle de spins à deux montants

Les échelles de spins sont des chaînes 1-D régulières couplées entre elles et caractérisées par un couplage J_{\parallel} AF entre les barreaux et un couplage J_{\perp} AF entre les chaînes (entre les montants). La physique diffère selon que le nombre de chaînes de l'échelle est pair ou impair. Les échelles avec un nombre impair de chaînes n'ont pas de gap. Le traitement de telles échelles avec notre méthode est trivial. Imaginons une échelle de trois chaînes, dans laquelle nous prenons un SB de 18 sites, découpé en deux blocs de 9 sites chacun, comme montré dans la figure 2.8. Chaque bloc sera assimilé à un super-spin up ou down à l'itération suivante et l'échelle sera donc projetée sur une chaîne régulière, qui ne présente pas de gap, pour autant que les interactions entre seconds voisins sont inférieures à 0.24

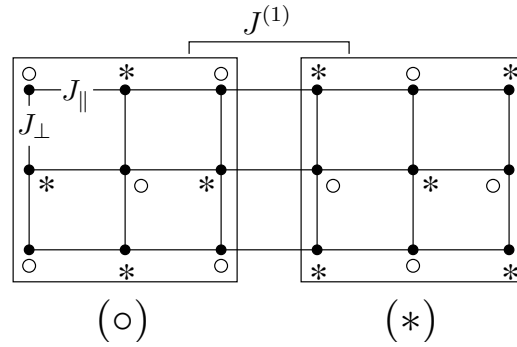


FIG. 2.8: Mapping d'échelle à trois montants sur une chaîne AF de $S = 1/2$.

fois les interactions entre premiers voisins. On converge ainsi vers un gap nul. Il n'en est pas de même pour les échelles avec un nombre pair de chaînes. Elles possèdent un gap et leur physique est différente selon que le couplage entre les montants J_{\perp} est grand ou petit devant le couplage entre les barreaux J_{\parallel} . Le cas des échelles avec un nombre pair de chaînes est donc plus intéressant et nous étudierons l'échelle à deux montants qui présente un gap en fonction du rapport $\mu = J_{\perp}/(J_{\parallel} + J_{\perp})$ [66–71].

Pour une échelle de spin à deux montants on pourrait définir des blocs ayant un état fondamental triplet avec $(4N_S + 2)$ sites selon la figure 2.9. Ces triplets locaux seront couplés antiferromagnétiquement, avec des interactions égales, et l'échelle est mappée sur une chaîne de spin $S = 1$ des blocs, présentant un gap de Haldane [74].

Un mapping semblable est possible avec des blocs de $4N_S$ sites d'une forme différente menant à la même conclusion figure 2.10. Il faudrait remarquer que dans de tels blocs l'état excité singulet est bas en énergie, et dans le spectre d'un dimère, les écarts entre le singulet, le triplet, et le quintet n'ont pas de raison d'obéir à la relation $\Delta E_{SQ} = 3/2\Delta E_{TQ}$. Il y aura donc un terme biquadratique dans l'hamiltonien effectif, et on ne peut réduire le réseau au problème Haldane simple.

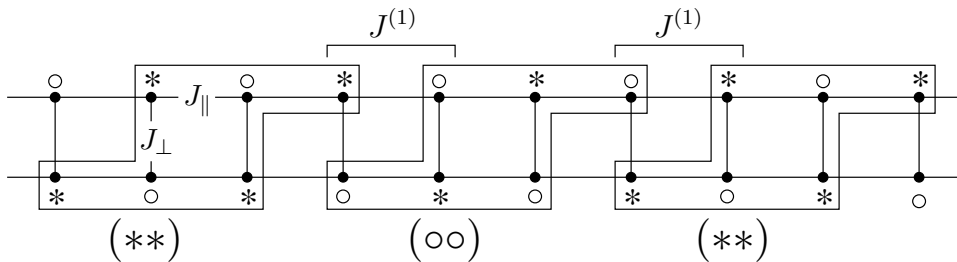


FIG. 2.9: Mapping d'échelle à deux montants sur une chaîne AF de $S = 1$.

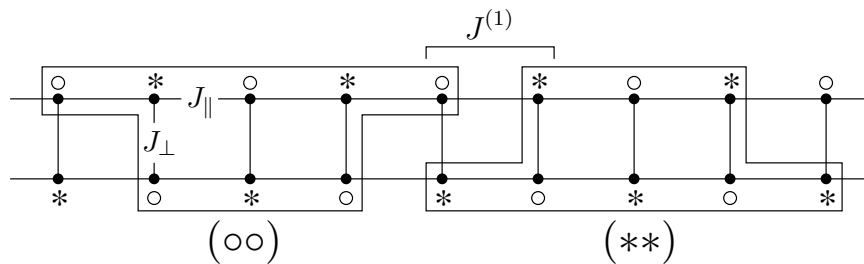


FIG. 2.10: *Mapping alternatif d'échelle à deux montants sur une chaîne AF de $S = 1$.*

Un mapping plus convenable procède par la considération des blocs à $(2N_S + 1)$ sites. La solution la plus simple consiste une partition dans des blocs qui ont des tailles et des formes égales. Comme il apparaît clairement dans la figure 2.11 les interactions entre premiers voisins sont de caractère F et AF alternativement. L'échelle est donc mappée sur une chaîne F-AF, problème déjà discuté dans la partie précédente. Une application quantitative de ce mapping a été exécutée, en utilisant des dimères ou des trimères des blocs. La taille des blocs peut être $N_S = 3, 5, 7, 9$ et 11 pour les dimères, $N_S = 3, 5,$ et 7 pour les trimères. On peut voir dans le tableau 2.5 que les principales interactions effectives concernent le couplage AF de type J_1 entre blocs, pour une taille donnée des blocs. Les valeurs sont presque identiques pour des extractions à partir des dimères ou des trimères. La valeur de l'interaction F est inférieure mais significativement différente quand on travaille avec des trimères. Le gap calculé pour les mappings des dimères et des trimères sont rapportés dans la figure 2.12, après l'extrapolation sur la taille du bloc. On peut d'abord se concentrer sur le cas isotrope $J_\perp = J_\parallel = 1$ qui a été étudié par d'autres techniques. A partir du dimère de blocs après l'extrapolation sur la taille des blocs on obtient une valeur de $0.534J_\perp$. On peut mentionner ici que la même valeur, $0.534J_\perp$, est obtenus en définissant les blocs alternatifs de $(4N_S + 1)$

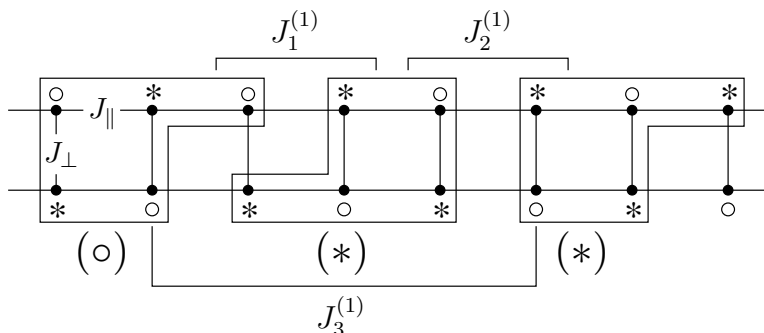


FIG. 2.11: *Mapping d'échelle à deux montants sur une chaîne F-AF de $S = 1/2$.*

N_S		3	5	7	9	11
dimère	$J_1^{(1)}$	0.81919	0.71362	0.6512	0.61404	0.58905
	$J_2^{(1)}$	-0.33323	-0.20105	-0.10514	-0.05494	-0.02892
trimère	$J_1^{(1)}$	0.82430	0.69692	0.6304		
	$J_2^{(1)}$	-0.34464	-0.10636	-0.06020		
	$J_3^{(1)}$	0.27658	0.11168	0.05266		

TAB. 2.5: *Interactions effectives entre les blocs de taille N_S pour l'échelle à deux montants dans le cas isotrope ($J_\perp = J_\parallel = 1$), mappée sur une chaîne F - AF , extraite de dimère ou de trimère.*

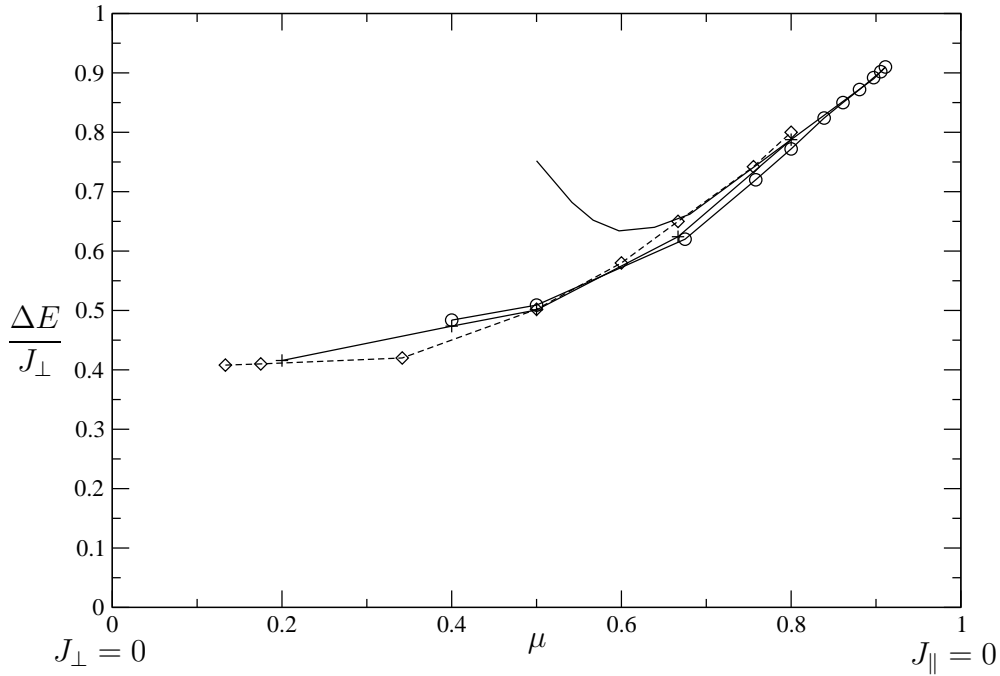


FIG. 2.12: *Gap de spins calculé pour les échelles à deux montants en fonction du rapport $\mu = J_\perp/(J_\parallel + J_\perp)$. (\diamond) QMC [72], (trait plein) méthode perturbative [73], et (\circ) le travail du RSRG-EI [62] des dimères des blocs identiques de $(2N_S + 1)$ sites mappée sur une chaîne F - AF , (+) même mapping avec des interactions effectives des trimères.*

et $(4N_S + 3)$ sites comme dans la figure 2.13, qui mènent à une chaîne AF dimérisée déjà étudiée dans la référence [6] pour une approche de RSRG, et qui présente un gap $\Delta E \simeq \bar{J}\delta^{2/3}$ où $\bar{J} = (J_1^{(1)} + J_2^{(1)})/2$ et $\delta = (J_1^{(1)} - J_2^{(1)})/(J_1^{(1)} + J_2^{(1)})$. Ces résultats illustrent

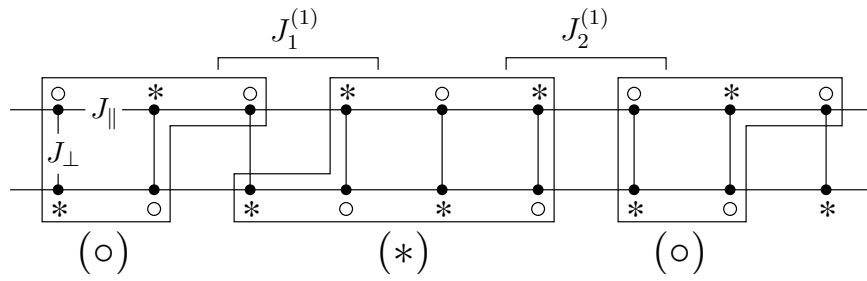


FIG. 2.13: *Mapping d'échelle à deux montants sur une chaîne AF dimérisée de $S = 1/2$.*

la stabilité de la méthode en ce qui concerne la définition des blocs. Une valeur inférieure du gap, est obtenue à partir des trimères, $0.500J_{\perp}$ [62], qui est plus près des valeurs rapportées dans la littérature, $0.502J_{\perp}$ pour QMC [72] et $0.504J_{\perp}$ pour DMRG [66]. L'accord entre toutes les méthodes est excellent dans la région $J_{\perp} > J_{\parallel}$ (barreaux faiblement couplés) comme vu dans la figure 2.12. Il devient plus problématique dans la région $J_{\perp} < J_{\parallel}$, des chaînes faiblement couplées AF. Le gap calculé à partir des dimères augmente au lieu de se stabiliser près de $0.41J_{\perp}$. Il est facile de comprendre que le mapping devient non pertinent dans ce domaine puisque l'état fondamental des blocs de $(2N_S + 1)$ sites devient le produit d'un singulet sur un montant et d'un doublet sur l'autre (voir figure 2.14). Les interactions dominantes sont sur les montants et l'interaction de second voisin entre les doublets A et C, localisés sur le même montant, devient dominante. Le mapping des trimères tient compte de cette interaction et le gap calculé a un comportement qualitativement correct, gardant une valeur constante pour $J_{\perp} < J_{\parallel}$. La valeur calculée, $0.5J_{\perp}$ est plus grande que la valeur correcte ($0.41J_{\perp}$) mais le comportement du gap est satisfaisant. C'est un cas où considérer des trimères au lieu des dimères améliore les performances quantitatives et qualitatives de la méthode, mais l'origine physique de la supériorité des trimères dans ce cas est claire.

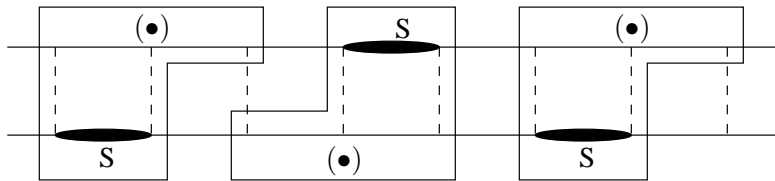


FIG. 2.14: *Prédominance des interactions secondes voisines pour les montants faiblement couplés.*

Chaîne de spins frustrée

Nous rapportons ici un travail déjà publié qui illustre un mode d'identification d'une transition de phase qui sera exploité dans les chapitres ultérieurs.

La chaîne de spin frustrée, est caractérisée par des interactions J_1 et J_2 AF, avec J_1 entre les premiers voisins et J_2 entre les seconds voisins comme apparaît dans la figure 2.15, l'hamiltonien de Heisenberg correspondant s'écrit

$$H = 2J_1 \sum_i \vec{S}_i \vec{S}_{i+1} + 2J_2 \sum_i \vec{S}_i \vec{S}_{i+2}. \quad (2.92)$$

Une étude avec le RSRG-EI a été faite par J.-P. Malrieu et N. Guihéry [6] pour localiser la transition de phase de la manière suivante. Le calcul est fait avec le trimère, car il a deux interactions entre les sites, l'une entre le premiers voisins et l'autre entre le seconds. On considère un SB composé de $N_T = 9, 15$ et 21 sites c'est-à-dire $N_S = 3, 5$ et 7 sites. On commence à la première itération avec des valeurs déterminées de $J_1^{(0)}$ et $J_2^{(0)}$ de sorte que le rapport $j^{(0)} = J_2^{(0)}/J_1^{(0)}$ augmente de 0 à 0.5. On s'est concentré sur ce domaine parce que des changements interviennent dans la nature de l'état fondamental après 0.5 et la définition d'un nouvel espace modèle devient nécessaire au delà de cette valeur. Pour une valeur donnée de N_S , $J_1^{(1)}$ dépend faiblement de $j^{(0)}$ tandis que $J_2^{(1)}$ augmente. Quand la valeur de N_S augmente, tous les deux tendent vers zéro pour de petites valeurs du rapport initial $j^{(0)}$, alors qu'ils semblent converger vers une valeur finie pour de plus grandes valeurs de ce rapport. Le rapport $j^{(1)} = J_2^{(1)}/J_1^{(1)}$ en fonction de $j^{(0)}$ présente un comportement intéressant, comme il peut être vu dans la figure 2.16.

Pour chaque valeur N_S , la distance de la courbe correspondante à la ligne droite de la pente 1 passe par un minimum autour de $j^{(0)} \simeq 0.24$ et cette distance diminue quand N_S augmente. La valeurs extrapolée pour $N_S = \infty$ de $j^{(0)}$ donnant la distance minimale est $j_c^{(0)} = 0.241915$ qui se compare tout à fait bien à la valeur donnée par DMRG 0.241167 [75–77]. La différence minimale $|j^{(1)} - j^{(0)}|$ diminue lentement (comme $N_S^{-0.25}$) quand le

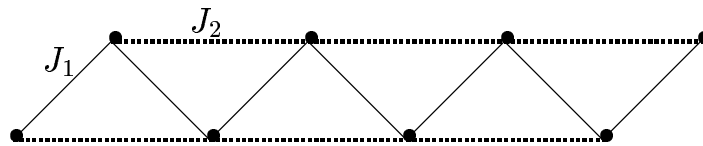


FIG. 2.15: Chaîne de spin frustrée avec les interactions $F J_1$ entre les sites de premiers voisins et J_2 entre le seconds voisins.

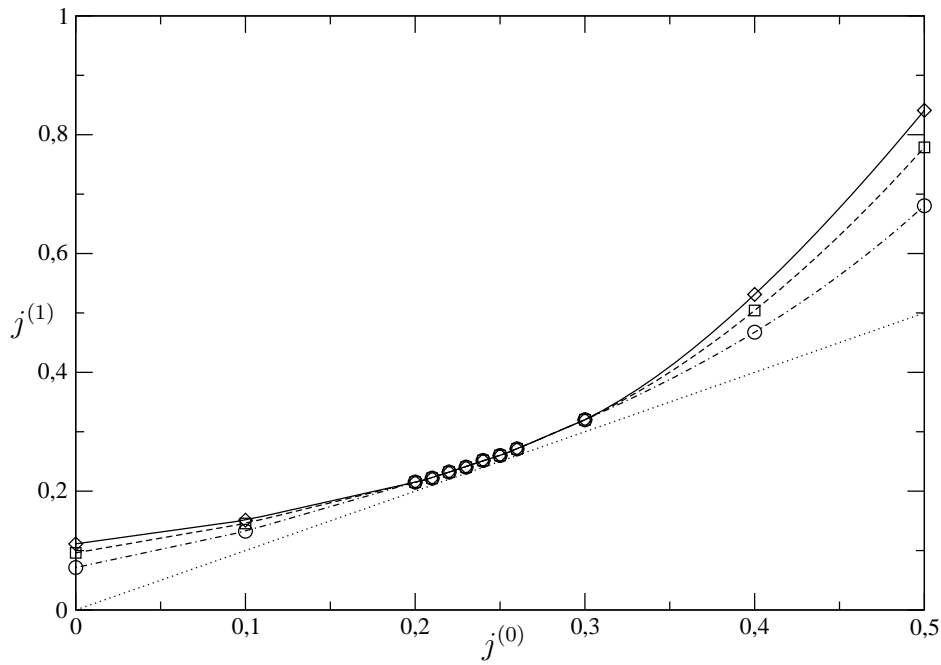


FIG. 2.16: Rapport effectif des couplages $j^{(1)} = J_2^{(1)}/J_1^{(1)}$ dans la chaîne frustrée, obtenu à la première itération en fonction du rapport initial $j^{(0)} = J_2^{(0)}/J_1^{(0)}$ pour différentes tailles des blocs. (\circ) pour $N_S = 3$, (\square) pour $N_S = 5$ et (\diamond) pour $N_S = 7$. La ligne pointillée est une ligne droite de la pente 1. Cette figure est extraite de l'article de J.-P Malrieu et N. Guihéry [6].

N_S augmente. On peut donc compter que le courbe $j^{(1)} = f(j^{(0)})$ extrapolée présentera un point d'accumulation $j_c^{(0)}$. Ce point sera attractif quand on vient d'une valeur plus basse du rapport et repulsif quand on part d'une valeur plus grande.

Commençant le procédé itératif à partir d'une valeur $j^{(0)} < j_c^{(0)}$, un nombre infini d'itérations est exigé pour atteindre le point d'accumulation. A chaque étape la nouvelle valeur $J_1^{(n+1)}$ est obtenue en multipliant $J_1^{(n)}$ par la valeur $J_1^{(1)}$ (qui est toujours plus petit que 1) correspondant à une valeur de $j^{(0)}$ égale à $j^{(n)}$. Les interactions effectives diminuent à chaque itération menant à une valeur nulle de $J_1^{(\infty)}$. En conséquence le gap, défini comme différence d'énergie entre le quartet et le plus bas doublet, $\Delta E_{DQ} = 3J_1^{(\infty)}$, est nul.

A partir d'une valeur $j^{(0)}$ plus grande que la valeur critique, quelques itérations mènent au dehors du domaine étudié. La valeur convergée de J_1^∞ serait obtenue à partir du prochain point d'accumulation. Malheureusement, pour obtenir le nouveau point d'accumulation, il serait nécessaire de définir un espace modèle différent (celui-ci étant non pertinent au delà de $j^{(0)} = 0.5$). Néanmoins, puisque les couplages effectifs $J_1^{(1)}$ semblent converger vers une

valeur finie quand N_S augmente, un gap fini est attendu. On retiendra donc qu'il est possible d'identifier une transition de phase comme intervenant pour le rapport $j^{(0)}$ des interactions tel que $|j^{(1)} - j^{(0)}|$ est minimum, c'est-à-dire $\partial(j^{(1)} - j^{(0)})/\partial j^{(0)} = 0$.

2.4 La méthode REM

La méthode REM est une méthode étroitement reliée et dédiée à une recherche directe du gap. On commence maintenant à partir des blocs constitués d'un nombre pair des sites et ayant un état fondamental singulet non-dégénéré. Les blocs peuvent être identiques ou pas, mais ils doivent mener à une image périodique du réseau en termes de blocs (par conséquent avec de plus grandes cellules d'unité). L'état fondamental sera établi comme produit des états fondamentaux de bloc. A partir des énergies exactes des dimères ou des trimères des blocs, on définira des interactions effectives entre les blocs dans leurs états fondamentaux, produisant une systématique additive d'énergie.

Pour l'étude des états excités, on considérera également les plus bas états des blocs et des divers dimères et par la suite trimères de blocs. La connaissance des plus bas états des dimères et des trimères (énergie et des vecteurs propres) permet de définir les interactions effectives entre un bloc excité et un bloc dans son état fondamental et les intégrales de transfert d'excitation effective d'un bloc à ses voisins. Ces quantités seront définies par la théorie des hamiltoniens effectifs de Bloch. Les plus basses excitations de réseau sont traitées par la méthode REM [7] qui se sert de ces quantités effectives.

2.4.1 Etudes théoriques

Principe

On considère un réseau de spins constitué des blocs $A, B \dots$ ayant un état fondamental Ψ^0 singulet non dégénéré. Soient ψ_A^0 l'état fondamental pour le bloc A de l'hamiltonien H_A et E_A^0 l'énergie associée,

$$H_A \psi_A^0 = E_A^0 \psi_A^0. \quad (2.93)$$

La description d'ordre-zéro de l'état fondamental du réseau sera le produit des états fondamentaux pour chaque bloc

$$\Psi^0 = \prod_A \psi_A^0. \quad (2.94)$$

L'énergie d'ordre-zéro du réseau serait additive

$$E^0 = \sum_A E_A^0, \quad (2.95)$$

mais puisque l'hamiltonien fait participer des opérateurs d'interactions entre les blocs,

$$H = \sum_A H_A + \sum_A \sum_{<B} V_{AB}, \quad (2.96)$$

l'énergie moyenne implique des interactions entre les blocs

$$\begin{aligned} \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle &= \sum_A E_A^0 + \sum_A \sum_{<B} \langle \psi_A^0 \psi_B^0 | V_{AB} | \psi_A^0 \psi_B^0 \rangle \\ &= \sum_A E_A^0 + \sum_A \sum_{<B} v_{AB}^0. \end{aligned} \quad (2.97)$$

Ici v_{AB}^0 est l'énergie d'interaction d'ordre-zéro entre les blocs A et B . La solution exacte du problème AB

$$(H_A^0 + H_B^0 + V_{AB}) | \Psi_{AB}^0 \rangle = E_{AB}^0 | \Psi_{AB}^0 \rangle, \quad (2.98)$$

permet de définir une énergie d'interaction améliorée v_{AB}

$$v_{AB} = E_{AB}^0 - E_A^0 - E_B^0, \quad (2.99)$$

qui tient compte à tous les ordres de l'effet perturbatif des excitations sur A et B , c'est-à-dire des vecteurs $|\psi_A^i \psi_B^j\rangle$. Si on considère des trimères il sera possible de définir une quantité

$$v_{ABC} = E_{ABC}^0 - E_A^0 - E_B^0 - E_C^0 - v_{AB} - v_{BC} - v_{AC}, \quad (2.100)$$

à partir de l'énergie exacte du problème ABC , $H_{ABC} | \Psi_{ABC}^0 \rangle = E_{ABC}^0 | \Psi_{ABC}^0 \rangle$.

L'énergie de l'état fondamental sera additive

$$E = \sum_A E_A^0 + \sum_A \sum_{<B} v_{AB} + \sum_A \sum_{<B} \sum_{<C} v_{ABC} + \dots \quad (2.101)$$

On peut noter que cette évaluation de l'énergie de l'état fondamental (donc de l'énergie de cohésion) représente l'application la plus simple de la méthode CORE, quand on ne garde qu'un état par site.

Pour la description de l'état excité nous considérerons un espace modèle très limité. Si on considère le plus bas état excité sur le bloc A , ψ_A^* de la multiplicité désirée de spin,

$$\begin{aligned} H_A | \psi_A^* \rangle &= E_A^* | \psi_A^* \rangle, \\ | \psi_A^* \rangle &= T_A^+ | \psi_A^0 \rangle, \\ | \psi_A^0 \rangle &= T_A | \psi_A^* \rangle, \end{aligned} \quad (2.102)$$

le gap de l'excitation locale de plus basse énergie est $\Delta E_A = E_A^* - E_A^0$. Nous représentons les plus basses excitations sur un ensemble de blocs à partir de configurations localement simplement excitées du type $\Psi_I^* = T_I^+ \Psi^0 = |\psi_A^0 \cdots \psi_H^0 \psi_I^* \psi_J^0 \cdots|$, où l'excitation est localisée sur un des blocs par exemple I . Ceci mènera à un traitement excitonique de l'excitation

$$\Psi_{\vec{k}}^* = \sum_I \lambda_I^{\vec{k}} \Psi_I^* = \left(\sum_I \lambda_I^{\vec{k}} T_I^+ \right) \Psi^0. \quad (2.103)$$

Afin d'établir l'hamiltonien modèle correspondant, qui prendra la forme

$$H^* = \sum_I \Delta E_I^* T_I^+ T_I + \sum_{\langle IJ \rangle} h'_{IJ} (T_I^+ T_J + T_J^+ T_I), \quad (2.104)$$

il faut calculer

- l'énergie d'excitation effective ΔE_I^* sur un bloc excité compte tenu de l'interaction avec les blocs voisins dans leur état fondamental,
- les intégrales de transfert d'excitation h'_{IJ} qui propagent une excitation d'un bloc à d'autres blocs.

Ces informations seront obtenues à partir des propriétés spectrales des dimères et des trimères des blocs, en utilisant la théorie des hamiltoniens effectifs.

Extraction du gap à partir d'un dimère des blocs

Pour un dimère AB on peut choisir en tant qu'espace modèle pour la recherche des états excités de plus basse énergie les deux vecteurs $\psi_A^* \psi_B^0$ et $\psi_A^0 \psi_B^*$. Le projecteur correspondant est

$$P_{AB}^* = |\psi_A^* \psi_B^0\rangle \langle \psi_A^* \psi_B^0| + |\psi_A^0 \psi_B^*\rangle \langle \psi_A^0 \psi_B^*|. \quad (2.105)$$

Si on identifie les deux vecteurs propres Ψ_{AB}^* et Ψ_{AB}' , de valeurs propres E_{AB}^* et E_{AB}'

$$H_{AB} |\Psi_{AB}^*\rangle = E_{AB}^* |\Psi_{AB}^*\rangle, \quad (2.106)$$

$$H_{AB} |\Psi_{AB}'\rangle = E_{AB}' |\Psi_{AB}'\rangle, \quad (2.107)$$

qui ont les plus grandes projections sur l'espace modèle, il est possible de définir un hamiltonien effectif construit sur l'espace modèle, et selon la définition de Bloch,

$$H^{eff} |P_{AB}^* \Psi_{AB}^*\rangle = E_{AB}^* |P_{AB}^* \Psi_{AB}^*\rangle, \quad (2.108)$$

$$H^{eff} |P_{AB}' \Psi_{AB}'\rangle = E_{AB}' |P_{AB}' \Psi_{AB}'\rangle. \quad (2.109)$$

Afin d'avoir un hamiltonien effectif hermitien ces vecteurs propres doivent être orthogonaux. Nous supposons que $P_{AB}^*|\Psi_{AB}'\rangle$ est orthogonal ou obtenu par orthogonalisation de Schmidt à $P_{AB}^*|\Psi_{AB}^*\rangle$. On peut écrire, après normalisation,

$$|P_{AB}^*\Psi_{AB}^*\rangle = a|\psi_A^*\psi_B^0\rangle + b|\psi_A^0\psi_B^*\rangle, \quad (2.110)$$

$$|P_{AB}^*\Psi_{AB}'\rangle = -b|\psi_A^*\psi_B^0\rangle + a|\psi_A^0\psi_B^*\rangle. \quad (2.111)$$

La définition spectrale de H^{eff} mène aux équations suivantes

$$\langle\psi_A^*\psi_B^0|H^{eff}|\psi_A^*\psi_B^0\rangle = a^2E_{AB}^* + b^2E_{AB}' = E_A^* + E_B^0 + v_{(A^*)B}, \quad (2.112)$$

$$\langle\psi_A^0\psi_B^*|H^{eff}|\psi_A^0\psi_B^*\rangle = b^2E_{AB}^* + a^2E_{AB}' = E_A^0 + E_B^* + v_{A(B^*)}, \quad (2.113)$$

$$\langle\psi_A^*\psi_B^0|H^{eff}|\psi_A^0\psi_B^*\rangle = [E_{AB}^* - E_{AB}']ab = h_{AB}. \quad (2.114)$$

Les termes $v_{(A^*)B}$ (resp. $v_{A(B^*)}$) représentent les interactions effectives entre A^* et B (resp. entre A et B^*) et h_{AB} est l'interaction effective responsable du transfert de l'excitation à partir de A vers B . Si A et B sont des blocs identiques et si le dimère AB présente un élément de symétrie transformant A en B et vice versa, $|a| = |b| = 1/\sqrt{2}$, un vecteur propre est la combinaison en phase de $\psi_A^*\psi_B^0$ et $\psi_A^0\psi_B^*$, d'énergie E_{AB}^{*g} , l'autre étant la combinaison en opposition de phase, d'énergie E_{AB}^{*u} .

$$|P_{AB}^*\Psi_{AB}^{*g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_A^*\psi_B^0\rangle + |\psi_A^0\psi_B^*\rangle], \quad (2.115)$$

$$|P_{AB}^*\Psi_{AB}^{*u}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_A^*\psi_B^0\rangle - |\psi_A^0\psi_B^*\rangle], \quad (2.116)$$

$$H_{AB}|\Psi_{AB}^{*g}\rangle = E_{AB}^{*g}|\Psi_{AB}^{*g}\rangle, \quad (2.117)$$

$$H_{AB}|\Psi_{AB}^{*u}\rangle = E_{AB}^{*u}|\Psi_{AB}^{*u}\rangle, \quad (2.118)$$

$$v_{(A^*)B} = v_{A(B^*)} = \frac{1}{2}[E_{AB}^{*g} + E_{AB}^{*u}] - E_A^* - E_B^0, \quad (2.119)$$

$$h_{AB} = \frac{1}{2}[E_{AB}^{*g} - E_{AB}^{*u}]. \quad (2.120)$$

Il est alors possible de considérer *le réseau infini* dans lequel chaque bloc est entouré par les blocs B de premiers voisins avec des interactions qui peuvent être égales ou différentes. L'énergie de l'état fondamental est donnée par l'équation (2.101)

$$\mathcal{E}^0 = \sum_J E_J^0 + \sum_J \sum_{<K} v_{JK}. \quad (2.121)$$

L'énergie locale d'excitation dans l'hamiltonien effectif (équation (2.104)) est

$$\Delta E_I^* = E_I^* - E_I^0 + \sum_{J \neq I} (v_{(I^*)J} - v_{IJ}). \quad (2.122)$$

Cette équation contient l'énergie d'excitation d'un bloc isolé ($E_I^* - E_I^0$) et la modification de l'énergie d'interaction entre le bloc I et les autres blocs sous l'excitation du bloc I , ($\sum_{J \neq I} (v_{(I^*)J} - v_{IJ})$). Le terme h'_{IJ} dans l'équation (2.104) est pris comme le terme h_{IJ} du problème AB (équation (2.114)).

La matrice hamiltonienne effective a une structure quasi-diagonale, semblable à celle d'un hamiltonien mono-électronique de tight-binding. Elle produit des bandes qui représentent seulement les états du réseau ayant de grandes projections sur les vecteurs Ψ_I^* , c'est-à-dire, sur les mono-excitations intra-blocs de plus basses énergies. Les descriptions des états les plus bas du réseau devraient être appropriées. Si les blocs sont identiques et couplés par les mêmes interactions du signe négatif avec leurs premiers voisins, l'énergie d'excitation relative au plus bas états $\vec{k} = 0$ devrait être

$$\Delta E_{\vec{k}=0}^\infty = (E_I^* - E_I^0) + \sum_{J \neq I} (v_{(I^*)J} - v_{IJ}) + \sum_{J \neq I} h_{IJ}. \quad (2.123)$$

Si les couples IJ présentent un élément de symétrie transformant I en J , on utilise l'équation (2.123) on obtient

$$\Delta E_{\vec{k}=0}^\infty = \Delta E_I + \sum_J (\Delta E_{IJ} - \Delta E_I), \quad (2.124)$$

où $\Delta E_I = E_I^* - E_I^0$, $\Delta E_{IJ} = E_{IJ}^{*g} - E_{IJ}^0$ sont les énergies d'excitation sur les blocs et les dimères des blocs respectivement. On note que l'autre racine E_{IJ}^{*y} du dimère disparaît dans cette expression.

On voit que la dérivation mène à une méthode excitonique renormalisée, où les intégrales de transfert d'excitation h_{IJ} sont renormalisées, donc incluent à tous les ordres des processus indirects passant par des excitations (multiples) d'énergies plus hautes sur les blocs voisins ou des excitations entre blocs comme sera montré ci-après. Naturellement les résultats dépendront de la forme et de la taille des blocs.

Extraction du gap à partir d'un trimère des blocs

Il est possible d'utiliser les états propres des trimères de blocs pour extraire les interactions entre les trois blocs. Pour une forme donnée des blocs élémentaires on doit

naturellement considérer les divers types de trimères des blocs. Tandis que pour l'état fondamental des trois blocs la correction à trois corps est donnée par l'équation (2.100), pour les états excités l'espace modèle implique trois vecteurs. Le projecteur de l'espace modèle est

$$P_{ABC}^* = |\psi_A^* \psi_B^0 \psi_C^0\rangle \langle \psi_A^* \psi_B^0 \psi_C^0| + |\psi_A^0 \psi_B^* \psi_C^0\rangle \langle \psi_A^0 \psi_B^* \psi_C^0| + |\psi_A^0 \psi_B^0 \psi_C^*\rangle \langle \psi_A^0 \psi_B^0 \psi_C^*|, \quad (2.125)$$

on doit identifier les trois états propres du problème ABC ayant les plus grandes projections sur l'espace modèle. Notez que ces trois états ne sont pas nécessairement les trois les plus bas. Appelons Ψ_{ABC}^* , Ψ_{ABC}' et Ψ_{ABC}'' ces trois états et E_{ABC}^* , E_{ABC}' et E_{ABC}'' les énergies propres correspondantes. Pour l'hermiticité les vecteurs propres projetés $P_{ABC}^* \Psi_{ABC}^*$, $P_{ABC}^* \Psi_{ABC}'$ et $\Psi_{ABC}'' P_{ABC}^*$ sont orthonormalisés, ce qui conduit à trois vecteurs Φ_{ABC}^* , Φ_{ABC}' et Φ_{ABC}'' et à la définition spectrale de H^{eff}

$$H^{eff} = E_{ABC}^* |\Phi_{ABC}^*\rangle \langle \Phi_{ABC}^*| + E_{ABC}' |\Phi_{ABC}'\rangle \langle \Phi_{ABC}'| + E_{ABC}'' |\Phi_{ABC}''\rangle \langle \Phi_{ABC}''|, \quad (2.126)$$

on peut calculer les éléments diagonaux de matrice de H_{ABC}^{eff} comme suit

$$\langle \psi_A^* \psi_B^0 \psi_C^0 | H^{eff} | \psi_A^* \psi_B^0 \psi_C^0 \rangle = E_A^* + E_B^0 + E_C^0 + v_{(A^*)B} + v_{(A^*)C} + v_{BC} + v_{(A^*)BC}, \quad (2.127)$$

ce qui définit une interaction à trois corps $v_{(A^*)BC}$ et des intégrales de transfert d'excitation.

$$\langle \psi_A^* \psi_B^0 \psi_C^0 | H^{eff} | \psi_A^0 \psi_B^* \psi_C^0 \rangle = h_{AB} + h_{AB(C)}. \quad (2.128)$$

Le dernier terme représente l'effet de C sur l'intégrale de transfert d'excitation entre A et B . On obtient également l'intégrale de transfert d'excitation entre les blocs agissants l'un sur l'autre indirectement (par exemple A et C à travers B dans une configuration linéaire de ABC). Cette propagation indirecte peut procéder, par exemple pour des états de triplet, par le processus $\psi_A^* \psi_B^0 \psi_C^0 \longleftrightarrow \psi_A^* \psi_B^* \psi_C^* \longleftrightarrow \psi_A^0 \psi_B^0 \psi_C^*$. Ces interactions effectives sont utilisées dans le traitement excitonique.

Les éléments du hamiltonien effectif excitonique (équation (2.104)) sont

$$\Delta E_I^* = E_I^* - E_I^0 + \sum_{J \neq I} (v_{(I^*)J} - v_{IJ}) + \sum_{J(\neq I)} \sum_{K(\neq I)} (v_{(I^*)JK} - v_{IJK}) \quad (2.129)$$

et

$$h'_{IJ} = h_{IJ} + \sum_K h_{IJ(K)}. \quad (2.130)$$

L'énergie d'excitation pour le vecteur $\vec{k} = 0$ (qui n'est pas nécessairement le plus bas), quand tous les blocs sont équivalents, est

$$\begin{aligned} \Delta E_{\vec{k}=0}^{\infty} &= E_I^* - E_I^0 + \sum_{J \neq I} (v_{(I^*)J} - v_{IJ}) + \sum_{J(\neq I) < K(\neq I)} (v_{(I^*)JK} - v_{IJK}) + \\ &+ \sum_{J(\neq I)} (h_{IJ} + \sum_{<(\neq I)K} h_{IJ(K)}). \end{aligned} \quad (2.131)$$

La méthode d'extraction est généralisable à quatre (et plus) blocs. On devrait cependant remarquer que quand on augmente le nombre de blocs l'identification des états propres ayant les plus grandes projections sur l'espace modèle peut devenir ambiguë. En changeant le rapport des interactions entre sites le meilleur vecteur pour la troisième racine peut sauter du vecteur propre de numéro 3 au vecteur propre de numéro 4. On verra ce problème dans les applications de la deuxième partie chapitre 4. En ce cas l'hamiltonien effectif sera une fonction discontinue des interactions entre sites, ce qui est une caractéristique plutôt désagréable.

2.4.2 Applications

Chaîne de spins frustrée

Comme déjà discute dans la section 2.3.3, La chaîne frustrée présentant des interactions AF entre premiers et entre seconds voisins J_1 et J_2 , respectivement. Elle présente une transition de phase du second ordre autour la valeur $(J_2/J_1)_c = j_c \simeq 0.24$. Il n'y a pas de gap pour $J_2/J_1 = j < j_c$ tandis qu'un gap fini existe au delà de ce rapport critique. Près du point critique le gap augmente très lentement, présentant là une singularité essentielle. Il se comporte à cette origine [77] comme

$$\Delta E \simeq \beta \exp \frac{-\alpha}{j - j_c}. \quad (2.132)$$

On va maintenant appliquer notre méthode REM pour calculer le gap et localiser la transition de phase.

La REM a été appliquée aux blocs de taille $N_S = 4, 6, 8$ et 10 sites et nous avons extrapolé les gaps pour $N_S = \infty$. Pour une valeur donnée de N_S le gap calculé $\Delta E^{\infty}(N_S)$ pour le réseau, estimé à partir de l'équation (2.124), en utilisant les énergies d'excitation $\Delta E(N_S)$ et $\Delta E(2N_S)$, est nettement réduit par rapport aux valeurs $\Delta E(2N_S)$ à cause de

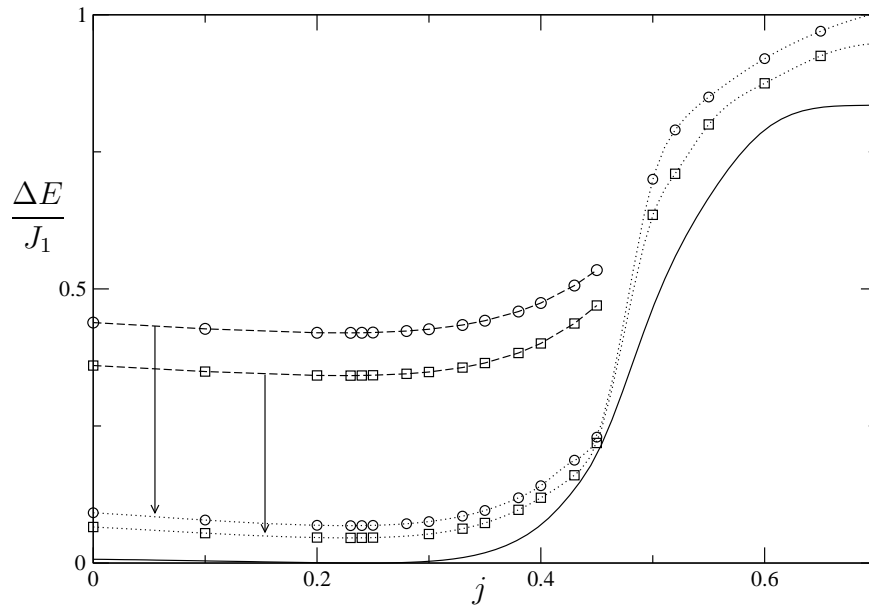


FIG. 2.17: Dépendance du gap de chaîne 1-D frustrée en fonction du rapport $j = J_2/J_1$. (—○—) et (—□—) gaps directs de segments de 16 et 20 sites, (⋯○⋯) et (⋯□⋯) les gaps obtenus par la méthode REM de blocs de 8 et 10 sites. Les flèches indiquent l'avantage du traitement de la méthode REM. La ligne pleine donne le gap obtenu par REM [7] après extrapolation.

l'annulation du terme en N_S^{-1} dans l'énergie d'excitation. En fait dans un problème aussi simple

$$\Delta E^\infty(N_S) = 2\Delta E(2N_S) - \Delta E(N_S). \quad (2.133)$$

Si

$$\Delta E(N_S) = A + \frac{B}{N_S} + \frac{C}{N_S^2} + \dots, \quad (2.134)$$

on obtient en appliquant l'équation (2.133)

$$\Delta E^\infty(N_S) = A - \frac{C}{2N_S^2}. \quad (2.135)$$

L'erreur est en N_S^{-2} . A partir des différents calculs de $\Delta E^\infty(N_S)$ il est possible d'estimer une valeur extrapolée du gap. Nous avons utilisé un ajustement polynomial

$$\Delta E^\infty(N_S) = a_1 + \frac{a_2}{(N_S + 1)^2} + \frac{a_3}{(N_S + 1)^3} + \frac{a_4}{(N_S + 1)^4}, \quad (2.136)$$

ce qui donne les résultats rapportés dans la figure 2.17. On peut noter ceci :

- la valeur extrapolée du gap $\Delta E = a_1$ pour $j < j_c$ n'est pas strictement zéro. la plus grande erreur est pour $j = 0$ où $\Delta E = 0.0068J_1$. Cette valeur est comparable aux erreurs résiduelles dans les techniques d'extrapolation de DMRG (voir figure 3 dans la référence [77]),
- le gap calculé passe par un minimum à $j = 0.24$ près de valeur critique, où $|\Delta E| = 3.10^{-6}J_1$,
- il augmente pour de plus grandes valeurs de J_2 . Immédiatement au delà de $(J_2)_c$ le gap suit la loi prévue. Nous avons trouvé $\alpha = 0.21022$ et $\beta = 0.10253$ pour les paramètres de l'équation (2.132),
- le gap calculé pour le point de Majumdar-Ghosh ($2J_2 = J_1$) est $0.465J_1$ ce qui se compare bien avec l'évaluation de DMRG [77] ($0.48J_1$) et le résultat de traitements analytiques ($\simeq 0.45J_1$) [78].

On voit donc sur cet exemple la pertinence de la méthode que nous verrons de proposer tant pour l'identification du point critique que pour la dépendance du gap aux paramètres d'interaction.

2.5 Conclusion

Ce chapitre présente d'abord une amélioration de la méthode numérique de RSRG qui procède d'abord au traitement exact de systèmes de taille finie (à N_S et $2N_S$ sites) et qui tronque l'espace de Hilbert aux produits des plus bas états propres de petits blocs dans le SB. La différence principale avec la méthode traditionnelle de RSRG consiste dans la détermination d'une interaction effective entre les états propres choisis de ces blocs, quitte à considérer des blocs plus petits.

Dans le RSRG-EI nous avons considéré des blocs de $(2N_S + 1)$ sites dont les états fondamentaux sont des doublets non-dégénérés, donc les blocs peuvent être vus comme des quasi spins $S_Z = \mp 1/2$. A la prochaine itération, ces blocs sont considérés comme les nouveaux sites du système et on itère la procédure. En utilisant la théorie des hamiltoniens effectifs de Bloch, et le spectre exact des dimères ou des trimères des blocs, nous avons renormalisé à chaque changement d'échelle les interactions effectives entre ces blocs. Il est possible de vérifier la pertinence de l'espace modèle choisi en calculant les projections sur lui des états propres intéressants du SB. Le formalisme du hamiltonien effectif a été conçu pour étudier plusieurs états à la fois, de sorte que le calcul des gaps soit possible, comme illustré

dans l'étude des énergies d'excitation de la chaîne alternée F-AF, et dans les échelles à deux montants. En conclusion, l'exemple de la chaîne frustrée a montré l'utilisation possible de la méthode pour l'étude de la transition de phase. Mais comme on le verra plus loin d'autres usages de la méthode sont possibles.

Dans la REM nous avons considéré des blocs à nombre pair des sites, présentant un état fondamental non-dégénéré. A nouveau le traitement exact du bloc et des dimères ou des trimères des blocs est utilisé pour définir des énergies effectives du bloc et des interactions effectives entre les blocs. Les espaces modèles sont choisis de manière différente pour l'état fondamental et pour les plus bas états excités. Pour l'état fondamental, Ψ^0 est construit à partir du produit des états fondamentaux, et l'énergie est une somme simple des énergies intra bloc et d'énergies d'interaction entre blocs. Les états excités sont des combinaisons linéaires des fonctions localement simplement excitées, construits comme les produits d'un état excité sur un bloc par les fonctions d'états fondamentaux des autres blocs. La connaissance des états excités de dimères ou des trimères des blocs permet de définir les interactions effectives entre un bloc excité et ses voisins dans leur état fondamental, aussi bien que les intégrales de transfert de l'excitation, qui délocalisent les excitations. Les interactions effectives incorporent des processus complexes, y compris des excitations multiples ou / et des excitations entre blocs. Ces informations sont utilisées pour construire un hamiltonien excitonique pour le réseau infini, et pour estimer le gap.

Naturellement la méthode REM est seulement applicable à l'étude des systèmes gappés et pour localiser la transition de phase entre une phase gappée et une phase non-gappée. Cette limite est due au fait que différents espaces modèles sont utilisés pour l'état fondamental et pour les états excités. La méthode ne peut pas fournir la physique de basse énergie des réseaux de spins AF non-gappés. Pendant de telles phases la méthode ne peut pas donner un gap strictement nul ni la densité des états. Comme il sera montré dans les applications le gap calculé devient extrêmement petit et dans certains cas il peut être faiblement négatif. Cette limite (qui n'est pas présente dans la méthode CORE) devrait être maintenue dans l'esprit.

Nous devons sans doute clarifier la différence qui existe entre la méthode REM et la méthode CORE. La méthode REM considère deux types d'états sur chaque bloc, l'état singulet fondamental et un état excité, qui pourrait être singulet, qui sera triplet dans nos problèmes. Dans ce cas on aurait a priori quatre états, S, T^+, T^0, T^- possibles sur chaque bloc. La méthode CORE travaillerait, pour N_S blocs dans un espace de dimension 4^{N_S}

(avec des restrictions sur le spin total), de même que la méthode RSRG-EI avec des blocs doublets travaille dans un espace de dimension 2^{N_S} .

La méthode REM

- ne travaille pas avec le même espace modèle pour l'état fondamental singulet que pour les états triplets. D'où le risque d'avoir en pratique des énergies d'excitation faiblement négatives dans les situation non-gappées. L'espace modèle pour l'état fondamental est mono-dimensionnel,
- ne considère pour l'étude des états excités que les configurations mono-excités (un seul bloc excité) les autres étant dans l'état fondamental, donc avec un espace modèle de dimension N_S pour N_S blocs,
- permet d'approcher immédiatement une structure de bande donnant le bas du spectre d'excitation du réseau infini.

Il peut être intéressant de noter la flexibilité de RSRG-EI et de REM, puisque les deux méthodes présentent plusieurs degrés de liberté, la topologie des blocs, le nombre des états propres gardés par bloc, et la division du super-bloc dans un nombre variable de blocs, degrés de liberté qui régissent la nature et la complexité de l'hamiltonien effectif. Le jeu avec ces différents facteurs doit également donner l'occasion de vérifier la stabilité des résultats.

Conclusion

Mode d'emploi de nos techniques dans l'étude des transitions de phase

Nous voulons résumer ici les usages possibles des trois instruments que nous venons de présenter dans les deux chapitres qui précèdent, en insistant sur le problème des transitions de phase et celui des gaps.

La méthode SCP ne fournit que l'énergie de cohésion de l'état fondamental, et éventuellement des corrélations spatiales à courte portée puisqu'on part de fonctions fortement localisées et qu'on n'introduit que des délocalisation ou des échanges de spin de faible portée. Elle repose sur le choix d'une fonction Φ_0 adaptée à la phase qu'on veut étudier. Le développement autocohérent génère un fragment de la correction à Φ_0 qui nous rapproche de Ψ_0 , par le traitement d'excitation locales, et donne une évaluation de l'énergie E_0 associée.

$$\Phi_0 \xrightarrow{SCP} \begin{cases} \Phi_0 + \delta\Phi_0 \rightarrow \Psi_0, \\ E_0. \end{cases}$$

Partant d'une autre fonction Φ'_0 , supposée mieux adaptée à l'approche d'une autre phase, on aura un autre développement

$$\Phi'_0 \xrightarrow{SCP} \begin{cases} \Phi'_0 + \delta\Phi'_0 \rightarrow \Psi'_0, \\ E'_0. \end{cases}$$

Si pour une valeur définie des paramètres d'interaction λ on a $E'_0(\lambda) < E_0(\lambda)$ on dira qu'on est dans la phase Ψ'_0 . On considérera que le point critique correspond aux interactions λ_c

telles que

$$E'_0(\lambda) = E_0(\lambda).$$

Deux remarques doivent être faites ici :

- bien sûr il n'y a pas de raison pour que

$$\langle \Phi'_0 | H | \Phi'_0 \rangle < \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \Rightarrow E'_0(\lambda) < E_0(\lambda),$$

- il n'est jamais facile d'assurer que partant de deux fonctions Φ_0 et Φ'_0 on n'approche pas le même état Ψ_0 , c'est-à-dire que E_0 et E'_0 ne sont pas deux approximations de l'énergie de cohésion pour une même phase. Il sera donc important de croiser cette approche avec d'autres mais comme on le verra dans nos applications nous avons toujours en des identifications raisonnables des transitions de phase avec cette méthode.

La méthode RSRG-EI est basée sur une découpe en blocs, replicable d'itération en itération. La question qui se pose ici est celle du dessin des blocs. Un seul type de blocs est-il pertinent pour tous les régime d'interactions?

Un cas idéal serait celui dans lequel le rapport des interactions effectives entre blocs $\lambda^{(1)} = f(\lambda)$ définit des points fixes $\lambda_c^{(1)} = \lambda_c$ séparant des domaines. Par exemple dans la figure 1 partant de $\lambda < \lambda_c$ les itérations conduiront au point d'accumulation $\lambda^{(\infty)} = 0$, tandis qu'on va vers le point d'accumulation $\lambda^{(\infty)} = 1$ pour $\lambda > \lambda_c$.

Comme nous l'avons vu dans le cas de la chaîne AF frustrée, on peut avoir, pour des blocs de taille finie, une indication de point fixe par un rapprochement de la courbe $\lambda^{(1)} = f(\lambda)$ de la droite $\lambda^{(1)} = \lambda$.

Dans l'exemple cité le point fixe ainsi repéré était attractif on peut aussi (voir figure 1 et les applications) avoir un point fixe repulsif, quand les itérations nous éloignent de ce point fixe pour nous amener vers un point d'accumulation.

En RSRG-EI plusieurs découpes de blocs sont possibles, qui permettent un isomorphisme. Toutes ces découpes ne sont pas équivalentes. Il faut se rappeler qu'on ne garde que l'état fondamental des blocs pour bâtir l'espace modèle et il faut que cet état fondamental, pour une dimension donnée des blocs, soit

- d'énergie aussi basse que possible,
- non dégénéré (autrement que par le spin, $S_Z = \pm 1/2$).

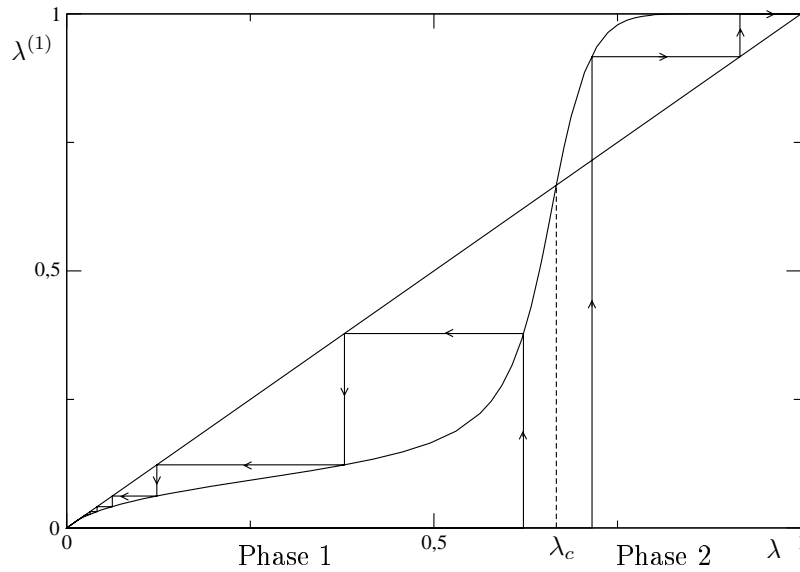


FIG. 1: Définition de deux phases en RSRG-EI. λ caractérise le rapport des interactions entre sites du réseau, $\lambda^{(1)}$ le rapport des interactions entre blocs. Ici λ_c c'est un point fixe, $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$ des points d'accumulation.

Comme on le verra dans les applications de la partie II ces critères conduisent à changer la forme des blocs dans les divers régimes d'interactions, à prendre une découpe pour $\lambda \rightarrow 1$ et une autre pour $\lambda \rightarrow 0$, par exemple.

En ce qui concerne les gaps la méthode RSRG-EI

- donne directement une indication du caractère gappé ou non de la phase,
- permet une évaluation quantitative du gap dans les phases gappées.

Le caractère gappé / non gappé de la phase est immédiatement donné par la dérivée de la courbe $\lambda^{(1)} = f(\lambda)$ au point d'accumulation λ_a .

Si $(\partial\lambda^{(1)}/\partial\lambda)_{\lambda_a} \neq 0$ la phase est non gappée. Elle est gappée si $(\partial\lambda^{(1)}/\partial\lambda)_{\lambda_a} = 0$. Cet énoncé est évident au vu de la figure 1 et des figures dans les applications.

En effet dans le premier cas $((\partial\lambda^{(1)}/\partial\lambda)_{\lambda_a} \neq 0)$ il faut un nombre infini d'itérations pour atteindre le point d'accumulation. Si comme c'est (presque) toujours le cas les interactions effectives entre blocs diminuent à chaque itération (entre blocs de plus en plus gros) et tendent vers zéro, le spectre à l'itération (n) est de plus en plus serré. le gap tend vers zéro.

Si par contre $((\partial\lambda^{(1)}/\partial\lambda)_{\lambda_a} = 0)$ on atteint le point d'accumulation en quelques itérations, comme il apparaît sur la figure 1 dans la deuxième phase, certaines des interactions effectives restent finies on cours de ces quelques itérations et le gap final est non nul. En

général dans ce cas une des interactions effectives devient nulle, l'autre est finie, le système évolue vers des SB séparés, et gap est celui de chacun des SB. C'est ce que l'on a vu dans les exemples donnés plus haut (chaîne F-AF, échelle de spin à deux montants).

En ce qui concerne **la méthode REM**, centrée sur le calcul du gap, c'est l'annulation du gap calculé qui indiquera le point critique λ_c entre phase gappée et non gappée. Dans cette méthode aussi, comme on le verra dans le cas du réseau dit Shastry-Sutherland, il faut choisir avec soin la forme des blocs, pour avoir un état fondamental non dégénéré de basse énergie. La forme de ces blocs peut être différente pour différentes phases.

La méthode REM nous fournit aussi une évaluation simple de l'énergie de cohésion en terme d'énergie d'un bloc et d'interactions entre blocs mais elle ne fournit aucune information sur la physique de basse énergie de systèmes sans gap.

Nous devons enfin noter une limite des méthodes présentées dans cette partie. Toutes ces méthodes présentent de très sévères troncations de l'espace de Hilbert, seules les fluctuations autour de fonctions d'ordre zéro sont calculées. On ne dispose donc que d'un fragment très restreint de la fonction d'onde correspondant à des échanges de spin à courte portée. Il en résulte que l'étude des corrélations spatiales, qui est un instrument d'analyse très précieux, ne peut concerner que des paires de sites assez proches.

Deuxième partie

Etude de quelques réseaux de spins bidimensionnels

Introduction

Les chapitres qui suivent rapportent des études de différents réseaux de spin par les trois méthodes présentées précédemment. La plupart de ces réseaux ont déjà été étudiés par des méthodes différentes, analytiques ou numériques. Nous confrontons donc nos résultats à ceux fournis par des méthodes standard pour discuter les fiabilités relatives. Dans deux cas, le réseau Shastry-Sutherland et les polybenzenoïdes, nous apportons des éléments nouveaux sur des questions ouvertes au débat.

Pour des raisons chronologiques certaines de nos méthodes REM ayant été conçues en 2004, nous n'avons pas pu appliquer nos trois méthodes à tous les réseaux étudiés. On trouvera néanmoins des confrontations des trois approches sur le réseau 2-D 1/5-depleted et sur le réseau dit "Shastry-Sutherland".

Chapitre 3

Le réseau 2-D carré anisotrope

Ce chapitre est composé à partir de deux articles

- *"Theoretical studies of the phase transition in the anisotropic 2-D square spin lattice" par Mohamad Al Hajj, Nathalie Guihéry, Jean-Paul Malrieu et Peter Wind, publié dans Physical Review B **70**, 094415 (2004).*
- *"A self-consistent perturbative evaluation of ground state energies : application to cohesive energies of spin lattices" par Mohamad Al Hajj et Jean-Paul Malrieu, publié dans Physical Review B **70**, 184441 (2004).*

Le premier rapporte un travail qui confrontait des résultats RSRG-RI avec des résultats obtenus par les trois autres auteurs, par une méthode originale appelée par eux Dressed Cluster Method (DCM), et avec des résultats de la littérature. Le second aborde le même problème comme exemple d'application de notre formalisme SCP. J'ai donc fait un montage, aussi cohérent que possible de ces deux travaux.

3.1 Introduction

The study of spin or electron lattices, even when they are governed by simple model Hamiltonians, generally requires approximate methods in order to obtain reliable estimates of the cohesive energy, excitation gap, spatial correlation, etc. The treatment of phase transitions is a special challenge for approximate methods, since it is generally not easy to identify the values of the interactions at critical points, the nature of the phase transition,

and the behavior of the properties on both sides of the phase transition. The purpose of the present work is to compare the abilities of two methods recently developed by the authors to study a first-order phase transition.

Despite its rather formal character, the spin 1/2 anisotropic Heisenberg Hamiltonian on an infinite 2-D square lattice may be used as an excellent model problem to test the ability of a theoretical method to treat a phase-transition phenomenon. This Hamiltonian is given by

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + \lambda S_i^z S_j^z), \quad (3.1)$$

where $\langle i, j \rangle$ runs over all pairs of nearest-neighbor sites. This 2-D square lattice model has no exact solution and has therefore been the subject of numerous calculations [14, 38, 41–44, 79–99] in the recent past, which employ either analytic expansions [88–91], or numerical algorithms such as CC approaches [43, 44, 86, 87], EDM [92, 93] and QMC calculations [14, 41, 42, 94–99]. At $\lambda = -1$ a first-order transition takes place between the ferromagnetic phase and a planarlike phase, in which the spins in the ground state wave function lie in the XY plane. This so-called XY polarized function Φ_0^{XY} is such that the sites of one sublattice bear

$$X = (\alpha + \beta)/\sqrt{2}, \quad (3.2)$$

where α and β are the usual spin-up and spin-down functions, and those of the other sublattice bear

$$X = (\alpha - \beta)/\sqrt{2}. \quad (3.3)$$

If one works in the basis of (X, Y) functions instead of (α, β) ones, this XY polarized function will appear as the leading configuration for the $-1 < \lambda < 1$ domain. At $\lambda = 1$ (isotropic Hamiltonian) a transition to an Ising-like phase occurs. Actually, for $\lambda \rightarrow \infty$ the Hamiltonian becomes an Ising Hamiltonian and the ground state becomes the Ising fully spin-alternate function $\Phi_0 = \alpha\beta\alpha\beta\dots$, which is also the leading configuration for $\lambda > 1$. Early QMC calculations [84] suggested, although with some imprecision, that this transition is of first-order type. More recent and more accurate calculations (see for instance [42]) have confirmed its first-order character. One may also quote elaborate CC calculations [43, 44, 86] which start from either a planarlike function or the Ising wave function as reference function Φ_0 , and assume an exponential form of the wave operator

$$|\Psi\rangle = \exp S|\Phi_0\rangle, \quad (3.4)$$

where S is restricted to a certain number of local many-body operators (up to six-body operators). The results agree very well with those of QMC calculations in the two regions around $\lambda = 1$, each region being treated using the relevant reference. Although the authors do not conclude explicitly, the results support the first-order character of the phase transition at $\lambda = 1$. The extent of the domain of bistability is more difficult to assess, since it seems to depend on the sophistication of the wave operator. The present work studies the same problem using two methods that have different characteristics. The methods employed hereafter are the :

- self-consistent perturbation [1],
- real space renormalization group with effective interactions [6].

3.2 Self-consistent perturbation

Our approach uses two reference functions for the $\lambda < 1$ and $\lambda > 1$ domains. The equations derived from $\Phi_0 = \Phi_0^{XY}$ or from $\Phi'_0 = \Phi_0^{\text{Ising}}$ are given in the appendix B.1.

One may see that they coincide for $\lambda = 1$, which appears as the critical value of the parameter. Figure 3.1 and table 3.1 give the evolution of the cohesive energy E_0 and E'_0 calculated from both references and a comparison with the most accurate results. One sees

- That the derivatives of the energies in $\lambda = 1$ are not identical

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{\lambda \rightarrow 1}^- = \left(\frac{\partial E_0}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} \neq \left(\frac{\partial E'_0}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{1 \leftarrow \lambda}^+, \quad (3.5)$$

which confirms the first-order character of the phase transition,

- The agreement of the here-calculated cohesive energies with the best QMC calculations is good, the error being lower than 1% in the $-1 < \lambda < \infty$ domain.

3.3 Real space renormalization group with effective interactions

We make explicit hereafter the specification of the RSRG-EI method in its simplest version for the study of a square spin lattice.

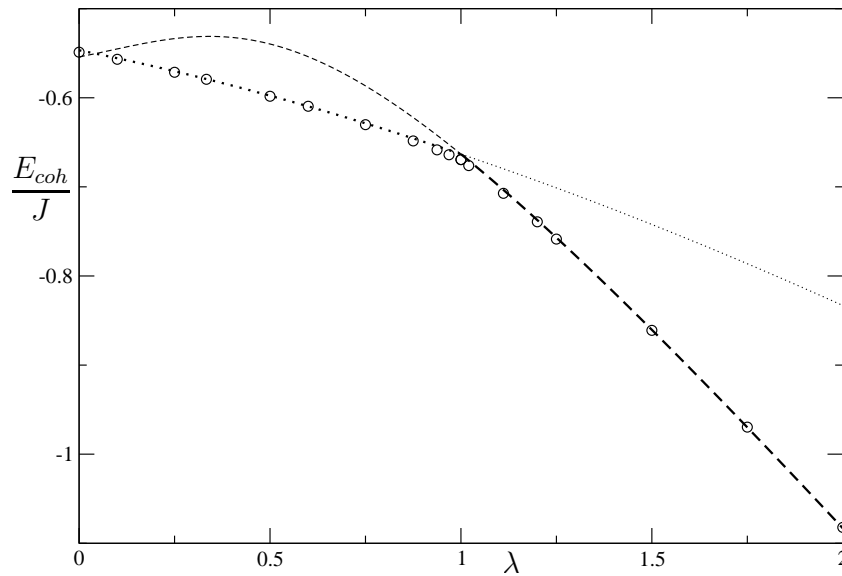


FIG. 3.1: 2-D square anisotropic spin lattice, evolution of the cohesive energy as a function of the anisotropy parameter λ . (\circ) QMC [42], SCP results : (...) from XY Φ_0 , (---) from Ising Φ'_0 . The thick symbols identify the relevant domains from Φ_0 and Φ'_0 respectively.

λ	SCP(XY)	SCP(Ising)	RSRG-EI	QMC [42]
0	-0.54672		-0.53966	-0.54882
0.1	-0.55564		-0.54823	-0.55681
0.25	-0.57024		-0.56242	-0.57142
0.33333	-0.57892		-0.57106	-0.57926
0.6	-0.60965		-0.60260	-0.60958
1.0	-0.66327	-0.66327	-0.66615	-0.66944
1.11111		-0.70330	-0.69950	-0.70722
1.2		-0.73727	-0.73072	-0.73920
1.5		-0.86046	-0.85358	-0.86100
2.0		-1.08314	-1.07849	-1.08220

TAB. 3.1: Cohesive energy of the anisotropic 2-D lattice.

The method consists in considering a square (3×3) block of 9 atoms. Its ground state is a doublet with $S_Z = \pm 1/2$ and it is the only state kept hereafter. Let us call a and \bar{a} the

$S_Z = 1/2$ and $S_Z = -1/2$ degenerate doublet ground states of the block A . The block can therefore be seen as a super-spin. In order to establish the effective interactions between the ground states of adjacent blocks, one treats exactly the 18 (3×6) sites SB AB . One wants to establish the effective energies of, and interactions between, the four products of ground state wave functions which define a model space $ab, \bar{a}\bar{b}, \bar{a}b, a\bar{b}$. Diagonalizing the exact Hamiltonian for the AB SB one may identify the eigenstates $\Psi_{T^+}(S_Z = 1)$, $\Psi_{T^-}(S_Z = -1)$, $\Psi_{T^0}(S_Z = 0)$, $\Psi_{S^0}(S_Z = 0)$, which have the largest projections on the model space, and their energies $E_{T^+} = E_{T^-}$, E_{T^0} , and E_{S^0} . The three energies can be seen as the eigenvalues of a new anisotropic Hamiltonian

$$H_{AB}^{(1)} = J_{AB}^{(1)} \lambda^{(1)} [S_{Z_A} S_{Z_B} - 1/4] + \frac{J_{AB}^{(1)}}{2} [S_A^+ S_B^- + S_A^- S_B^+] + E_A + E_B + \Delta E_{AB}. \quad (3.6)$$

Hence

$$E_{T^+} = E_A + E_B + \Delta E_{AB}, \quad (3.7)$$

$$E_{T^0} = -\frac{J^{(1)} \lambda^{(1)}}{2} + \frac{J^{(1)}}{2} + E_A + E_B + \Delta E_{AB}, \quad (3.8)$$

$$E_{S^0} = -\frac{J^{(1)} \lambda^{(1)}}{2} - \frac{J^{(1)}}{2} + E_A + E_B + \Delta E_{AB}. \quad (3.9)$$

From which one obtains

$$J^{(1)} = E_{S^0} - E_{T^0}, \quad (3.10)$$

$$J^{(1)} \lambda^{(1)} = 2E_{T^+} - E_{T^0} - E_{S^0}. \quad (3.11)$$

These equations define a new anisotropic Heisenberg Hamiltonian between blocks. The process may be repeated, treating a block of 9 blocks and a SB of 18 blocks, until convergence is achieved.

The qualitative key points in that problem are the facts that

- for $\lambda = 1$, $\lambda^{(1)} = 1$, the problem remains isotropic;
- for $\lambda > 1$, $\lambda^{(1)} > \lambda$, the anisotropy is increased in the direction of an Ising problem;
- and
- for $\lambda < 1$, $\lambda^{(1)} < \lambda$, the anisotropy increases in the opposite direction towards a pure XY problem.

For graphical purposes the anisotropic Hamiltonian may be written as

$$H = J[(S_z S_z) \sin \Phi + (S_x S_x + S_y S_y) \cos \Phi]. \quad (3.12)$$

The isotropic case corresponds to $\Phi = -\pi/4$, the XY problem to $\Phi = \pi/2$, and the Ising situation to $\Phi = -\pi/2$. One sees that $\lambda = \tan \Phi$. Figure 3.2 reports the evolution of $\Phi^{(1)}$ as a function of Φ . The iterative process, starting from a new value Φ , leads to a new anisotropy angle $\Phi_1 = \Phi^{(1)}(\Phi)$. The second step leads to $\Phi_2 = \Phi^{(1)}(\Phi_1)$, etc. The qualitative nature of the phase transition appears dramatically. Starting from $\Phi > \pi/4$, $\Phi^{(1)}$ increases rapidly. As seen from figure 3.3 the process converges in a few steps to the $\Phi_n = \pi/2$ fixed point, i.e., to an Ising problem. Oppositely, starting from $\Phi < \pi/4$, Φ_1 decreases. The fixed point on that side $\lambda < 1$ is the pure XY problem ($\lambda = -1$, $\Phi = -\pi/4$), but the curve $\Phi^{(1)} = f(\Phi)$ is tangent to the line of slope one $\Phi^{(1)} = \Phi$ for $\Phi = -\pi/2$. Hence, the fixed point is in principle reached in an infinite number of steps.

The quantity $J^{(1)}$ is significantly lower than one for $\lambda < 1$ and tends to zero when $\lambda \rightarrow -1$. It increases with λ but remains finite in the region $\lambda > 1$. Figure 3.3 reports the RSRG-EI calculated cohesive energy. For $\lambda = 1$, as already reported elsewhere [6], the RSRG-EI cohesive energy is $E_{coh} = -0.666155J$. This value is in slightly poorer agreement with the best QMC value $-0.66934J$ than the previously reported DCM value, but it is obtained at a much lower cost. The underestimation of the cohesive energy by the RSRG-EI method is systematic but never exceeds 2% (cf. table 3.1 and figure 3.3). We have

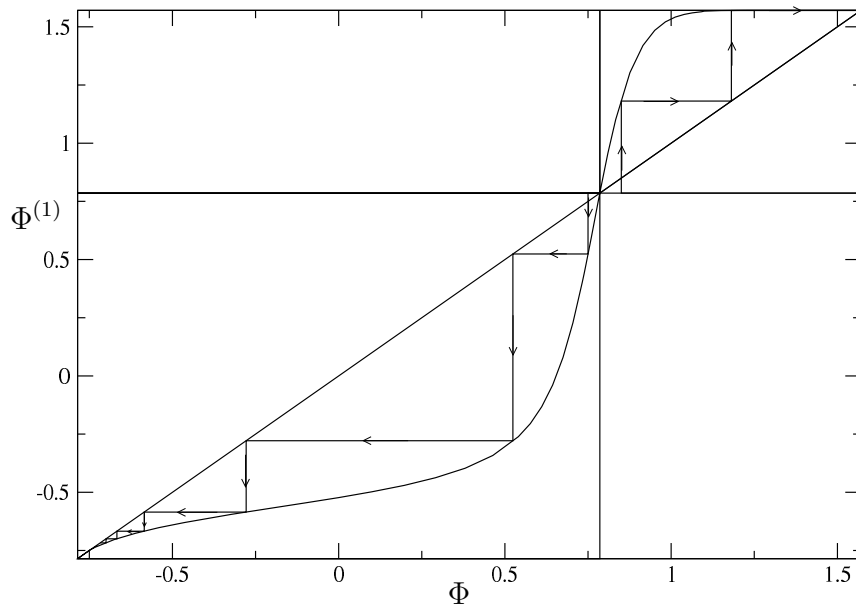


FIG. 3.2: RSRG study : anisotropic parameter $\Phi^{(1)}$ after the first iteration, as a function of the initial anisotropic parameter Φ equation (3.12). The stairs illustrate the convergence of the iterative procedure to the fixed points, Ising on the right side, XY on the left side

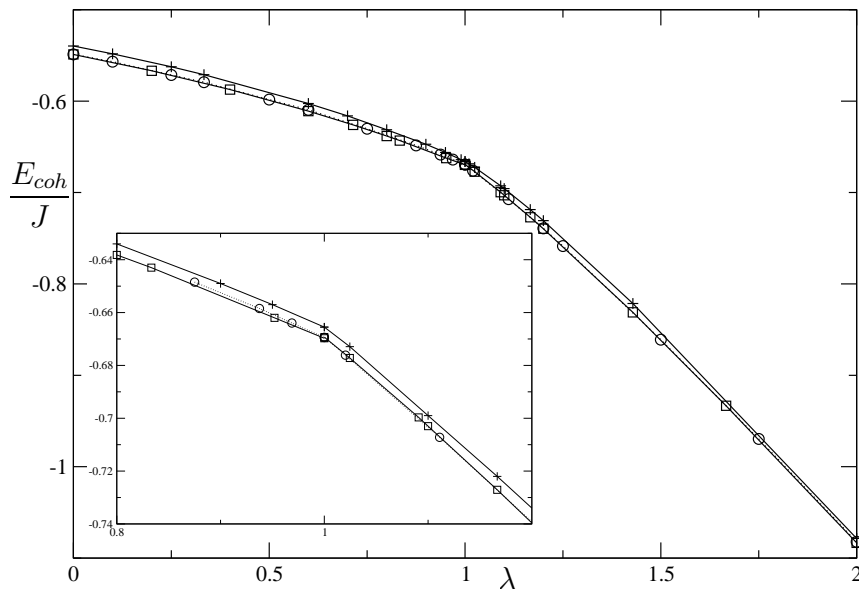


FIG. 3.3: Cohesive energy around the isotropic point. (\circ) QMC [42], (\square) DCM, ($+$) RSRG-EI.

carefully checked the existence of a discontinuity of the slopes of the curve $E_{coh} = f(\lambda)$ around $\lambda = 1$. This discontinuity clearly appears from the insert of figure 3.3. The slope $(\partial E/\partial \lambda)_{\lambda \rightarrow 1^+}$ between $\lambda = 1.02459$ and $\lambda = 1$ is 0.32 in QMC and 0.26 in RSRG, and on the $\lambda < 1$ side the slope from QMC is 0.175 (between $\lambda = 0.97$ and $\lambda = 1$), while the slope from RSRG-EI is 0.20 (between $\lambda = 0.95$ and $\lambda = 1$), 0.21 (between $\lambda = 0.99$ and $\lambda = 1$). Although weaker than the interpolated estimates from QMC, the discontinuity of the slope predicted from RSRG-EI is clear. The existence of a discontinuity was not *a priori* evident, since the quantities $J^{(1)}$ and $\lambda^{(1)}$ are continuous functions of λ . The discontinuity comes from the fact that the iterations tend to different fixed points for $\lambda > 1$ and $\lambda < 1$.

Actually, the method is also able to explain the absence of a gap for $\lambda < 1$ and the existence of a gap for $\lambda > 1$. For $\lambda < 1$, since one must repeat an infinite number of iterations with decreasing values of $J^{(1)}$, the lowest states are degenerate. In the $\lambda > 1$ domain, the system will be gapped, since the process converges in a finite number of steps, with finite values of J . Figure 3.4 reports the calculated gap for λ slightly larger than 1. We have checked the behaviors of the gap as a function of λ . Spin-wave theory predicts that it should follow the law,

$$\Delta E = 2(\lambda^2 - 1)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Previous numerical works [14] have shown that the excitation energies are significantly

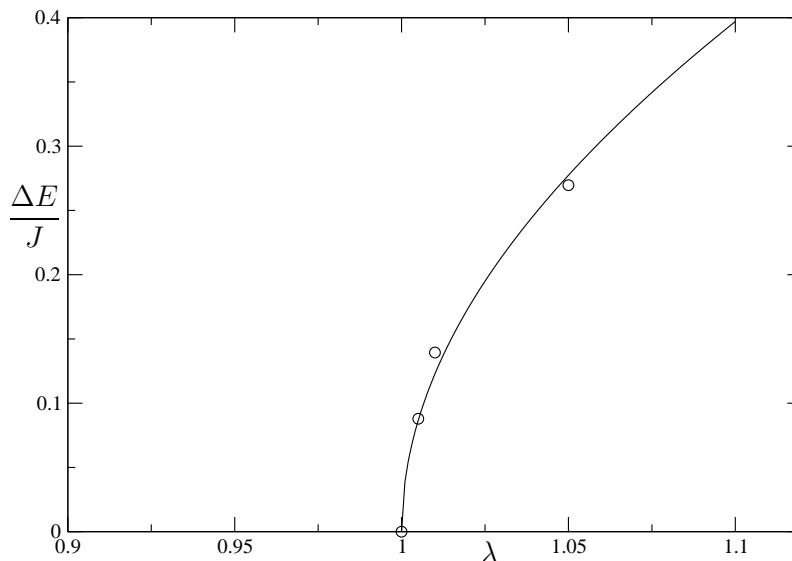


FIG. 3.4: Appearance of the gap in the $\lambda > 1$ phase, as calculated from the RSRG-EI. The full line is proportional to $(\lambda^2 - 1)^{1/2}$.

lower, by a factor close to 0.5. Figure 3.4 has used an interpolation $0.86634(\lambda^2 - 1)^{1/2}$ which fits well our calculated values.

3.4 Conclusion

The present paper studies the behavior of a 2-D square spin lattice obeying an anisotropic Heisenberg Hamiltonian. Since it presents a phase transition, this problem can be seen as a convenient test to compare the abilities of the methods available for the treatment of 2-D (or 3-D) lattices. One may subdivide the methods into the following two groups :

- Methods which rely on (or require the introduction of) a simple zero order wave function. This wave function may be perturbed, or considered as the reference function for a CC expansion (i.e., an exponential development of the wave operator). In such a case, different zero-order or reference wave functions will be used for the two different phases. This choice of two distinct references may be seen as forcing the phase transition and presents the risk to impose artefactual discontinuities. The here employed SCP method belongs to that category.
- Prejudiceless methods, which do not bias the treatment by introducing reference wave functions. Among them, one may quote finite-cluster EDM, followed by extra-

polations on the cluster size. For 2-D systems extrapolations are quite difficult to perform. QMC calculations require both statistics and extrapolation, and the error bars may prevent a clear assessment concerning the nature of the phase transition, when for instance the change of the slope of the cohesive energy as a function of the internal parameter is small. Recent progresses have reduced these uncertainties.

The SCP method, which only gives the cohesive energy from different references, supports the existence of a phase transition occurring for the isotropic Hamiltonian. The calculated cohesive energies are surprisingly accurate in view of the simplicity of the calculation.

The RSRG-EI treatment does not enable one to reach such a numerical accuracy but it presents several advantages :

- It does not introduce the bias of a reference function.
- It visualizes qualitatively the phase transition in terms of a critical value of the parameter separating two domains with their specific fixed points.
- It offers a simple understanding of the gapless-gapped character of the two phases.

The philosophy of the RSRG method is responsible for this qualitative and pictorial advantage. The introduction of effective interactions adds a numerical improvement to this conceptual tool. Of course, as shown for 1-D lattices, the quantitative performance of the RSRG-EI treatment is much better when it is possible to extrapolate its results with respect to the size of the blocks. This is not presently possible for 2-D lattices, since the next size of a square block would be 25 (which would require the exact treatment of a 50 sites problem for the SB). But the accuracy of the results from 9 sites blocks is surprisingly good and the elegance of the method suggests it be considered an excellent exploratory tool.

Chapitre 4

Les réseaux 2-D 1/5-depleted et de plaquettes

Ce chapitre reunit lui aussi des résultats originaux publiés dans trois articles distincts, l'un relatif à la méthode SCP,

- *"A self-consistent perturbative evaluation of ground state energies : application to cohesive energies of spin lattices" par Mohamad Al Hajj et Jean-Paul Malrieu, publié dans Physical Review B 70, 184441 (2004).*

l'autre à la méthode RSRG-EI

- *"Real space renormalization group with effective interactions : applications to 2-D spin lattices" par Mohamad Al Hajj, Nathalie Guihéry, Jean-Paul Malrieu, et Benoît Bocquillon, publié dans European Physical Journal B 41, 11 (2004).*

le troisième à la méthode REM

- *"Renormalized excitonic method in terms of block excitations : Application to spin lattices" par Mohamad Al Hajj, Jean-Paul Malrieu et Nathalie Guihéry, publié dans Physical Review B, 72, 224412 (2005).*

Ils concernent des réseaux issus du réseau 2-D carré non frustré. Le premier est obtenu en arrachant un site sur 5 (1/5-depleted), l'autre en y distinguant des plaquettes avec des interactions différentes dans les plaquettes et entre les plaquettes. Le premier réseau a été étudié par les trois méthodes, le second par SCP (résultats non publiés) et par REM. Une conclusion en français résume ce chapitre et des résultats non publiés (réseau plaquette en SCP).

4.1 The 1/5-depleted square 2-D lattice

4.1.1 Introduction

The 1/5-depleted square lattice pictured in figure 4.1 has received interest in the context of the study of a real material, namely, the CaV_4O_9 lattice. Precise studies of that material indicated that second-neighbor interactions have to be considered. Nevertheless the physics of the simple lattice, built of plaquettes and octagons, or of plaquettes connected by bonds (cf. figure 4.1), appeared interesting by itself. There are two types of spin interactions, namely, in the plaquette (J_p) and in the bonds between the plaquettes (J_d). Early studies did not give evidence of phase transitions, but after some EDM [100], perturbative expansions [101] and QMC calculations [102] indicate the existence of three phases, namely, a gapped plaquette phase for $J_p/J_d > 1.05 - 1.10$, a gapped dimer phase for $J_p/J_d < 0.65$ and a gapless Ising-type phase in the intermediate regime.

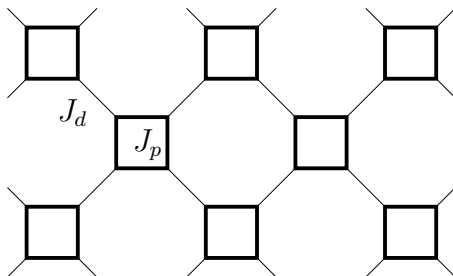


FIG. 4.1: The 1/5-depleted 2-D square lattice.

4.1.2 Self-consistent perturbation

We have reexamined this problem with the SCP equations starting from three different references Φ_0 , namely,

- A product of bond singlets on the interplaquette bonds which is expected to be relevant in the $J_p/J_d < 1$ regime,
- The Ising function, which should be valid in the $J_p \sim J_d$ region,
- A product of bond singlets on intraplaquette bonds, relevant in the $J_p > J_d$ regime.

The corresponding equations are given in Appendix B.2. The results appear in figure 4.2. One should remark that our SCP equations never diverge, even when applied in paradoxical

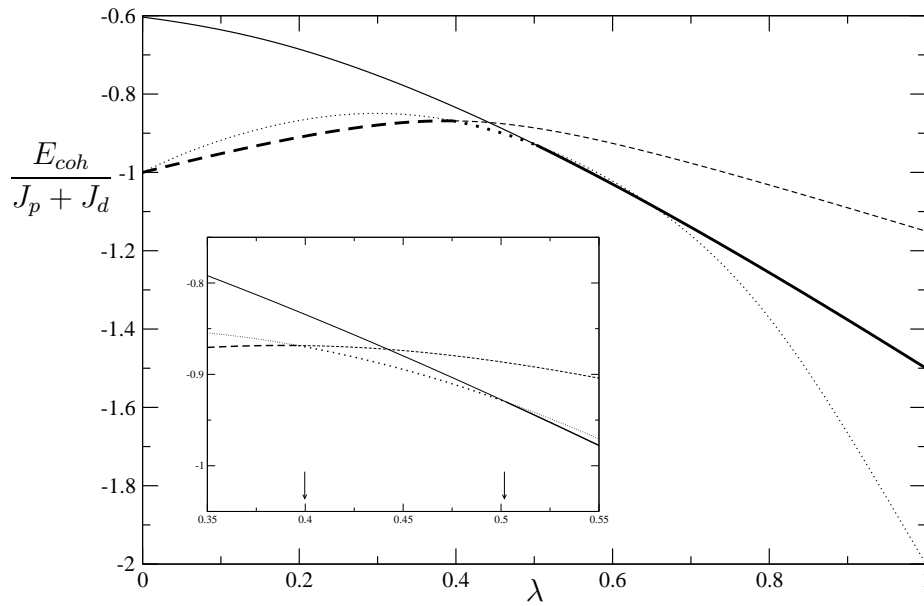


FIG. 4.2: Evolution of the cohesive energy as a function of the $\lambda = J_p/(J_p + J_d)$ ratio according to the SCP method. (---) from interplaquette bond singlets Φ_0 , (\cdots) from Ising Φ'_0 , and (—) from plaquette singlets Φ''_0 . The thick symbols identify the relevant domains from the various reference functions. The arrows indicate the phase transition critical values.

regimes, for instance when one enters in the $J_p \ll J_d$ regime from interplaquette bonds. The expansion from Ising tends to an erroneous ($-2J_p$ instead of $-1.5J_p$) value for $J_d = 0$ (isolated plaquettes). Using the perturbative evaluation of the coefficient of the doubly permuted vectors [equation (1.38) instead of equation (1.39)], one reaches the correct asymptotic value ($-1.5J_p$) for $J_d = 0$. One must concentrate on the estimates of the cohesive energy in the relevant domains. As seen from figure 4.2 one notices the existence of three phases :

- A dimer phase for $J_p/J_d < 0.6563$,
- A Ising-order phase for $0.65 < J_p/J_d < 1.0105$,
- A plaquette phase for $J_p/J_d > 1.0105$.

Using equation (1.38) instead of equation (1.39), the critical ratios remain almost identical. The method confirms the existence of these three phases and the calculated critical values of the J_p/J_d ratios are in good agreement with previously mentioned estimates.

4.1.3 Real space renormalization group with effective interactions

We *first* have identified 9-site blocks which maintain the original lattice along the iterations. Three of them are pictured in figure 4.3. The first one preserves the stoichiometric ratio (equal to 2) of the number of plaquette versus bond interactions, and the simplicity of the interactions is maintained at each step.

In the *second definition* the blocks involve 2 plaquettes ($8J_p$ interactions) and two bonds ($2J_d$ interactions). This definition should be especially convenient for the $J_p > J_d$ regime where it lets a unique unpaired electron, and should become irrelevant for weak J_p/J_d ratios. The *third definition* is expected to be relevant in the weak J_p/J_d regime since the blocks involve $4J_d$ and $5J_p$ and let only one unpaired electron when J_p tends to zero. It should fail in the strong J_p/J_d regime. Figure 4.4 pictures the energies of the different blocks as a function of $\lambda = J_p/(J_p + J_d)$ and it appears that

- the stoichiometric blocks are never those of lower energy,
- the second type of blocks is the one of lowest energy for $\lambda > 0.427$.

Figure 4.3 also represents the interactions between the blocks. In the three partitions the identification of plaquettes of blocks and of dimer interactions between them appears clearly. However while the stoichiometric blocks do not introduce second-neighbor interactions between blocks this is no longer true for the two other partitions. These interactions remain much weaker than the nearest-neighbor ones. Notice that in the 2nd and 3rd definitions tetramers of blocks define a kind of vortex, and that in the 2nd definition one has used vortices of opposite rotation direction. One shall call $J_p^{(1)}$ the effective coupling between blocks belonging to the same plaquette of blocks and $J_d^{(1)}$ the interaction between blocks belonging to adjacent plaquettes of blocks. Figure 4.5 represents the ratio $\lambda^{(1)} = J_p^{(1)}/(J_p^{(1)} + J_d^{(1)})$ as a function of λ . The results deserve the following comments :

- Starting from the stoichiometric blocks, one obtains two zones, one for $\lambda < 0.438$ in which iterating the process will tend to the $\lambda = 0$ ($J_p = 0$) accumulation point, i.e., to non interacting dimers. For $\lambda > 0.438$ the accumulation point corresponds to $\lambda = 1$, i.e., to non interacting plaquettes. For $\lambda_c = 0.438$ one has a fixed repulsive point, for which the ratio $\lambda^{(n)}$ is constant at all iterations. Since $J_p^{(1)}$ and $J_d^{(1)}$ are lower than 1, the gap decreases at each iteration, so that there is no spin gap at this precise point. As clear from figure 4.5, since the attractive fixed points are reached in a finite number of iterations when $\lambda \neq \lambda_c$, the model predicts non zero gaps for

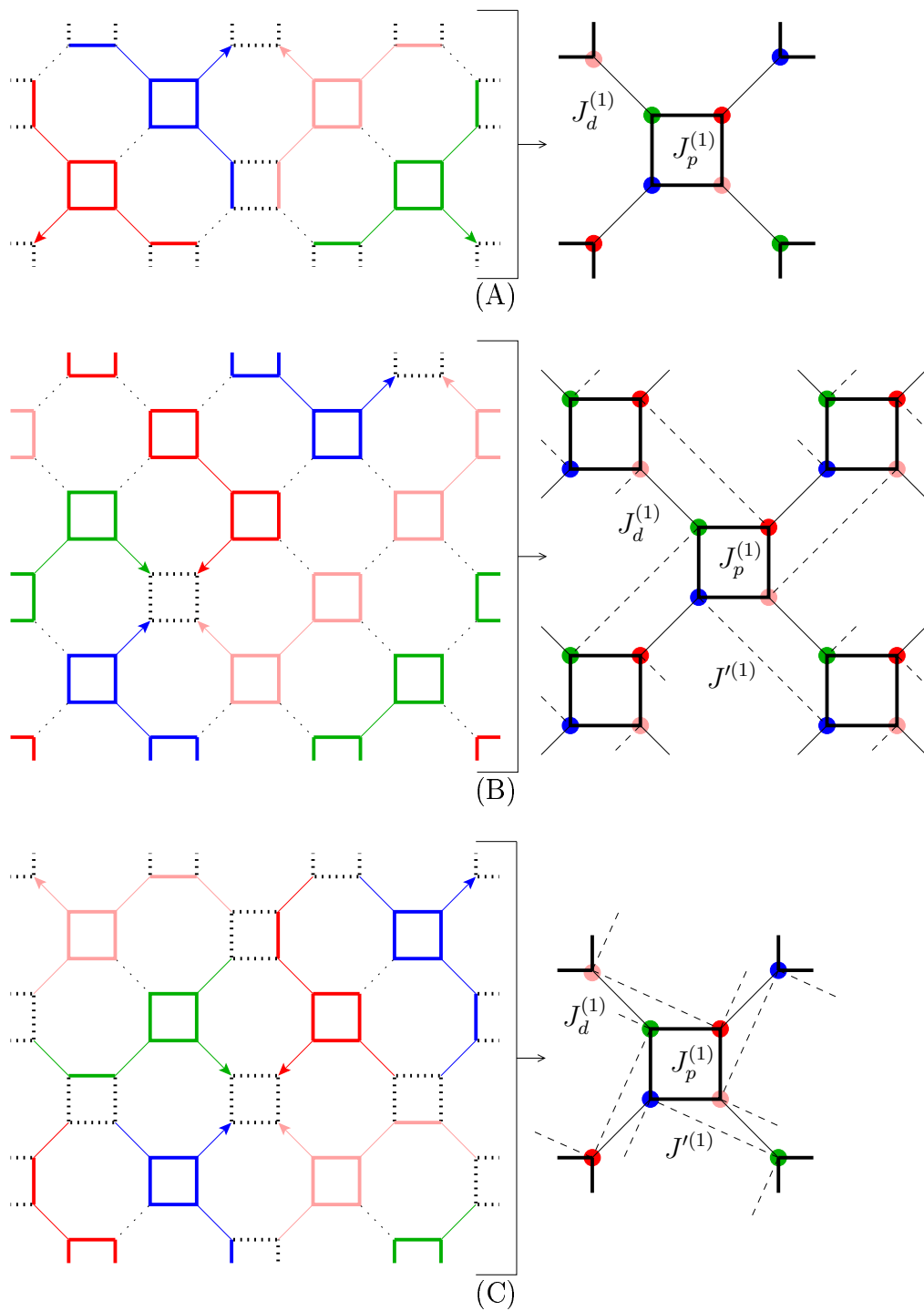


FIG. 4.3: Definition of 9-site blocks leading to isomorphic lattices in the 1/5-depleted square lattice.

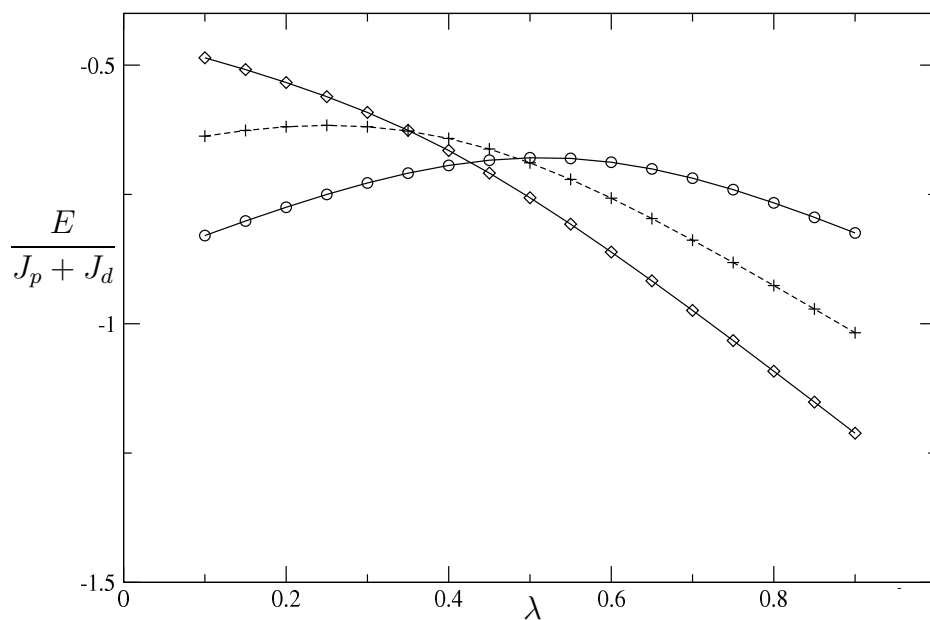


FIG. 4.4: Block energies (per atom) for the 3 definitions of the blocks given in figure 4.3, as functions $\lambda = J_p/(J_p + J_d)$. Definition A (+), definition B (◇), and definition C (○).

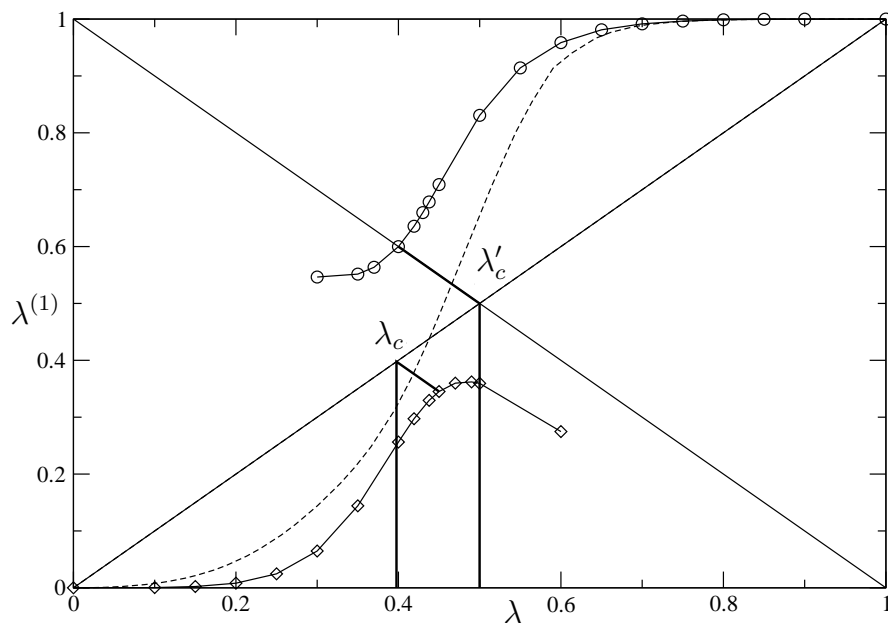


FIG. 4.5: Evolution of the ratio $\lambda^{(1)} = J_p^{(1)}/(J_p^{(1)} + J_d^{(1)})$ as a function of $\lambda = J_p/(J_p + J_d)$, for three definitions of the blocks (cf. figure 4.3). (---) definition A, (○) definition B, and (◇) definition C. The values λ_c and λ'_c identify the critical ratios.

both the dimer phase $0 < \lambda < \lambda_c$ and the plaquette phase $\lambda_c < \lambda < 1$. The gapless phase is reduced to a single value of λ .

- Starting from the second and third definitions of the blocks one observes a non-monotonic behavior of $\lambda^{(1)} = f(\lambda)$. The distance of $\lambda^{(1)}$ to the straight line of slope 1 (i.e., the quantity $|\lambda^{(1)} - \lambda|$) goes through a minimum for both definitions of the blocks. We have previously observed such a behavior in the study of the 1-D frustrated chain, when varying the ratio $j = J_2/J_1$ of the second-neighbor interaction J_2 to the first-neighbor interaction J_1 . Calculating the effective interaction $J_1^{(1)}$ and $J_2^{(1)}$ between blocks and the ratio $j^{(1)}(j)$, the quantity $|j^{(1)}(j) - j|$ goes through a minimum for $j \simeq 0.24$, near the well-known second-order phase transition. Increasing the size of the blocks we observed that the minimal value of $|j^{(1)}(j) - j|$ tends to zero. It is not possible in the 2-D lattices to perform such an extrapolation on the block size, but one may consider that the existence of a minimum in the quantity $|\lambda^{(1)} - \lambda|$ is a signature of a phase transition and the extrapolated critical value of the parameter may be estimated as $\lambda'_c = (\lambda^{(1)} + \lambda)/2$ for the value of λ which minimizes $|\lambda^{(1)} - \lambda|$ (i.e., $\partial(\lambda^{(1)} - \lambda)/\partial\lambda = 0$). One obtains so $\lambda_c = 0.398$ ($J_p^{(1)}/J_d^{(1)} = 0.660$) and $\lambda'_c = 0.500$ ($J_p^{(1)}/J_d^{(1)} = 1.000$) which should be the lower and upper limits of the gapless phase. These values compare quite well with those proposed from the previously mentioned perturbative [101] or QMC [102] treatments.

4.1.4 Renormalized excitonic method

We have tested our method on this problem. The simplest block that one may consider is the octagon (see schema (A) of figure 4.6). It is non-degenerate whatever the J_p/J_d ratio. Actually starting from these blocks, REM provides a correct picture of the physics, since the gap disappears between $\lambda_c = 0.40967$ and $\lambda'_c = 0.50945$ (cf. figure 4.7). This result is obtained from 8-site blocks.

In order to check whether this excellent agreement was not fortuitous we have introduced next-nearest neighbor interactions between octagons, applying the formalism of section 2.4.1.3. Two types of trimers (linear and perpendicular) have to be considered. The results appear in table 1, and they deserve the following comments :

- The dependence of the gap on the λ ratio is almost the same as when working with dimers only. The gapless domain is slightly reduced to the interval $0.396 < \lambda < 0.498$.

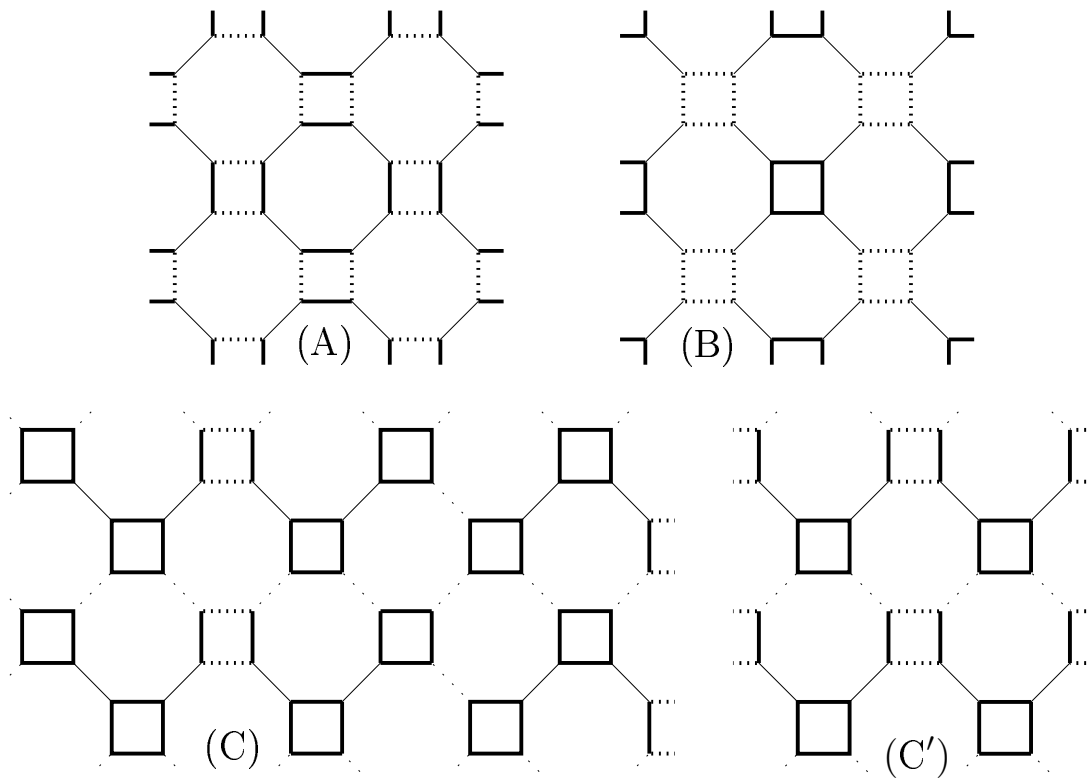


FIG. 4.6: 1/5-depleted 2-D square lattice, definition of various blocks.

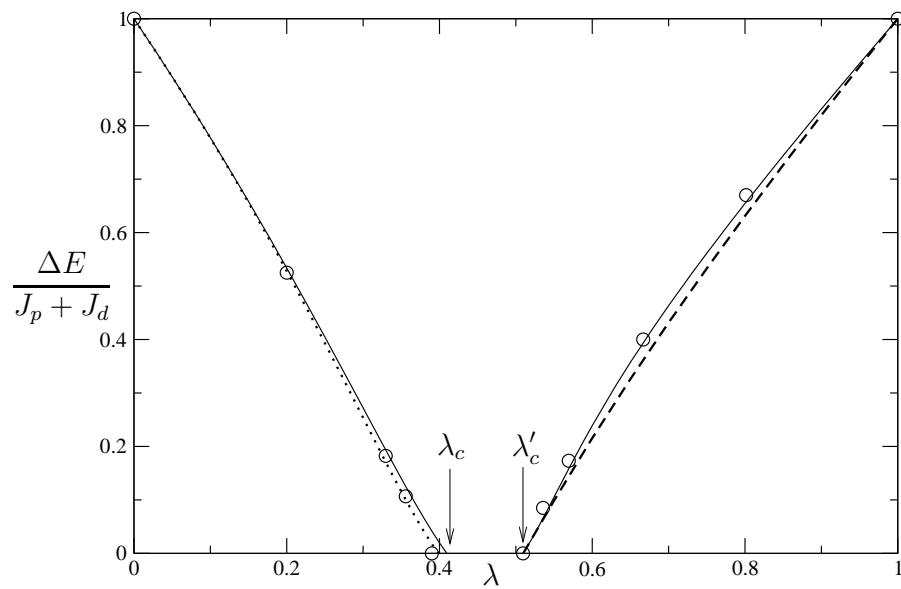


FIG. 4.7: Gap in the 1/5-depleted 2-D square lattice. (—) from octagonal blocks (A), (···) from blocks of type (B), (---) from blocks of type (C), (○) QMC calculations [102].

- The 3rd target vector for the perpendicular trimer (i.e., the 3rd vector presenting the largest projection on the model space) is the 3rd eigenvector (Ψ_3) of the perpendicular

λ	gap		number of the third relevant eigenvector	
	dimers	trimers	linear	perpendicular
0	1.0	1.0	3	3
0.1	0.777541	0.794138	3	3
0.2	0.533681	0.561073	3	3
0.3	0.272110	0.289024	3	3
0.39	0.041669	0.015530	3	3
0.39572	0.028882	0.0	3	3
0.4	0.019637	-0.01160	3	3
0.40967	0.0	-0.03536	4	3
0.41	-0.00068	-0.03610	4	3
0.42	-0.01882	-0.05463	4	4
0.49	-0.03646	-0.02158	4	4
0.49784	-0.02361	0.0	4	4
0.5	-0.01961	0.005945	4	4
0.50945	0.0	0.027081	4	3
0.51	0.001129	0.028707	4	3
0.52	0.024859	0.057802	4	3
0.55	0.105265	0.139275	3	3
0.7	0.463095	0.461658	3	3
0.8	0.654426	0.648198	3	3
0.9	0.831083	0.830046	3	3
1	1.0	1.0	3	3

TAB. 4.1: Calculated spin gap for the 1/5-depleted square lattice as a function of $\lambda = J_p/(J_p + J_d)$.

trimer problem for $\lambda \leq 0.41$ and the 4th (Ψ_4) one for $\lambda > 0.41$. This may be seen as a signature for a finite (24 sites) cluster of the vicinity of the phase transition in the periodic lattice. A similar phenomenon is observed for the linear trimer between $\lambda = 0.40$ and $\lambda = 0.41$. Regarding the Ising-plaquette phase transition, a similar change of the target vectors appears for $0.50 < \lambda < 0.51$ in the perpendicular trimer SB. This phenomenon of discontinuity of H^{eff} does not appear when working with dimers only. One might eventually circumvent this problem by taking a weighted energy for the third "root" appearing in the spectral definition of H^{eff} . If P_0 is the projector on the model space $\alpha = ||P_0\Psi_3|| = \langle P_0\Psi_3|P_0\Psi_3\rangle$, $\beta = ||P_0\Psi_4|| = \langle P_0\Psi_4|P_0\Psi_4\rangle$ and if $H_{ABC}|\Psi_3\rangle = E_3\Psi_3$, $H_{ABC}|\Psi_4\rangle = E_4\Psi_4$, one might define $E_{ABC}'' = \alpha E_3 + \beta E_4$, i.e. proceed to a diabaticization of the 3rd target vector.

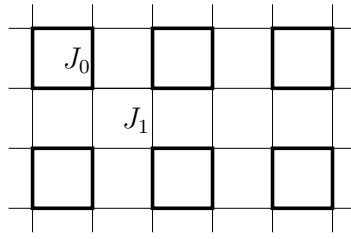
One may alternatively change the shape of the blocks. A starred 8-site block with 4 dimer bonds around a plaquette pictured in scheme (B) of figure 4.6 is expected to be relevant for the dimer phase. The gap calculated from these almost coincides with the previously calculated one, with critical value $\lambda_c = 0.40$ (see figure 4.7).

For the plaquette phase we have considered blocks with two plaquettes, as pictured in scheme (C) of figure 4.6. The gap is slightly smaller than from the octagons, but the critical values of disappearance of the gap, $\lambda'_c = 0.508$, coincide. We have compared our calculated gaps with the ones reported (in figure 2 of Ref. [102]) from QMC calculations, and the two methods practically coincide (within the uncertainties of reading of the above-mentioned figure).

4.2 The plaquette lattice

4.2.1 Introduction

The square type lattice built from interacting plaquettes is characterized by intra-plaquette J_0 and inter-plaquette J_1 AF couplings (cf. figure 4.8). The properties depend on the J_1/J_0 ratio. For $J_1 = 0$, the plaquettes are independent and the lattice is gapped. It is not gapped for the $J_1 = J_0$ 2-D square lattice, and phase transitions as expected to occur for $(J_1/J_0)_c$ and for $(J_0/J_1)_c$ (this last relation being due to the intrinsic symmetry between J_1 and J_0). Several works have been devoted to this problem. Third order series expansions [103] and QMC calculations [104] suggest that $(J_1/J_0)_c \simeq 0.55$. Extrapolations of finite

FIG. 4.8: *The plaquette lattice.*

size EDM [105] fail to give a zero spin-gap whatever the value of J_1/J_0 . A recent work has used the CORE method [106] together with order parameter susceptibilities, suggesting a critical behavior between $J_1/J_0 = 0.5$ and $J_1/J_0 = 0.6$. The problem reexamined here using SCP and REM.

4.2.2 Self-consistent pertubation

One may start from either the Ising Φ_0 , appropriate for the intermediate phase or from a product of bond singlets defined on parallel bonds on plaquettes. The equations are easily derived from the general expressions of Appendix B.3. As seen in figure 4.9 the ground

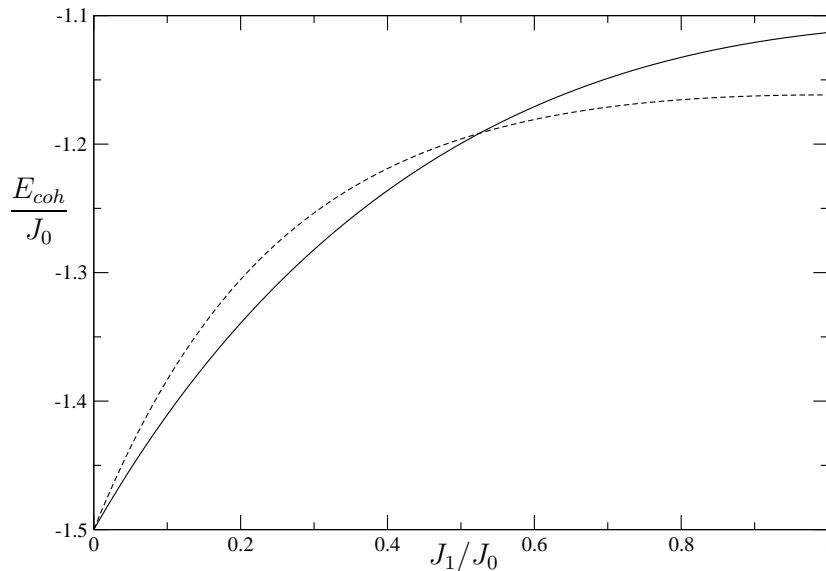


FIG. 4.9: *Evolution of the cohesive energy as a function of the J_1/J_0 ratio according to the SCP method. (---) from Ising Φ_0 and (—) from plaquette singlets Φ'_0 . The thick symbols identify the relevant domains from the various reference functions.*

state appears as Ising supported for $J_1/J_0 > 0.526$, and plaquette for $J_1/J_0 < 0.526$. This estimate of the critical value is in rather good agreement with the previously reported values ($\simeq 0.55$).

4.2.3 Renormalized excitonic method

Two types of blocks A have been considered.

The *first one* involves one, two or three plaquettes ($N_S = 4, 8$ and 12 sites), fragments of a ladder (see schema (A) of figure 4.10). There are two types of dimers AB , collinear or side by side. If one calls ΔE_{AB} and $\Delta E'_{AB}$ the excitation energies for these dimers, ΔE_A the excitation energy of the block, our model leads to the following expression of the gap $\Delta E^\infty(N_{1S}, N_{2S})$, for a block of N_{1S} sites along the longitudinal direction, N_{2S} sites along the transverse one,

$$\Delta E^\infty(N_{1S}, N_{2S}) = 2\Delta E_{AB}(2N_{1S}, N_{2S}) + 2\Delta E'_{AB}(N_{1S}, 2N_{2S}) - 3\Delta E_A(N_{1S}, N_{2S}). \quad (4.1)$$

Figure 4.11 reports the gap calculated for $N_{1S} = 2, 3, 4$ and $N_{2S} = 2$. One sees that the gap vanishes when J_1/J_0 tends to 1. An extrapolation is possible in terms of N_{1S}^{-1} and N_{1S}^{-2} , for $N_{2S} = 2$,

$$\Delta E(N_{1S}, N_{2S} = cte) = A_0 + \frac{A_1}{N_{1S}} + \frac{A_2}{N_{1S}^2}, \quad (4.2)$$

$\Delta E(N_{2S}) = A_0$ is the N_{1S} extrapolated value of the gap for a fixed value of N_{2S} . Assuming

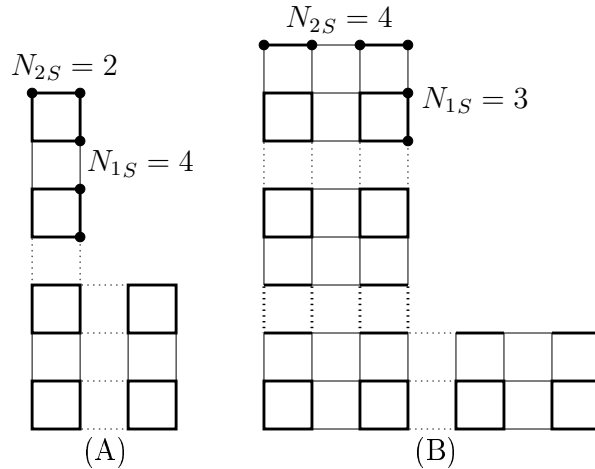


FIG. 4.10: Definitions of blocks for the study of the plaquette lattice.

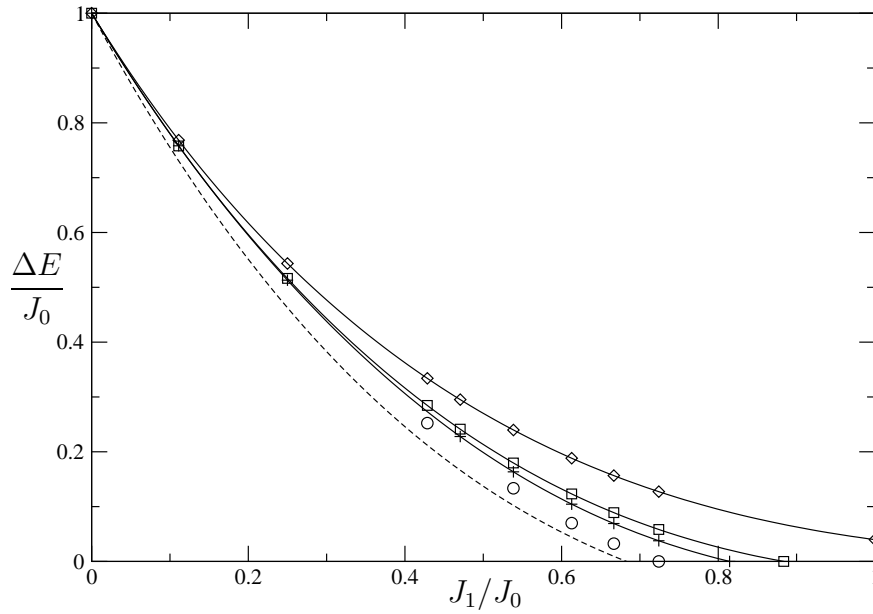


FIG. 4.11: Singlet-triplet spin gap in the plaquette lattice from 2×2 block (\diamond), 4×2 block (\square), 6×2 block ($+$), 4×3 block (\circ). Dashed line : extrapolation from $N_{1S} \times 2$ block.

that

$$\Delta E^\infty(N_{1S}, N_{2S}) = \left(\alpha + \frac{\beta}{N_{1S}} + \frac{\gamma}{N_{1S}^2} + \dots \right) \left(\alpha + \frac{\beta}{N_{2S}} + \frac{\gamma}{N_{2S}^2} \dots \right), \quad (4.3)$$

$$\Delta E^\infty(N_{1S}, N_{2S}) = \Delta E + \frac{a_1}{N_{1S}} + \frac{a_1}{N_{2S}} + \frac{a_2}{N_{1S}^2} + \frac{a_2}{N_{2S}^2} + \frac{b}{N_{1S}N_{2S}}, \quad (4.4)$$

one obtains

$$\Delta E^\infty(N_{1S}, N_{2S}) = \Delta E - \frac{a_2}{2N_{1S}^2} - \frac{a_2}{2N_{2S}^2} - \frac{b}{N_{1S}N_{2S}}. \quad (4.5)$$

Confronting equation (4.2) and equation (4.5) gives

$$A_0 = \frac{\Delta E - a_2}{2N_{2S}^2}, \quad A_1 = -\frac{b}{N_{2S}} \quad \text{and} \quad A_2 = \frac{-a_2}{2}.$$

Hence the final value of the extrapolation gap is

$$\Delta E = A_0 - \frac{A_2}{N_{2S}^2}.$$

Figure 4.11 reports the so-calculated gap as well as the values $\Delta E(N_{1S}, N_{2S})$ for $N_{2S} = 2$ and $N_{1S} = 2, 4, 6$ as a function of the J_1/J_0 ratio. One sees that a gapless phase appears for $N_{1S} > 2$. After extrapolation the lattice is found to be gapless for $J_1/J_0 > 2/3 = 0.666$. The value of $(J_1/J_0)_c$ is somewhat larger than the commonly accepted value but it represents

a considerable improvement over the extrapolations of finite lattices. One may mention that, as a by-product of the present calculations, one obtains, for $J_1 = J_0$, a value of the gap of the two-leg ladder. The extrapolation leads to $\Delta E = 0.47J_0$, close to the best QMC estimate ($0.50J_0$) [72].

A *second type* of rectangular blocks have been considered, involving odd numbers of sites in one direction and even numbers in the other one (see schema (B) of figure 4.10). In such a case there are three types of dimers. These 12-site ($N_{1S} = 3$, $N_{2S} = 4$) blocks are more compact than the previous ($N_{1S} = 6$, $N_{2S} = 2$) ones and the calculated gap, which appears in figure 4.11, is somewhat lower. Extrapolation is difficult in this case, due to the difference in the physical nature of the dimers, but the evaluations from different blocks are quite consistent.

4.3 Conclusion

One may appreciate from these two additionnal examples the relevance and consistency of the proposed methods.

The 1/5-depleted lattice is correctly described as having three phases, a gapless phase occuring between two gapped phases, according to the three methods, and the phase transitions are predicted to take place for very close values of the ratio of the magnetic interactions, (see table 4.2), namely $(J_p/J_d)_{c1} = 0.67 \pm 0.03$ and $(J_p/J_d)_{c2} = 1.01 \pm 0.02$.

Method	dimer/Ising	Ising/plaquette
	$(J_p/J_d)_{c1}$	$(J_p/J_d)_{c2}$
SCP	0.656	1.010
RSRG-EI	0.660	1.000
REM ^a	0.655	1.038
REM ^b	0.693	0.991

^aextraction of informations from dimers,

^bextraction of informations from trimers.

TAB. 4.2: *critical Values of the ratio J_p/J_d in the 1/5-depleted lattice.*

One must remark that in the REM method, the use of trimers from small blocks seems to give poorer results than the use of trimers, if one accepts the values proposed in the literature as reliable. One may also notice that the use of the RSRG-EI method with a stoichiometric (2/1) ratio of intra- and inter-plaquette bonds only predicts a single value of the ratio J_p/J_d producing a zero gap. We have been compelled to introduce alternative designs of the blocks, appropriate for the dimer and for the plaquette phase respectively, to make clear the occurrence of critical phenomena between these phases and an intermediate gapless phase, using the criterion $|\lambda^{(1)} - \lambda|$ minimum, which had been introduced in chapter 2 for a 1-D frustrated system.

Concerning the plaquette lattice the RSRG-EI method with (3×3) blocks also predicts a unique gapless ratio ($J_1 = J_0$) and we have not been able to design other blocks predicting phase transitions between the plaquette phases and a broader gapless phase. The critical value given by the SCP equations $J_1/J_0 = 0.526$ is somewhat smaller than the value predicted by REM ($J_1/J_0 = 0.667$) and in better agreement with QMC value ($J_1/J_0 = 0.55$). Nevertheless we consider that the disappearance of the gap in a finite domain around $J_1 = J_0$ evidenced by the REM is a dramatic illustration of the potentiality of this method, especially if one keeps in mind the results of the extrapolated EDM [105], and those of CORE method [106], which both fail to give a direct evidence of the existence of a gapless phase.

Chapitre 5

Le réseau 2-D Shastry-Sutherland

Ce chapitre est composé à partir de deux articles

- "*Phase transitions in the Shastry-Sutherland lattice*" par Mohamad Al Hajj et Jean-Paul Malrieu, publié dans *Physical Review B* **72**, 094436 (2005).
- "*Real space renormalization group with effective interactions : applications to 2-D spin lattices*" par Mohamad Al Hajj, Nathalie Guihéry, Jean-Paul Malrieu, et Benoît Bocquillon, publié dans *European Physical Journal B* **41**, 11 (2004).

Le premier étudie les transitions de phase dans le réseau Shastry-Sutherland à partir de deux méthodes SCP et REM développées par nous, et confronte les résultats avec celle de la littérature. Le second aborde le même problème comme application de RSRG-EI.

5.1 Introduction

Strongly correlated electron systems, and in particular those which can be treated as quantum magnets, are the subject of a continuous and intense attention from experimentalists and theoreticians. They frequently exhibit complex phase diagrams, and non-trivial low energy physics. Among the spin lattices those presenting spin frustrations both present unconventional phases and quantum phase transitions and represent a challenge for theoreticians. The QMC methods, which may be considered as the most reliable treatment for non-frustrated 2-D or 3-D lattices, cannot be applied in these cases. Among the 2-D frustrated lattices one may quote the checkerboard [107], the Kagome [108] and the triangular [109] lattices, which have been the subject of numerous theoretical works. The

$SrCu_2(BO_3)_2$ lattice [110] is a famous 2-D AF system presenting a spin gap and free from long range order. The Copper atoms are of d^9 character and can be seen as $S = 1/2$ spins. This lattice may be considered as a realization of the Shastry-Sutherland model [111] which can be schematized as a square lattice, with J' AF coupling between nearest neighbors, and diagonal AF interactions J in one plaquette over two, as pictured in figure 5.1. This system is supposed to obey the corresponding Heisenberg Hamiltonian

$$H = J' \sum_{[i,j]} \vec{S}_i \vec{S}_j + J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (5.1)$$

where the couples $[i, j]$ concern the bonds of the square lattice and $\langle i, j \rangle$ the connected pairs of next nearest neighbor atoms. The real material has been the subject of intense experimental studies, showing the existence of a spin gap [112], an almost localized nature of the singlet triplet excitation [113], and the existence of magnetization plateaux [114, 115]. The Shastry-Sutherland Hamiltonian has been widely studied by theoreticians (for review see S. Miyahara and K. Ueda [116]), varying the J'/J ratio. For small values of J'/J the ground state is a product of singlets strictly localized on the oblique bonds. The real material would correspond to a ratio $J'/J = 0.635$, close to the critical value where this phase disappears. Oppositely when J is small, the perturbed 2-D square lattice is gapless with long range order. Early studies based on EDM [117], Ising expansion [118] or dimer expansions [119]. Other works have suggested the existence of an intermediate phase. From Schwinger boson mean field theory [120] this phase would be an helical ordered state, ranging between $J'/J = 0.6$ and 0.9 while a plaquette expansion [121, 122] predicts a plaquette singlet based phase for $0.677 < J'/J < 0.86$, a result supported by other EDM results [123]. Weihong et al. [124] suggested that the intermediate phase between $J'/J = 0.69$ and 0.83 might be columnar rather than plaquette singlet.

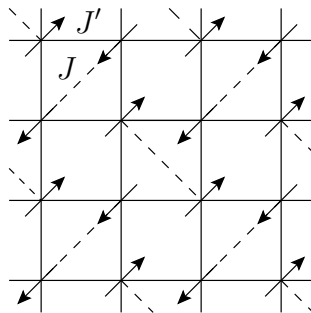


FIG. 5.1: *The Shastry-Sutherland 2-D square lattice.*

The present chapter employs two recently developed methods to study the phase diagram of this lattice.

We first will consider the cohesive energy of the lattice, using a SCP [1] which may be seen as a modified CC expansion [2–5]. The method starts from a reference function which can be the Ising spin distribution or a columnar product of bond singlets. It happens that the cohesive energy calculated from the latter reference function is the lower one for $0.66 < J'/J < 0.86$, the lowest energy being obtained from the Ising reference for $J'/J > 0.86$. The calculated cohesive energies obtained by the RSRG-EI with (3×3) -site square blocks or by the CORE [46] with columnar blocks of (2×6) sites agree with the values obtained from SCP and support the idea of an intermediate phase.

A second section concentrates on the calculation of the gap, using a REM, based on the scale-change ideas inspiring the renormalization group methods. The method proceeds through the definition of blocks with even number of sites. The design of the relevant blocks is different for the dimer phase and for the other phases. The calculated gap for the dimer phase is in good agreement with that of previous theoretical study [121, 122] and compatible with experimental evidences [116]. Approaching the problem from columnar blocks one obtains a finite gap for $J'/J < 0.88$. This result confirms the existence of an intermediate phase.

5.2 Calculation of the cohesive energy

If one defines $\lambda = J'/(J' + J)$ and take $J' + J$ as the energy unit, the product of singlets on the oblique dimers (J interactions) is an eigenfunction whatever λ , and its cohesive energy is $J' + J = 1$.

5.2.1 Self-consistent perturbation

We have used the recently proposed SCP method [1] to evaluate the cohesive energy of other phases. The method can be seen as a modified CC method [2–5]. It starts from a reference function Φ_0 , supposed to be a relevant zero-order function for the considered phase. This function is highly localized. In practice Φ_0 will be

- the Ising spin distribution on the square 2-D lattice,

- or a product of bond singlets in a columnar arrangement. On each of these bonds one may also define a local triplet state. It would have been more satisfying to start from a product of plaquette singlets. However the number of possible singlet to singlet excitations in a dimer of plaquette is 13, and the analytic expressions to establish their amplitudes are too complex.

The action of H on Φ_0 generates a first generation of local excited function Φ_i ($\langle \Phi_i | H | \Phi_0 \rangle \neq 0$). In the so-called intermediate normalization convention

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_i C_i \Phi_i + \sum_\alpha C_\alpha \Phi_\alpha, \quad (5.2)$$

where the vectors Φ_α do not interact with Φ_0 ($\langle \Phi_\alpha | H | \Phi_0 \rangle = 0$), the knowledge of the coefficients of the first generation Φ_i 's is sufficient to fix the ground state energy

$$E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \sum_i C_i \langle \Phi_0 | H | \Phi_i \rangle. \quad (5.3)$$

Starting from Ising Φ_0 , the vectors Φ_i are obtained by a spin exchange on any bond of the 2-D square lattice (figure 5.2). Starting from the product Φ'_0 of singlets on the X -directed bonds in a columnar arrangement (figure 5.3), the vectors Φ_i are excited singlet states

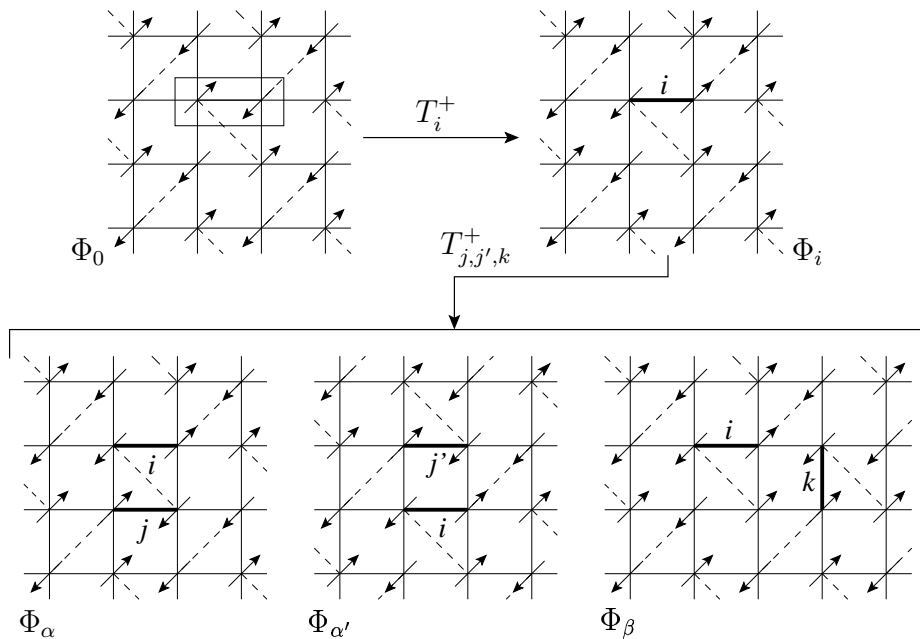


FIG. 5.2: Genealogy of the wave function starting from Ising Φ_0 . Φ_0 = reference function, Φ_i = first generation function, Φ_α , $\Phi_{\alpha'}$, Φ_β types of non factorisable second generation functions.

produced as products of two triplets on interacting bonds. They are of four different types in a Shastry-Sutherland lattice, as pictured in figure 5.3.

The determination of the coefficients C_i is governed by the corresponding eigenequation, adopting the compact notation $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$,

$$(H_{ii} - E)C_i + H_{i0} + \sum_j H_{ij}C_j + \sum_{\alpha \notin S_1} H_{i\alpha}C_\alpha = 0. \quad (5.4)$$

An estimation of the coefficients of the second generation functions Φ_α (such that $H_{i\alpha}$) is only necessary for those which are obtained from Φ_i by operations in the strict neighborhood of the bonds involved in the process T_i^+ creating Φ_i from Φ_0 ($\Phi_i = T_i^+ \Phi_0$). The spin exchanges or excitations T_k^+ on remote bonds cancel, according to the linked cluster theorem, since in that case

$$C_{T_k^+|\Phi_i} = C_k C_i. \quad (5.5)$$

The number of second generation functions to be considered is therefore very limited. Their coefficient is estimated from the C_i 's according to perturbative arguments, with a systematic consideration of exclusion principle violating corrections of the energy denominators, which introduce infinite summations of diagrams and speed the convergence. Details of the method are given elsewhere [1]. The equations for the precise problem are given in the Appendix B.4, the results appear in figure 5.4. One sees that

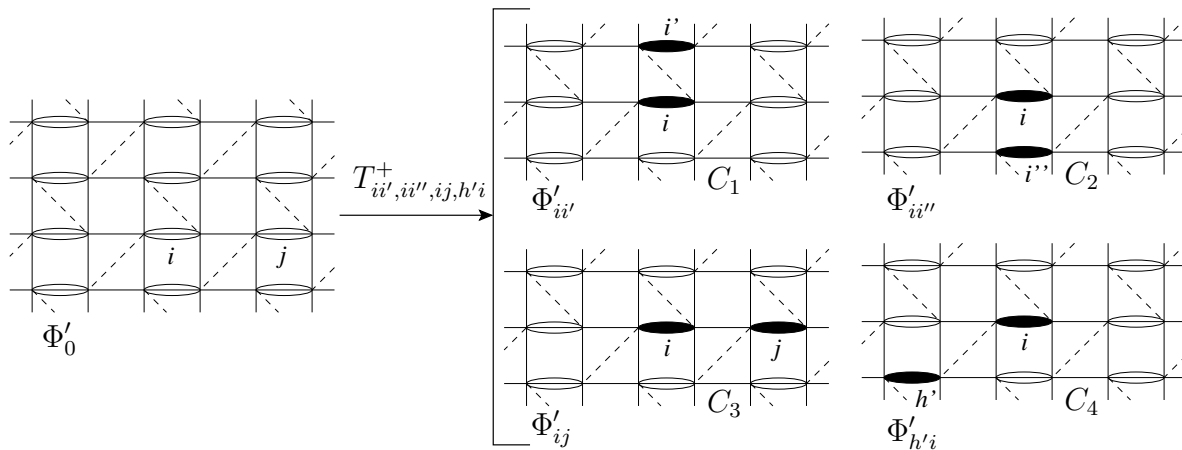


FIG. 5.3: Genealogy of the wave function starting from columnar product of bond singlets $\text{---}\text{---}$. Dark symbols represent \bullet local triplets. The figure pictures the 4 types of first generation singlet states. The non factorisable second generation functions are too numerous to be pictured.

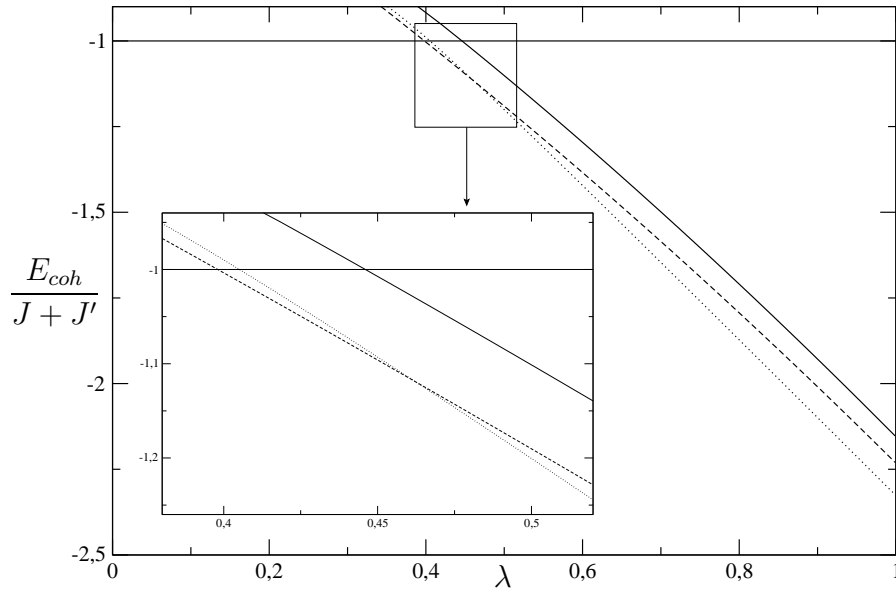


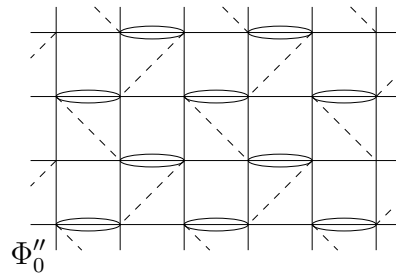
FIG. 5.4: Cohesive energy as a function of the λ parameter. The horizontal straight line concerns the dimer phase, (- - -) SCP expansion from columnar bond singlets Φ'_0 , (\cdots) SCP expansion from Ising Φ_0 , (—) SCP expansion from shifted bond singlets Φ''_0 .

- the energy calculated from Ising Φ_0 is the lowest one for large values of J'/J . This energy curve cuts the energy of the localized dimer phase for $J'/J = 0.69$. This value compares quite well with other estimates [117–119],
- however the energy calculated from the columnar arrangement of bond singlets on the 2-D square lattice happens to be lower than the preceding one for $J'/J < 0.859$. The corresponding energy is the lowest one for $0.661 < J'/J < 0.859$. Hence these calculations support the suggestion of the existence of three phases, with an intermediate phase between the dimer phase and the Ising phase.

However the fact that one finds two distinct values of the energy from two distinct reference functions within an approximate algorithm does not prove the existence of two phases. It is possible that at convergence the two wave operators, Ω from Φ_0 and Ω' from Φ'_0 , lead to the same wave function

$$\Psi_0 = \Omega\Phi_0 = \Psi'_0 = \Omega'\Phi'_0. \quad (5.6)$$

As an argument in favor of two distinct phases we may mention that starting from an other function Φ''_0 , energetically degenerate with Φ'_0 ($\langle \Phi''_0 | H | \Phi''_0 \rangle = \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_0 \rangle$), product of bond singlets on parallel bonds which do not belong to the same plaquette (see figure 5.5), the calculated energy always remains above that obtained from Ising Φ_0 , as seen in figure 5.4.

FIG. 5.5: *Alternative reference function Φ_0'' .*

It is not easy, at least from our SCP approach, to determine whether the intermediate phase is based on a columnar arrangement of bond singlets or is a plaquette phase. The second one keeps isotropic properties in the X and Y directions, while the former one breaks this symmetry. It is interesting to remark that our reference wave function Φ_0' is strongly anisotropic, with a probability zero to find the parallel spins in the X -directed bonds of a plaquette and a probability $1/2$ to find parallel spins in the Y -directed bonds. After consideration of the possible excitations, the probability to find parallel spins along the two X -directed bond of an empty plaquette becomes 87% of the probability to find parallel spins on the Y -directed bonds of the same plaquette. The isotropy is almost restored by the self-consistent evaluation of the excitation amplitudes. The result, obtained from a highly broken-symmetry reference function, pleads in favor of a plaquette phase.

5.2.2 Renormalization group methods

The RSRG-EI method has been employed to study the phase transition in this system, starting from 9-site (3×3) square blocks pictured in figure 5.6. They define an isomorphic lattice at each step. The first iteration of λ defines a ratio $\lambda^{(1)} = J'^{(1)} / (J'^{(1)} + J^{(1)}) = f(\lambda)$. Figure 5.7 gives the evolution in the $\lambda > 0.4$ ($J'/J > 0.666$) regime.

One sees that, for $\lambda_c = 0.41032$ ($(J'/J)_c = 0.69583$), $(\lambda^{(1)} = \lambda)$. This represents a fixed point of the problem. For $\lambda > \lambda_c$ the ratio $\lambda^{(n)}$ increases at each iteration, going to the $\lambda = 1$ accumulation point in an infinite number of steps since $(\partial\lambda^{(1)}/\partial\lambda) \neq 0$ (actually close to 0.5). Hence the system is gapless for $J'/J > (J'/J)_c$. For $J'/J < (J'/J)_c$, $J'^{(1)}/J^{(1)}$ becomes larger than $(J'/J)_c$, the procedure diverges since it becomes impossible to identify the target eigenvectors. This value of the critical ratio $(J'/J)_c$ should be compared with other estimates. Exact diagonalizations [117] up to 20 sites led to 0.70, Ising expansion [118]

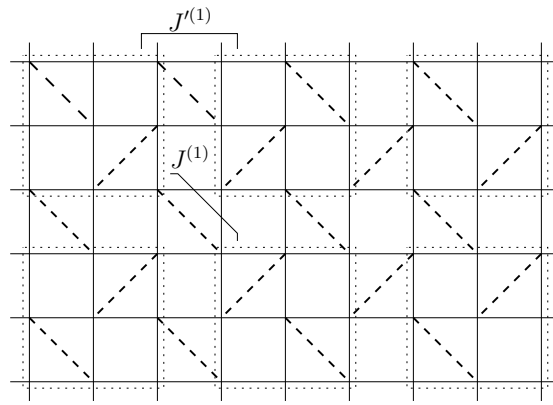


FIG. 5.6: Definition of the blocks and of their effective interactions.

to 0.691 and a dimer expansion [119] to 0.697. Further works have suggested that this phase transition concerns an intermediate phase which would be based on either plaquette singlets ($(J'/J)_c = 0.677$) according to a plaquette expansion [121] or 0.67 from EDM [123] up to 32 sites, or columnar [124] ($(J'/J)_c = 0.69$). Our calculation does not allow us to identify an intermediate phase, the existence of which remains under discussion [116].

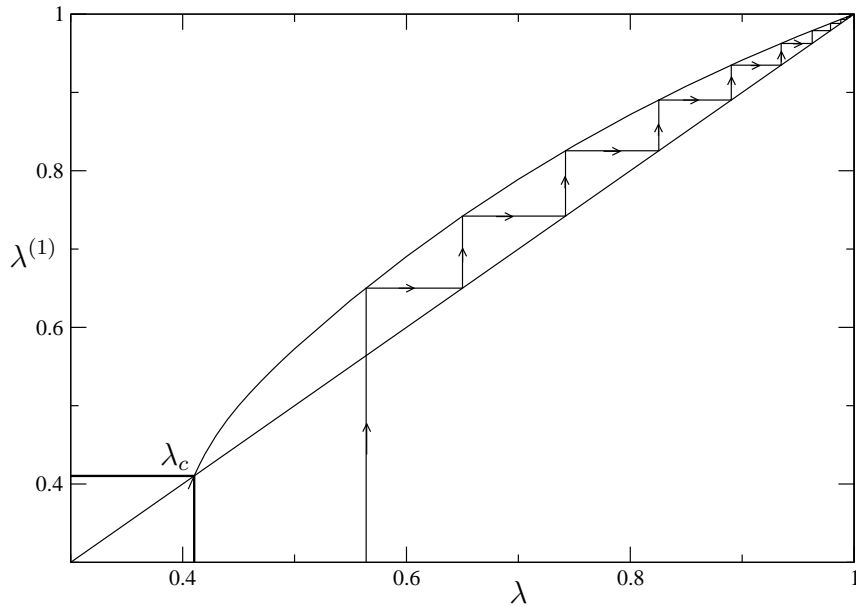


FIG. 5.7: Evolution of the first iteration ratio $\lambda^{(1)} = J^{(1)}/(J^{(1)} + J^{(1)})$ as a function of λ . The phase transition appears for $\lambda^{(1)} = \lambda$ at λ_c . The stairs illustrate the steps of the iteration RSRG-EI toward the $(J = 0)$ non-frustrated 2-D accumulation point, and the gapless character of this phase.

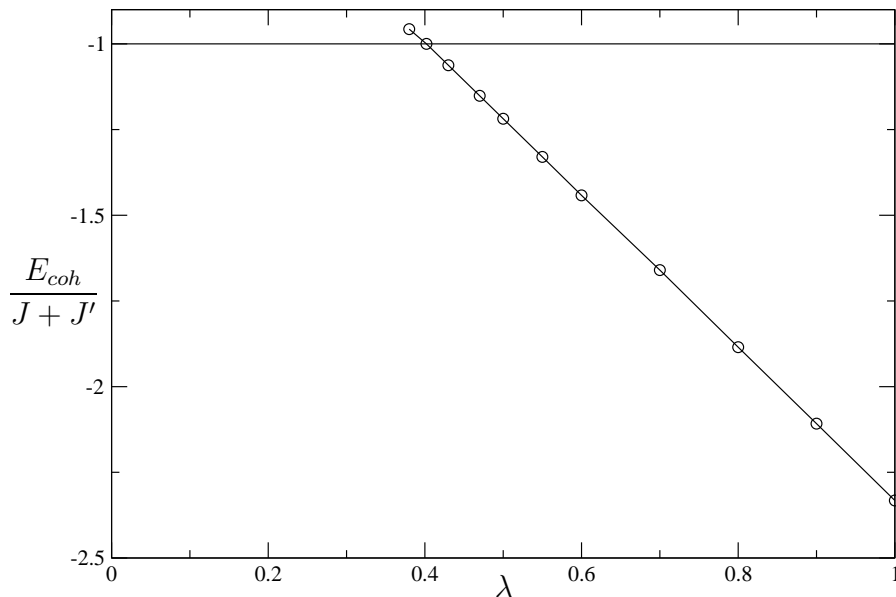


FIG. 5.8: Cohesion energy as function of λ .

We have calculated the cohesive energy for $(J'/J) > (J'/J)_c$. The cohesive energy in the gapless phase is almost a linear function of λ , which goes to -2.33231 for $\lambda = 1$ (the most accurate QMC values being -2.33868 [41] and -2.33888 [42]). With this definition of the Hamiltonian the energy of the product of bond singlets is equal to -1 whatever J'/J . The energy obtained from RSRG-EI iterations is plotted in figure 5.8. The consistence of the two independent criteria

- $\lambda^{(1)} = f(\lambda)$ (figure 5.7),
- crossing of the cohesive energies $E_{coh} = f(\lambda)$ (figure 5.8) is very good.

The first one gives $(J'/J)_c = 0.69583$, which for the second $(J'/J)_c = 0.67224$. The method does not produce an intermediate phase, when it is applied to these isotropic square blocks.

If one uses $2N_S$ -site blocks, with a non degenerate singlet ground state ψ_A^0 of energy E_A^0 , the ground state of the lattice is studied from the product of the ground state of the blocks $\Psi^0 = \prod_A \psi_A^0$ according to the simplest version of the CORE method [46]. The knowledge of the ground state exact energy E_{AB}^0 of the AB dimers enables one to define an effective interaction v_{AB} between the blocks [46] as

$$v_{AB} = E_{AB}^0 - E_A^0 - E_B^0 \quad (5.7)$$

and the energy per block is

$$E_A = E_A^0 + \frac{1}{2} \sum_B v_{AB}. \quad (5.8)$$

In the research of a tentative columnar phase, we have considered 12 (2×6)-site columnar blocks built from three aligned plaquettes. Interestingly enough the calculated cohesive energy is the lowest one (cf figure 5.9) in the interval $0.656 < J'/J < 0.845$ (RSRG-EI)

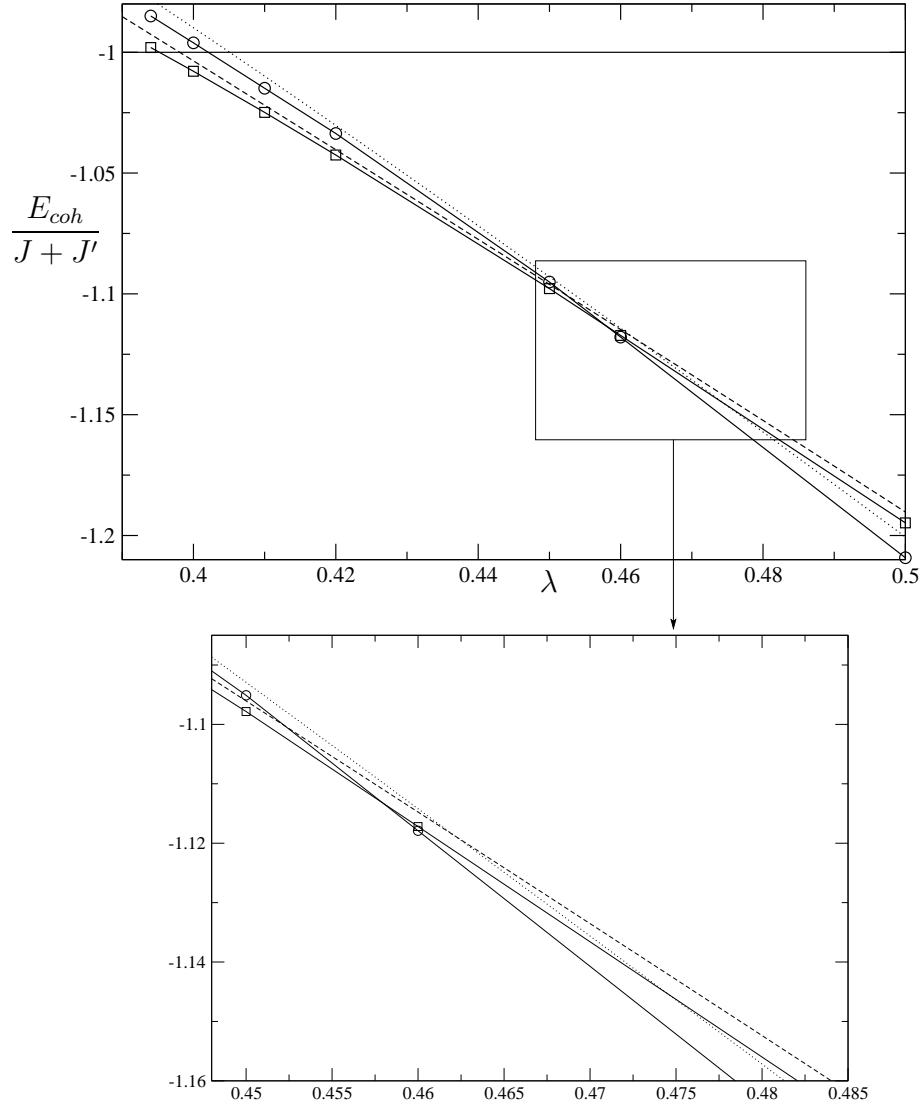


FIG. 5.9: Evolution of the cohesive energy as a fonction of λ . The horizontal line concerns the dimer phase, (- -) SCP from columnar bond singlets Φ'_0 , (\dots) SCP from Ising Φ_0 , (— \circ —) RSRG-EI from (3×3)-site square blocks (cf. figure 5.6), (— \square —) CORE with (2×6)-site columnar blocks. The lower part is a zoom in the region of crossing between the intermediate and Ising phases.

J'/J	SCP(Ising)	SCP(Plaquette)	CORE ^a	RSRG-EI ^b
0.65016	-0.97804	-0.99257	-0.99803	-0.98501
0.66667	-0.98987	-1.00355	-1.00787	-0.99609
0.69461	-1.00989	-1.02191	-1.02488	-1.01490
0.72413	-1.03026	-1.04034	-1.04251	-1.03362
0.81818	-1.09291	-1.09604	-1.09783	-1.09510
0.85185	-1.11419	-1.11475	-1.11720	-1.11790
1.0	-1.20061	-1.19028	-1.19478	-1.20920

^afrom (2×6) -site columnar blocks

^b (3×3) -site square blocks (cf. figure 5.6)

TABLE 5.1: Cohesive energy for intermediate values of the J'/J ratio.

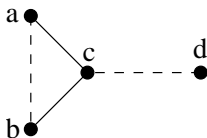
or 0.901 (SCP). This result is in excellent agreement with our SCP result, and supports the existence of an intermediate plaquette phase. Table 1 reports the calculated values of the cohesive energy in the problematic domain of the J'/J ratio one sees the good agreement between the SCP from Ising and RSRG-EI on one hand and between the SCP from columnar arrangement of bond singlets and CORE with (2×6) -site columnar blocks on the other hand.

5.3 Calculation of the singlet triplet gap

The study of the singlet triplet gap may bring additional informations. It has been performed according to an other renormalization group technique, the REM [7], which starts from blocks A with non degenerate ground state singlet ψ_A^0 and an excited triplet state ψ_A^* , and build the excited state from linear combinations of locally excited states, $\Psi_A^* = \psi_A^* \prod_B \psi_B^0$. The knowledge of the exact spectrum of the dimers of blocks makes possible the calculation of the effective interaction $v_{(A^*)B}$ between an excited triplet and neighbor singlets and of an effective excitation-hopping integral h_{AB} which couples $\psi_A^* \psi_B^0$ with $\psi_A^0 \psi_B^*$.

We first have applied the method to the dimer phase. It is known that in this phase

the triplet excitation on a given dimer bond can only propagate to a neighbor one through a 6th-order process involving a vortex of 4 dimers [125, 126]. A complete evaluation of the interaction leads to

$$\langle S_{ab}T_{cd} | H^{eff(6)} | T_{ab}S_{cd} \rangle = \frac{2J'^6}{J^5}.$$


This interaction remains small when J' increases, and the energy gap slowly deviates from J . A convenient design of 12-site (6 dimers bonds) blocks involving two vortex have been pictured in figure 5.10 (A). The gap calculated from the REM are reported in the left part of figure 5.11, together with those of a dimer expansion [118]. The excitation energy is tangent to the line $\Delta E/J = 1$ at the origin, as expected, but falls down rapidly near the phase transition. It vanishes for $J'/J = 0.7006$. For the $J'/J = 0.635$, i.e., the value proposed for the real material, our calculation gives $\Delta E = 0.32J$, which satisfactorily compares with the experimental value (30-35 K) [116] if one accepts the usually proposed value of J (85 K). For the columnar plaquette phase, blocks built from aligned plaquettes have been considered (figure 5.10 (B)), together with an extrapolation on the block size [7]. The results appear in figure 5.11 together with those of a plaquette expansion [121, 122]. One sees that the system is gapped for $J'/J < 0.883$, and gapless beyond this value. The

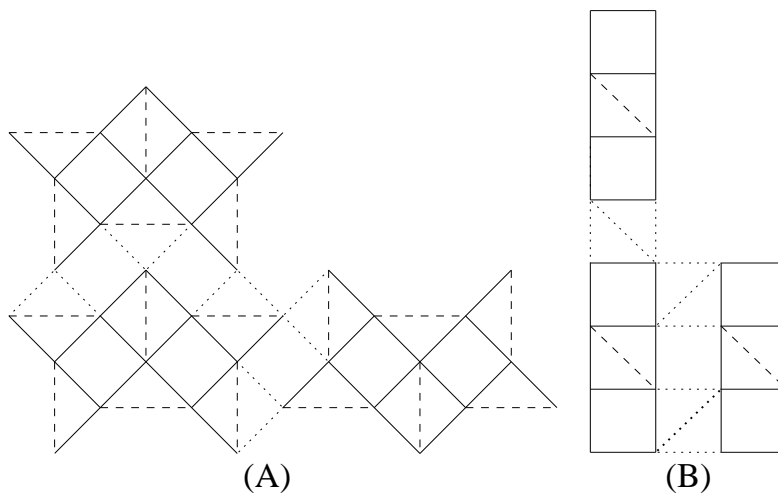


FIG. 5.10: (A) definition of the periodizable 12-site blocks for the calculation of the excitation gap in the dimer phase, (B) definition of $(2 \times 2n)$ -site columnar blocks for the calculation of the excitation gap in the plaquette phase, and application of the CORE method.

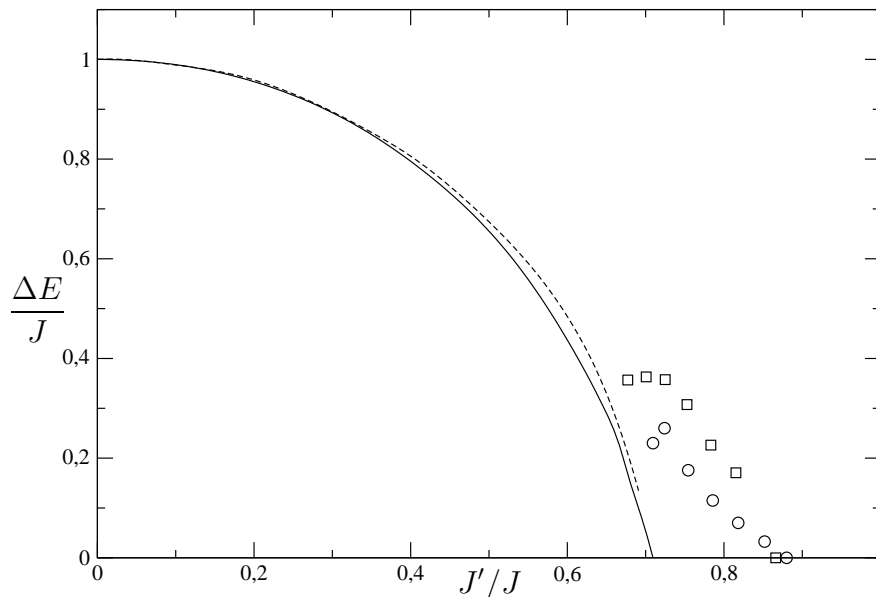


FIG. 5.11: *Dependence of the singlet-triplet gap on the J'/J ratio. — REM from 12-site blocks (figure 5.10 (A)) for the dimer phase, - - - results of a dimer expansion [118], \circ extrapolated REM from columnar plaquette blocks (figure 5.10 (B)), \square results of a plaquette expansion [121, 122].*

gap in this phase goes through a maximum for $J'/J \simeq 0.73$, a result also obtained by Koga and Kawakami [121, 122]. Our results confirm the existence of an intermediate gapped phase.

5.4 Conclusion

The present work, employing essentially different methods based on either CC type expansions or renormalization group techniques, present consistent results confirming the existence of an intermediate phase in the Shastry-Sutherland lattice, and its plaquette or columnar nature. The results regarding the location of the phase transitions are gathered in table 2. While the phase transition between the dimer and the Ising phases would occur at J'/J between 0.67 and 0.70 according our three approaches (including the RSRG-EI with square 3×3 blocks), the intermediate phase is the lowest one from $J'/J = 0.656$ (CORE 12-site) - 0.661 (SCP) to $J'/J = 0.859$ (SCP) - 0.901 (CORE/SCP). Obtained from new methods, these results agree with those of refs. [121–124] and reduce the remaining uncertainties concerning the existence, domain and nature of the intermediate phase in the

	Criterion	Methods	J'/J
(Dimer/Ising) ^c	Coh	dimer ^a /SCP ^b	0.690
	Coh	dimer ^a /RSRG-EI ^d	0.672
	Gap	REM ^e	0.701
Dimer/Intermediate	Coh	dimer ^a /SCP ^f	0.661
	Coh	dimer ^a /CORE ^g	0.656
Intermediate/Ising	Coh	SCP ^f /SCP ^b	0.859
	Coh	CORE ^g /SCP ^b	0.901
	Coh	SCP ^f /RSRG-EI ^d	0.826
	Coh	CORE ^g /RSRG-EI ^d	0.845
	Gap	REM ^h	0.883

^aexact energy,

^bfrom Ising Φ_0 ,

^cdue to the existence of the intermediate phase, this is not a physical phase transition,

^dfrom (3×3) -site square blocks (cf. figur 5.6),

^egap vanishing of the dimer phase, 12-site blocks (cf. figure 5.10 (A)),

^ffrom columnar bond singlets Φ'_0 ,

^gfrom (2×6) -site columnar blocks,

^hgap vanishing of the Intermediate phase, extrapolations from columnar blocks.

TAB. 5.2: *Critical values of the J/J' ratio, based on cohesive energy (Coh) or gap calculations (Gap).*

Shastry-Sutherland lattice.

Chapitre 6

Conjecture d'une loi de parité sur les énergies d'excitation de rubans de graphite

Ce chapitre présente un travail non publié concernant un problème intéressant la chimie. Il s'agit de savoir si des rubans découpés dans le réseau graphite (et saturés par des atomes d'hydrogène à la périphérie) présentent une énergie d'excitation singulet triplet finie ou nulle.

Nous allons aborder ces systèmes comme des réseaux de spin. Chaque atome de carbone apporte un électron π (conjugué) doté d'un spin. Les hydrocarbures conjugués sont considérés comme délocalisés, souvent traités par la méthode de Hückel ($U = 0$), c'est-à-dire comme quasi métalliques. Pourtant de nombreux travaux ont montré qu'on peut étudier leur état fondamental et leurs états excités les plus bas à l'aide d'une description magnétique, c'est-à-dire d'un Hamiltonien de Heisenberg [127–129]. Cette approche paradoxale d'un système conjugué donne des renseignements fiables sur les énergies d'excitation singulet-triplet (et même singulet-singulet) les plus basses. Nous avons utilisé cette approche pour poser et essayer de vérifier une conjecture qui serait l'analogie à la loi de parité vérifiée par les échelles de spin à base de carrés.

Des arguments et des calculs numériques sont présentés pour soutenir une conjecture générale à propos de l'énergie d'excitation du singlet fondamental vers le triplet le plus bas

dans les rubans de polybenzenoïdes. Ces énergies d'excitations doivent être finies quand le nombre d'anneaux superposés dans la largeur est impaire, et zéro quand ce nombre est pair. L'analogie avec la loi de parité pour les échelles de cuprate est discutée.

6.1 Introduction

In the recent past the properties of some quasi 1-D strongly correlated materials, namely cuprate ladders, have attracted much interest from solid state physicists. As a major result they have established that the spin gap (i.e., lowest singlet to triplet excitation energy) of the ladders presents a parity law : the ladders are gapped (have a finite excitation energy) when the number of legs is even, and gapless (degenerate singlet and triplet state) for odd number of legs [66]. This result is not evident, since one may consider the ladders as intermediate between the simple 1-D chain and the square 2-D lattice, which are both gapless. Finite ribbons of fused polyacenes can be seen as organic analogs of the cuprate ladders. They are quasi 1-D fragments of graphite, which is gapless. The non-dimerized linear polyene is also known to be gapless. Are the fused polybenzenoïd ribbons always gapless ?

Although the π -electrons of the conjugated hydrocarbons are not strongly correlated, it has been shown twenty years ago that they can be treated accurately through Heisenberg Hamiltonians, i.e., as spins interacting through AF couplings [127, 128]. This view of π -electron systems offers simple rationalizations of many of their properties. A geometry-dependent Heisenberg Hamiltonian has been extracted from accurate calculations of the singlet and $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet states of ethylene and happens to be a quantitative tool for the ground and lowest excited states of conjugated hydrocarbons [127, 128]. The MM-VB method widely used by Robb and coworkers [129] for the study of their photochemistry is nothing but a π -electron Heisenberg Hamiltonian plus a σ -bond potential. A few years ago DMRG calculations have been reported, concerning the singlet-triplet gap of the simplest polyacenic chain, built of aligned fused benzene rings [130]. The extrapolated calculated gap is finite and close to $0.2J$ where J is the spin coupling between adjacent atoms. Actually the polyacene can be viewed as a two-leg ladder in which one rung over two has vanished (cf. figure 6.1). One might wonder whether there is a similarity between the three-leg ladder and a fused polyacenic infinite ribbon with two ranks of benzene rings. From qualitative arguments one may conjecture that the singlet-triplet excitation in such polyacenic ribbons

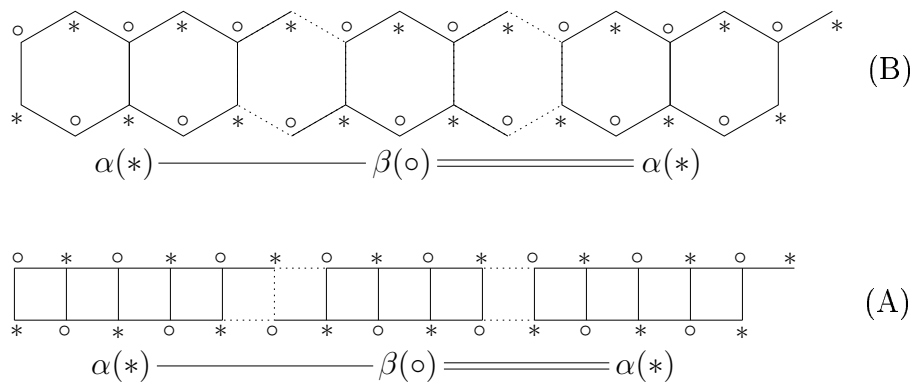


FIG. 6.1: *Two-leg ladder (A) and $n_\omega = 1$ fused polyacene (B), and their mapping into spin $1/2$ chains.*

of graphite is finite when the number of superposed rings in the width of the ribbon n_ω is odd and vanishes when n_ω is even.

6.2 Qualitative arguments

Qualitative arguments can be used to rationalize the parity law of ladders, which can also be applied to 1-D fused polyacenes. They are based on the RSRG, originally proposed by Wilson [19]. Concerning spin lattices one may consider that they are built from blocks rather than from sites. Of course these blocks interact. If the blocks do not have a singlet ground state, but a doublet, or a triplet, they can be seen as interacting effective spins [6]. A quasi 1-D lattice can then be easily transformed [62] into a simple 1-D spin chain, the properties of which are well known. Considering 2-leg ladders, one may define $(2N_s + 1)$ sites blocks, which have a ground state doublet ($S_Z = \pm 1/2$). But these blocks do not have equal interactions with their left and right nearest neighbors (cf. figure 6.1 (A)). The 2-leg ladder maps into a *dimerized* (i.e., bond-alternated) spin chain, which is known to present a gap. An alternative partition uses blocks with even number of sites. Such a chain of $S_Z = 1$ spins is known to present the so-called Haldane gap [74]. Both partitions predict a gap.

If one applies the same arguments to the $n_\omega = 1$ polyacenic chain one obtains a similar mapping pictured in figure 6.1 (B). The partition into blocks of $(4N_S+1)$ sites and $(4N_S+3)$ sites produces an alternating dimerized spin chain, which is gapped. The partition into $4N_S$ sites blocks with triplet ground states (figure 6.2) leads to a Haldane gap [74]. Both

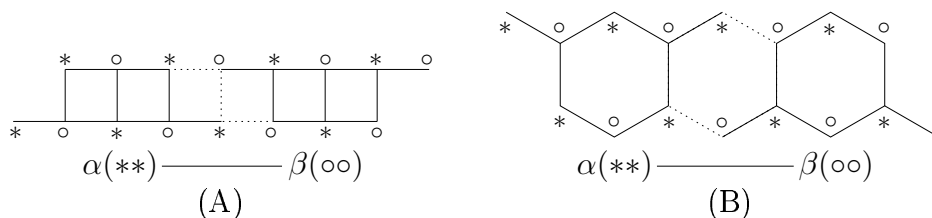


FIG. 6.2: Mapping of ladder and polyacene into a spin 1 chain.

partitions suggest a finite excitation energy. The ladder with odd number of legs can be partitioned into blocks with odd number of sites which have equal interactions with the left and right neighbors, and the ladders is mapped into a non-dimerized gapless 1-D chain, (cf. figure 6.3 (A)). For the $n_\omega = 2$ polybenzenoïd ribbon the simplest partition defines 9 sites blocks presenting a $S_Z = 1/2$ ground state and equal AF interactions with left and right nearest neighbors (cf. figure 6.3 (B)). As an AF non-dimerized chain the $n_\omega = 2$ polyacenic ribbon should not be gapped. It is quite easy to generalize these various mappings to $n_\omega = 3$ or 4 ribbons.

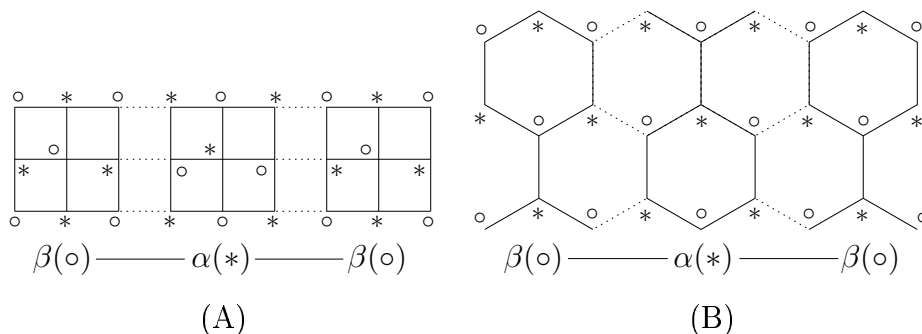


FIG. 6.3: Three-leg ladder (A) and $n_\omega = 2$ fused polyacene (B), and their mapping into spin 1/2 chains.

6.3 Numerical studies

However the prediction of a gapless character of the even n_ω ribbons rests on assumptions. A gap appears in a non-dimerized AF 1-D chain when a sufficiently large AF coupling J_2 is present between the next-nearest neighbors sites, namely when J_2/J_1 (J_1 being the coupling between nearest neighbors) is larger than 0.24 [75]. Solving exactly the $N_S = 3 \times 9 = 27$ sites problem, trimer of 9 sites blocks, would make possible to extract

simultaneously the effective interactions between nearest-neighbor blocks (J_1^{eff}) and next nearest-neighbor blocks (J_2^{eff}), using the Bloch's theory of effective Hamiltonians [8]. This computation would allow us to confirm or reject the conjecture of a zero-gap, but it is not feasible with our computational resources. We therefore have tried to estimate the singlet-triplet gap for $n_\omega = 1$ and $n_\omega = 2$, using a recently proposed REM [7]. The method is based again on a partition into blocks, but the blocks ABC now have an even number of sites, a singlet ground state ψ_A^0 and a triplet lowest excited state ψ_A^* . One defines a model space for the AB dimers, spanned by local singly excited states $\psi_A^*\psi_B^0$ and $\psi_A^0\psi_B^*$. Knowing the spectrum of the AB dimer it is possible to define

- the effective energy of $\psi_A^*\psi_B^0$ and $\psi_A^0\psi_B^*$,
- the effective interaction between them.

These informations allow one to construct a REM. For the infinite lattice, this method leads to the following expressions of the excitation energy calculated from N_S sites blocks

$$\Delta E^\infty(N_S) = 2\Delta E(2N_S) - \Delta E(N_S). \quad (6.1)$$

The method has been applied elsewhere [62] from 8 sites and 12 sites blocks to 2-leg ladders and the extrapolated gap is $0.47J_1$, which compares with the best QMC calculation ($0.50J_1$) [72]. It can be applied to $n_\omega = 1$, and $n_\omega = 2$ polybenzenoid ribbons using the design of the blocks pictured in figure 6.4.

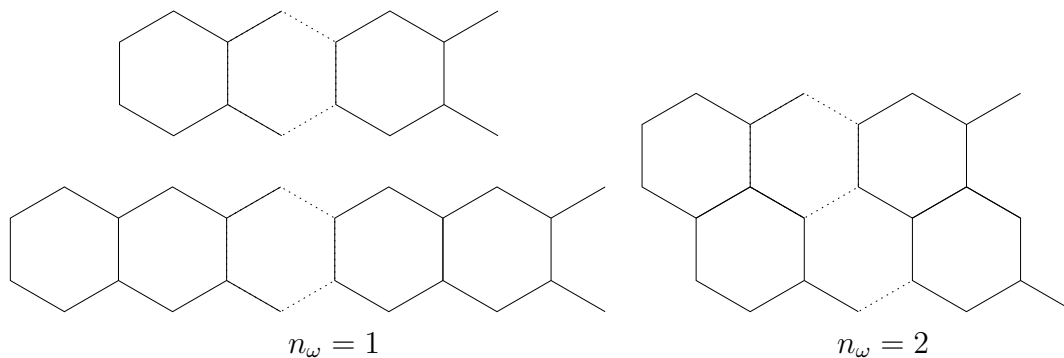


FIG. 6.4: *Definition of blocks for the calculation of the energy gap through the REM.*

The calculated gap for $n_\omega = 1$ polyacene is finite. Using the following definition of the Heisenberg Hamiltonian [127, 128, 130]

$$H = 2 \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i S_j - 1/4), \quad (6.2)$$

we find $\Delta E^\infty(8) = 0.137J_1$ for $N_S = 8$ sites blocks, $\Delta E^\infty(12) = 0.188J_1$ for $N_S = 12$ sites blocks. Since the N_S^{-1} components of the excitation energy disappears in the expression of $\Delta E^\infty(N_S)$, an extrapolation in terms of N_S^{-2} leads to $\Delta E = 0.206J_1$. This value is in excellent agreement with the extrapolated values of the DMRG calculation [130] which ranges between $0.195J_1$ and $0.224J_1$. For a value of $J_1 = 1.1\text{eV}$ at the 1.395\AA CC distance [127,128], the gap of the infinite lattice is small (0.23eV). The result for the $n_\omega = 2$ lattice from the $N_S = 12$ sites blocks is one order of magnitude smaller, $\Delta E^\infty(12) = 0.027J_1$ ($= 0.03\text{eV}$ for $r_{CC} = 1.395\text{\AA}$). Extrapolation is not possible in this problem, but this result strongly supports our conjecture that this fused polybenzenoïd ribbon is not gapped and the speculated parity law. If one sees these ribbons as ladders with one broken rung over two the parity law for these benzenoïds coincide with that on the number of legs in square ladders. The field of application of the renormalization techniques to the study of periodic conjugated hydrocarbons is broad, and further studies well be devoted to complex 1-D and 2-D architectures.

Conclusion générale et perspective

Dans cette thèse on a présenté des développements de méthodes applicables au traitement théorique de réseaux de spins périodiques. Les applications ont montré qu'elles sont relativement performantes et utiles, et qu'elles fournissent un outil exploratoire élégant pour l'étude des transitions de phase et le calcul du gap.

Résumons quelques points concernant la méthode SCP et ses développements possibles

- la méthode SCP mène à des équations polynômiales couplées simples, présentant un nombre très limité des variables (une par type de liaison dans la plupart des cas), qui peuvent être résolues sur une calculette,
- elle exige un certain effort pour établir les équations analytiques,
- elle a été appliquée ici au Hamiltonien de Heisenberg mais on peut l'appliquer à d'autres Hamiltoniens comme le Hamiltonien de Hubbard ou t-J,
- elle est parfaitement applicable aux calculs *ab initio*,
- elle utilise des fonctions très localisées comme des produits d'orbitales atomiques ou de singulets de liaisons. On peut penser à utiliser des produits de fonctions propres d'unités plus grosses mais le nombre des opérations d'excitations $\psi_A^0 \psi_B^0 \rightarrow \psi_A^i \psi_B^j = T_{i_A j_B}^+ \psi_A^0 \psi_B^0$ pour chaque couple AB sera alors plus élevé. Dans ce cas on aura besoin d'utiliser les ressources du calcul formel,
- on avait pensé à un formalisme SCP basé sur de tels blocs mais contracté, où l'on utiliserait une seule excitation composite $\lambda_{ij} T_{i_A j_B}^+$ par couple, qui serait donnée par la connaissance de la fonction propre exacte du dimère

$$\Psi_{AB}^0 = \psi_A^0 \psi_B^0 + \sum_{ij} \lambda_{ij} T_{i_A j_B}^+ \Psi_0.$$

Nous n'avons pas eu le temps d'explorer ce formalisme prometteur.

Le changement d'échelles par introduction de blocs avec interactions effectives est une méthode numérique toute récente qui effectue une troncature de l'espace de Hilbert en

gardant un certain nombre d'états propres pertinents des blocs.

Concernant les méthodes RSRG-EI et REM et leurs développements possibles, on peut dire que

- les méthodes exigent le calcul de quelques valeurs propres exactes du SB et le coût de calcul est relativement modéré par rapport à d'autres méthodes (par exemple pour un SB de 24 sites la durée du calcul est inférieure à 10 minutes) mais puisque la méthode RSRG-EI est une méthode itérative, la durée du calcul devient à peu près à une heure, pour chaque rapport des interactions de départ,
- jusqu'à présent les méthodes n'ont été appliquées par nous qu'en gardant un état par bloc mais elles sont tout a fait généralisables au cas où l'on conserve N états par bloc, comme il est fait dans la méthode CORE. On perd alors l'isomorphisme que nous avons exploité,
- on peut penser là aussi à utiliser d'autres Hamiltoniens que celui de Heisenberg comme le Hamiltonien de Hubbard ou le t-J,
- on pourrait réduire la taille des blocs et tenir compte d'effets à quatre corps,
- on peut penser à utiliser la méthode REM qui fournit un spectre de basse énergie au dessus du gap de système gappés, pour l'étude de propriétés thermodynamiques comme la susceptibilité magnétique. Dans ce cas il faut éventuellement considérer plusieurs états excités par bloc et leurs interactions d'un bloc à l'autre.

Cette recherche constituerait l'un des prolongements naturels de notre travail.

Bibliographie

- [1] M. Al Hajj et J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B **70**, 184441 (2004).
- [2] F. Coester et H. Kümmel, Nucl. Phys. **17**, 477 (1960).
- [3] J. Čížek, J. Chem. Phys. **45**, 4256 (1966).
- [4] J. Čížek et J. Paldus, Physica Scripta **21**, 251 (1980).
- [5] G. D. Purvis et R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **68**, 2114 (1978).
- [6] J.-P. Malrieu et N. Guihéry, Phys. Rev. B **63**, 085110 (2001).
- [7] M. Al Hajj, J.-P. Malrieu, et N. Guihéry, Phys. Rev. B **72**, 224412 (2005).
- [8] C. Bloch, Nucl. Phys. **6**, 329 (1958).
- [9] H. A. Bethe, Z. Phys. **71**, 205 (1931).
- [10] L. Hulthén, Ark. Mat., Astron. Fys. **26**, 1 (1938).
- [11] E. H. Lieb et F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [12] R. S. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).
- [13] R. S. White, Phys. Rev. B **48**, 10 345 (1993).
- [14] N. Trivedi et D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **41**, 4552 (1990).
- [15] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [16] E. Gagliano et C. Balseiro, Phys. Rev. Lett. **59**, 2999 (1987).
- [17] G. Fano, F. Ortolani, D. Poilblanc, et J. Riera, Phys. Rev. B **46**, 1048 (1992).
- [18] E. Dagotto, A. Moreo, F. Ortolani, D. Poilblanc, et J. Riera, Phys. Rev. B **45**, 10 741 (1992).
- [19] K.G Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
- [20] K. A. Brueckner, Phys. Rev. **100**, 36 (1955).

- [21] N. M. Hugenholtz, *Physica*. **23**, 481 (1957).
- [22] J. Goldstone, *Progr, Phys. Soc. A* **239**, 267 (1957).
- [23] C. Møller, et S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [24] M. Head-Gordon, J. A. Pole, et M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- [25] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Publishing Compagny, New York, (1989)
- [26] J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch, et P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **105**, 5082 (1996).
- [27] J. A. Pople, R. Seeger, et R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **11**, 149 (1977).
- [28] H. Werner et P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [29] K. Ragavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, et M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1985).
- [30] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, et R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **83**, 4041 (1985).
- [31] P. S. Epstein, *Phys. Rev.* **28**, 695 (1925).
- [32] R. K. Nesbet, *Proc. Roy. Soc. London A* **230**, 312 (1955).
- [33] P. Claverie, S. Diner, et J.-P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.* **1**, 751 (1967).
- [34] J. P. Daudey, J. L. Heully, et J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **99**, 1240 (1993).
- [35] H. P. Kelly, *Chem. Phys.* **14**, 142 (1966).
- [36] M. B. Lepetit, et J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **87**, 5937 (1987).
- [37] B. Miguel, et J.-P. Malrieu, *Phys. Rev. B* **54**, 1652 (1996).
- [38] B. Miguel, M. Cousy, et J.-P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.* **67**, 115 (1998).
- [39] J.-P. Malrieu et V. Robert, *J. Chem. Phys.* **120**, 7374 (2004).
- [40] V. Robert et J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **120**, 8853 (2004).
- [41] K. J. Runge, *Phys. Rev. B* **45**, 12292 (1992).
- [42] H.-Q. Lin, J. S. Flynn, et D. D. Betts, *Phys. Rev. B* **64**, 214411 (2001).
- [43] R.F. Bishop, J. B. Parkinson, et Y. Xian, *Phys. Rev B* **43**, 13782 (1991); *Theor. Chim. Acta* **80**, 181 (1991); *Phys. Rev. B* **44**, 9425 (1991).
- [44] R. F. Bishop, R. G. Hale, et Y. Xian, *Phys. Rev. Lett* **73**, 3157 (1994).
- [45] M.B. Lepetit et E. Manousakis, *Phys. Rev. B* **48**, 1028 (1993).

- [46] C. J. Morningstar, et M. Weinstein, Phys. Rev. D **54**, 4131 (1996).
- [47] M. Weinstein, Phys. Rev. B **63**, 174421 (2001).
- [48] E. Altman et A. Auerbach, Phys. Rev. B **65**, 104508 (2002).
- [49] S. Capponi et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **66**, 180505(R) (2002).
- [50] Shuhua Li, J. Chem. Phys. **120**, 5017 (2004).
- [51] I. Lindgren, J. Phys. B **7**, 2441 (1974).
- [52] I. Lindgren, Int. J. Quantum. Chem. **12**, 33 (1978).
- [53] C. Block et J. Horowitz, Nucl. Phys. **8**, 91 (1958).
- [54] B. H. Brandow, Int. J. Quantum. Chem. **15**, 207 (1979).
- [55] P. Durand et J. P. Malrieu, in *Ab initio Methods in Quantum Chemistry I*, edited by K. P. Lawley (Wiley, New York, 1987), P. 320.
- [56] P. O. Löwdin, J. Math. Phys. **3**, 969 (1962).
- [57] J. Des Cloizeaux, Nucl. Phys. **20**, 321 (1960).
- [58] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).
- [59] E. R. Davidson, J. Comput. Phys. **17**, 87 (1975).
- [60] E. R. Davidson, J. Comput. Phys. **7**(5), 519 (1993).
- [61] Ovchinnikov, Theor. Chim. Acta **47**, 297 (1978).
- [62] M. Al Hajj, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, et B. Bocquillon, Eur. Phys. J. B **41**, 11 (2004).
- [63] S. Kokado et N. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3605 (1997).
- [64] K. Hida, Phys. Rev. B **45**, 2207 (1992).
- [65] S. Dalosto et J. Riera, Phys. Rev. B **62**, 928 (2000).
- [66] S. R. White, R.M. Noack, et D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **73**, 886 (1994).
- [67] E. Dagotto, J. Riera, et D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5744 (1992).
- [68] S.P. Strong et A.J. Millis, Phys. Rev. Lett. **69**, 2419 (1992).
- [69] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, et E.S. Swanson, Phys. Rev. B **47**, 3196 (1993).
- [70] T.M. Rice, S. Gopalan, et M. Sigrist, Europhys. Lett. **23**, 445 (1993).
- [71] G. Sierra, J. Phys. A **29**, 3299 (1996).
- [72] M. Greven, R. J. Birgeneau, et U.-J. Wiese, Phys. Rev. Lett. **77**, 1868 (1996).

- [73] M. Reigrotzki, H. Tsunetsugu, et T. M. Rice, *J. Phys. C* **6**, 9235 (1994).
- [74] F. D. M. Haldane, *Phys. Lett. A* **93**, 464 (1983).
- [75] S. Eggert, *Phys. Rev. B* **54**, 9612 (1996).
- [76] K. Okamoto et K. Nomura, *Phys. Lett. A* **169**, 433 (1992).
- [77] R. Chitra, S. Pati, H.R. Krishnamurthy, D. Sen, et S. Ramasesha, *Phys. Rev. B* **52**, 6581 (1995).
- [78] X. F. Jiang, H. Chen, D. Y. Xing, et J. M. Dong, *J. Phys. : Condens. Matter.* **13**, 6519 (2001).
- [79] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **86**, 694 (1952).
- [80] R. R. P. Singh, *Phys. Rev. B* **39**, 9760 (1989).
- [81] J. Carlson, *Phys. Rev. B* **40**, 846 (1989).
- [82] N. Trivedi et D.M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **40**, 2737 (1990).
- [83] K. J. Runge, *Phys.Rev. B* **45**, 7229 (1992).
- [84] T. Barnes, D. Kotchan, et E.S. Swanson, *Phys. Rev B* **39**, 4357 (1989).
- [85] K. Kubo et T. Kishi, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2585 (1988).
- [86] C. Zeng, D.J.J. Farnell, et R.F. Bishop, *J. Stat. Phys.* **90**, 327 (1998).
- [87] F. Cornu, T. Jolicoeur, et J.C. Le Guillou, *Phys. Rev. B* **49**, 9548 (1994).
- [88] Z. Weihong, J. Oitmaa, et C. J. Hamer, *Phys. Rev. B* **43**, 8321 (1991).
- [89] Z. Weihong, J. Oitmaa, et C. J. Hamer, *Phys. Rev. B* **52**, 10278 (1995).
- [90] N.S. Witte, L.C.L. Hollenberg, et W.H. Zheng, *Phys. Rev. B* **55**, 10412 (1997).
- [91] C. J. Hamer, Z. Weihong, et P. Arndt, *Phys. Rev. B* **46**, 6276 (1992).
- [92] H. J. Schulz, T. A. L. Ziman, et D. Poiblan, *J. Phys. I* **6**, 675 (1996).
- [93] T. Einarsson et H. J. Schulz, *Phys. Rev. B* **51**, 6151 (1995).
- [94] T. Barnes et E. S. Swanson, *Phys. Rev. B* **37**, 9405 (1988).
- [95] T. Barnes, K. J. Cappon, E. Dagotto, D. Kotchan, et E. S. Swanson, *Phys. Rev. B* **40**, 8945 (1989).
- [96] U.-J. Wiese et H.-P. Ying, *Z. Phys. B* **93**, 147 (1994).
- [97] B. B. Beard et U.-J. Wiese, *Phys. Rev. Lett* **77**, 5130 (1996).

- [98] A. W. Sandvik, Phys. Rev. B **56**, 11678 (1997).
- [99] A. W. Sandvik et C. J. Hamer, Phys. Rev. B **60**, 6588 (1999).
- [100] M. Albrecht, F. Mila, et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **54**, 15856 (1996).
- [101] K. Ueda, H. Kontani, M. Sigrist, et P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **76**, 1932 (1996).
- [102] M. Troyer, H. Kontani, et K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **76**, 3822 (1996).
- [103] Y. Fukumoto et A. Oguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2205 (1998).
- [104] S. Wessel (unpublished).
- [105] A. Voigt, Comput. Phys. Commun. **146**, 125 (2002).
- [106] S. Capponi, A. Läuchli, et M. Mambrini, Phys. Rev. B **70**, 104424 (2004).
- [107] J.-B. Fouet, M. Mambrini, P. Sindzingre, and C. Lhuillier, Phys. Rev. B **67**, 054411 (2003).
- [108] J. Chalker, P. C. W. Holdsworth, and E. F. Shender, Phys. Rev. Lett. **68**, 855 (1992).
- [109] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier, and L. Pierre, Phys. Rev. B **50**, 10048 (1994).
- [110] R. W. Smith et D. A. Keszler, J. Solid State Chem. **93**, 430 (1991).
- [111] B. S. Shastry et B. Sutherland, Physica (Amsterdam) **108B**, 1069 (1981).
- [112] H. Kageyama et al., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1821 (1999).
- [113] H. Kageyama et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5876 (2000).
- [114] H. Kageyama et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).
- [115] K. Onizuka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1016 (2000).
- [116] S. Miyahara et K. Ueda, J. Phys. : Condens. Matter. **15**, R327 (2003).
- [117] S. Miyahara et K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3701 (1999).
- [118] W. Zheng, C. J. Hamer, et J. Oitmaa, Phys. Rev. B **60**, 6608 (1999).
- [119] E. Müller-Hartmann, R.R.P. Singh, C. Knetter, et G.S. Uhrig, Phys. Rev. Lett. **84**, 1808 (2000).
- [120] M. Albrecht et F. Mila, EuroPhys. Lett. **34**, 145 (1996).
- [121] A. Koga et N. Kawakami, Phys. Rev. Lett. **84**, 4461 (2000).
- [122] Y. Takushima, A. Koga, et N. Kawakami, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1369 (2001).
- [123] A. Läuchli, S. Wessel, et M. Sigrist, Phys. Rev. B **66**, 014401 (2002).

- [124] W. Zheng, J. Oitmaa, et C. J. Hamer, Phys. Rev. B **65**, 014408 (2002).
- [125] S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. B **61**, 3417 (2000).
- [126] C. Knetter, E. Müller-Hartmann, and G.S. Uhrig, J. Phys. : Condens. Matter **12**, 9069 (2000).
- [127] M. Said, D. Maynau, J.-P. Malrieu, et M. A. G. Bach, J. Am. Chem. Soc. **106**, 571 (1984).
- [128] M. Said, D. Maynau, et J.-P. Malrieu, J. Am. Chem. Soc. **106**, 580 (1984).
- [129] F. Jolibois, M. J. Bearpark, S. Klein, M. Olivucci, et M. A. Robb, J. Am. Chem. Soc. **122**, 5801 (2000).
- [130] Y. Gao, C.-G. Liu, Y.-S. Jiang, J. Phys. Chem. A **106**, 2592 (2002).

Troisième partie

Les annexes

Annexe A

Etudes à partir des produits de singulets des liaisons

A.1 Calcul de l'énergie de cohésion d'ordre zéro

Soit un réseau de spin régi par l'Hamiltonien

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} 2J_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j - 1/4). \quad (\text{A.1})$$

La fonction de référence Φ_0 est formée comme un produit de singulets de liaison tel que chaque site (spin) appartienne à un singulet de liaison et un seul

$$\Phi_0 = \prod_{k=1}^N S_k^0, \quad (\text{A.2})$$

où $S_k^0 = [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]/\sqrt{2}$, est le singulet sur le liaison k , définie sur les sites k_1 et k_2 .

L'énergie d'ordre zéro du réseau est

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{k=1}^N E_k^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} v_{kl}, \quad (\text{A.3})$$

où $E_k^{(0)}$ est l'énergie de liaison isolée et v_{kl} , l'énergie d'interaction entre les singulets sur les liaisons k et l , est égal à la demi somme des interactions entre les atomes des liaisons k et

l ,

$$v_{kl} = -\frac{1}{2}(J_{k_1l_1} + J_{k_2l_1} + J_{k_1l_2} + J_{k_2l_2}). \quad (\text{A.4})$$

Dans le cas où tous les liaisons sont identiques, on a

$$E^{(0)} = NE_k^{(0)} + \frac{N}{2} \sum_{l \neq k} v_{kl}. \quad (\text{A.5})$$

Donc l'énergie par liaison d'ordre zéro est

$$E_{liaison}^{(0)} = \frac{E^{(0)}}{N} = E_k^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} v_{kl}, \quad (\text{A.6})$$

et l'énergie de cohésion d'ordre zéro est

$$E_{coh}^{(0)} = \frac{E_{liaison}^{(0)}}{2}. \quad (\text{A.7})$$

A.2 Calcul de l'énergie de cohésion exacte

Chaque liaison a deux états

- un singulet : $S^0 = [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]/\sqrt{2}$,
- un triplet T triplement dégénéré : $T^0 = [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]/\sqrt{2}$, $T^+ = |\uparrow\uparrow\rangle$ et $T^- = |\downarrow\downarrow\rangle$.

La fonction de référence Φ_0 interagit avec les fonctions Φ_{ij} qui sont les états singulets di-excités obtenus comme produits de deux mono-excitations triplets sur les liens i et j en interaction telle que $\langle S_{T_i T_j} | H | S_i^0 S_j^0 \rangle \neq 0$.

$$\Phi_{ij} = \prod_{k=1 \neq i,j}^N (S_k^0) (S_{T_i T_j}), \quad (\text{A.8})$$

où $S_{T_i T_j} = [T_i^+ T_j^- + T_i^- T_j^+ - T_i^0 T_j^0]/\sqrt{3}$.

Donc l'énergie exacte par liaison est

$$E_{liaison} = E_{liaison}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_j H_{0,ij} C_{ij}, \quad (\text{A.9})$$

et l'énergie de cohésion exacte est

$$E_{coh} = \frac{E_{liaison}}{2} = E_{coh}^{(0)} + \frac{1}{4} \sum_j H_{0,ij} C_{ij}, \quad (\text{A.10})$$

où $H_{0,ij} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij} \rangle$ est l'élément d'interaction entre Φ_{ij} et Φ_0 .

A.2.1 Applications sur les réseaux de spins 1-D ou 2-D

Les interactions entre les états des liaisons $i = ab$ ou $j = cd$ dans la figure A.1 avec des autres liaisons sont les mêmes quels que soient les états, singulets ou triplets des liaisons i et j , et données par l'équation (A.4).

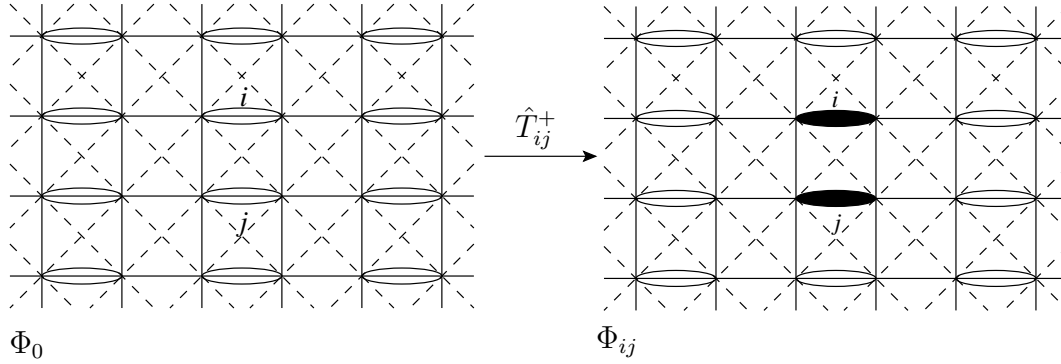
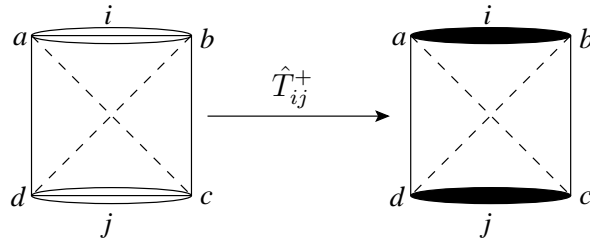


FIG. A.1: Illustration de la fonction de référence Φ_0 , et la fonction de première génération Φ_{ij} .

Le calcul de $\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij} \rangle$ est identique à celui du système formé des deux liaisons $i = ab$ et $j = cd$ comme montré dans la figure suivante



- la liaison ab a : $S_{ab}^0 = [a\bar{b} - \bar{a}b]/\sqrt{2}$, $T_{ab}^0 = [a\bar{b} + \bar{a}b]/\sqrt{2}$, $T_{ab}^+ = ab$, $T_{ab}^- = \bar{a}\bar{b}$ et $E_{ab}^{(0)} = -2J_{ab}$,
- la liaison cd a : $S_{cd}^0 = [c\bar{d} - \bar{c}d]/\sqrt{2}$, $T_{cd}^0 = [c\bar{d} + \bar{c}d]/\sqrt{2}$, $T_{cd}^+ = cd$, $T_{cd}^- = \bar{c}\bar{d}$ et $E_{cd}^{(0)} = -2J_{cd}$.

On a

- $\Phi_0 = S_{ab}^0 S_{cd}^0 \times (\text{Reste})$,
- $\Phi_{ij} = S_{T_{ab}T_{cd}} \times (\text{Reste}) = \left\{ [T_{ab}^+ T_{cd}^- + T_{ab}^- T_{cd}^+ - T_{ab}^0 T_{cd}^0] / \sqrt{3} \right\} \times (\text{Reste})$.

On note

$\tilde{1} = a\bar{b}\bar{c}\bar{d}$, $\tilde{2} = \bar{a}b\bar{c}d$, $\tilde{3} = a\bar{b}c\bar{d}$, $\tilde{4} = \bar{a}bc\bar{d}$, $\tilde{5} = ab\bar{c}\bar{d}$ et $\tilde{6} = \bar{a}bcd$, donc on a

$$\begin{aligned}
S_{ab}^0 S_{cd}^0 &= [(\bar{a}b - a)(\bar{c}d - cd)]/2 = [\bar{a}b\bar{c}d - a\bar{b}cd - \bar{a}bc\bar{d} + ab\bar{c}d]/2 = [\tilde{1} + \tilde{2} - \tilde{3} - \tilde{4}]/2, \\
T_{ab}^0 T_{cd}^0 &= [(\bar{a}b + ab)(\bar{c}d + cd)]/2 = [\bar{a}b\bar{c}d + a\bar{b}cd + \bar{a}bc\bar{d} + ab\bar{c}d]/2 = [\tilde{1} + \tilde{2} + \tilde{3} + \tilde{4}]/2, \\
S_{ab}^0 T_{cd}^0 &= [(\bar{a}b - ab)(\bar{c}d + cd)]/2 = [\bar{a}b\bar{c}d + a\bar{b}cd - \bar{a}bc\bar{d} - ab\bar{c}d]/2 = [\tilde{1} - \tilde{2} + \tilde{3} - \tilde{4}]/2, \\
T_{ab}^0 S_{cd}^0 &= [(\bar{a}b + ab)(\bar{c}d - cd)]/2 = [\bar{a}b\bar{c}d - a\bar{b}cd + \bar{a}bc\bar{d} - ab\bar{c}d]/2 = [\tilde{1} - \tilde{2} - \tilde{3} + \tilde{4}]/2, \\
T_{ab}^+ T_{cd}^- &= ab\bar{c}d = \tilde{5}, \text{ et } T_{ab}^- T_{cd}^+ = \bar{a}bcd = \tilde{6}.
\end{aligned}$$

Les interactions de couplage en toute généralité sont :

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{1} | H | \tilde{2} \rangle &= \langle \tilde{2} | H | \tilde{1} \rangle = H_{12} = H_{21} = 0, \\
\langle \tilde{3} | H | \tilde{4} \rangle &= \langle \tilde{4} | H | \tilde{3} \rangle = H_{34} = H_{43} = 0, \\
\langle \tilde{5} | H | \tilde{6} \rangle &= \langle \tilde{6} | H | \tilde{5} \rangle = H_{56} = H_{65} = 0, \\
\langle \tilde{1} | H | \tilde{3} \rangle &= \langle \tilde{3} | H | \tilde{1} \rangle = H_{13} = H_{31} = J_{cd}, \\
\langle \tilde{1} | H | \tilde{4} \rangle &= \langle \tilde{4} | H | \tilde{1} \rangle = H_{14} = H_{41} = J_{ab}, \\
\langle \tilde{1} | H | \tilde{5} \rangle &= \langle \tilde{5} | H | \tilde{1} \rangle = H_{15} = H_{51} = J_{bc}, \\
\langle \tilde{1} | H | \tilde{6} \rangle &= \langle \tilde{6} | H | \tilde{1} \rangle = H_{16} = H_{61} = J_{ad}, \\
\langle \tilde{2} | H | \tilde{3} \rangle &= \langle \tilde{3} | H | \tilde{2} \rangle = H_{23} = H_{32} = J_{ab}, \\
\langle \tilde{2} | H | \tilde{4} \rangle &= \langle \tilde{4} | H | \tilde{2} \rangle = H_{24} = H_{42} = J_{cd}, \\
\langle \tilde{2} | H | \tilde{5} \rangle &= \langle \tilde{5} | H | \tilde{2} \rangle = H_{25} = H_{52} = J_{ad}, \\
\langle \tilde{2} | H | \tilde{6} \rangle &= \langle \tilde{6} | H | \tilde{2} \rangle = H_{26} = H_{62} = J_{bc}, \\
\langle \tilde{3} | H | \tilde{5} \rangle &= \langle \tilde{5} | H | \tilde{3} \rangle = H_{35} = H_{53} = J_{bd}, \\
\langle \tilde{3} | H | \tilde{6} \rangle &= \langle \tilde{6} | H | \tilde{3} \rangle = H_{36} = H_{63} = J_{ac}, \\
\langle \tilde{4} | H | \tilde{5} \rangle &= \langle \tilde{5} | H | \tilde{4} \rangle = H_{45} = H_{54} = J_{ac}, \\
\langle \tilde{4} | H | \tilde{6} \rangle &= \langle \tilde{6} | H | \tilde{4} \rangle = H_{46} = H_{64} = J_{bd}, \\
\langle \tilde{1} | H | \tilde{1} \rangle &= \langle \tilde{2} | H | \tilde{2} \rangle = H_{11} = H_{22} = -[J_{ab} + J_{ad} + J_{bc} + J_{cd}], \\
\langle \tilde{3} | H | \tilde{3} \rangle &= \langle \tilde{4} | H | \tilde{4} \rangle = H_{33} = H_{44} = -[J_{ab} + J_{ac} + J_{bd} + J_{cd}], \\
\langle \tilde{5} | H | \tilde{5} \rangle &= \langle \tilde{6} | H | \tilde{6} \rangle = H_{55} = H_{66} = -[J_{ac} + J_{ad} + J_{bc} + J_{bd}].
\end{aligned}$$

Calcul de $H_{0,ij}$

$$\begin{aligned}
H_{0,ij} &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij} \rangle = [\langle S_{ab}^0 S_{cd}^0 | H | T_{ab}^+ T_{cd}^- + T_{ab}^- T_{cd}^+ - T_{ab}^0 T_{cd}^0 \rangle] / \sqrt{3} \\
&= [\langle \tilde{1} + \tilde{2} - \tilde{3} - \tilde{4} | H | \tilde{5} + \tilde{6} - (\tilde{1} + \tilde{2} + \tilde{3} + \tilde{4})/2 \rangle] / 2\sqrt{3} \\
&= [H_{15} + H_{16} + H_{25} + H_{26} - H_{35} - H_{36} - H_{45} - H_{46} \\
&\quad - H_{11} + H_{33} - H_{12} + H_{34}] / 2\sqrt{3} \\
&= \frac{\sqrt{3}}{2} [J_{ad} + J_{bc} - J_{ac} - J_{bd}]. \tag{A.11}
\end{aligned}$$

Calcul de $H_{ij,ij}$

$$\begin{aligned}
H_{ij,ij} &= \langle \Phi_{ij} | H | \Phi_{ij} \rangle \\
&= [\langle T_{ab}^+ T_{cd}^- + T_{ab}^- T_{cd}^+ - T_{ab}^0 T_{cd}^0 | H | T_{ab}^+ T_{cd}^- + T_{ab}^- T_{cd}^+ - T_{ab}^0 T_{cd}^0 \rangle] / 3 \\
&= [\langle \tilde{5} + \tilde{6} - (\tilde{1} + \tilde{2} + \tilde{3} + \tilde{4})/2 | H | \tilde{5} + \tilde{6} - (\tilde{1} + \tilde{2} + \tilde{3} + \tilde{4})/2 \rangle] / 3 \\
&= [2H_{55} + 2H_{56} - H_{15} - H_{16} - H_{25} - H_{26} - H_{35} - H_{36} - H_{45} \\
&\quad - H_{46} + (H_{11} + H_{33} + H_{12} + H_{13} + H_{14} + H_{23} + H_{24} + H_{34})/2] / 3 \\
&= -\frac{3}{2} [J_{ac} + J_{ad} + J_{bc} + J_{bd}]. \tag{A.12}
\end{aligned}$$

Calcul de Δ_{ij}

$$\Delta_{ij} = H_{ij,ij} - H_{00}, \tag{A.13}$$

où

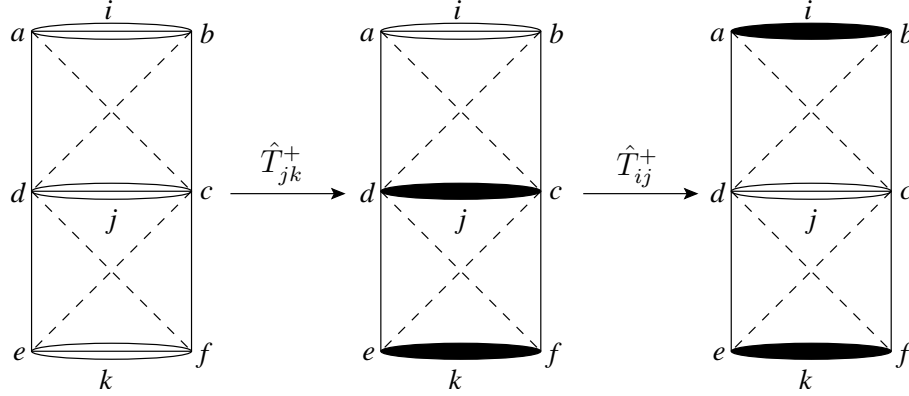
$$\begin{aligned}
H_{00} &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \langle S_{ab}^0 S_{cd}^0 | H | S_{ab}^0 S_{cd}^0 \rangle = E_{ab}^{(0)} + E_{cd}^{(0)} + \frac{v_{ab,cd}}{2} \\
&= -2J_{ab} - 2J_{cd} - \frac{1}{2} [J_{ac} + J_{ad} + J_{bc} + J_{bd}], \tag{A.14}
\end{aligned}$$

est l'énergie du système d'ordre zéro. Donc

$$\Delta_{ij} = 2J_{ab} + 2J_{cd} - [J_{ac} + J_{ad} + J_{bc} + J_{bd}]. \tag{A.15}$$

Calcul de $H_{jk,ik}$

Dans ce cas je vais considerer un système formé de trois liaisons $i = ab$, $j = cd$ et $k = ef$ comme montré dans la figure suivante.



On a

- $\Phi_{jk} = S_{ab}^0 S_{cdef} \times (\text{Reste})$,
- $\Phi_{ik} = S_{abef} S_{cd}^0 \times (\text{Reste})$,

avec

$$S_{cdef} = [T_{cd}^+ T_{ef}^- + T_{cd}^- T_{ef}^+ - T_{cd}^0 T_{ef}^0] / \sqrt{3},$$

$$S_{abef} = [T_{ab}^+ T_{ef}^- + T_{ab}^- T_{ef}^+ - T_{ab}^0 T_{ef}^0] / \sqrt{3}.$$

$H_{jk,ik}$ est égal à

$$\begin{aligned} H_{jk,ik} &= \langle \Phi_{jk} | H | \Phi_{ik} \rangle = \langle S_{ab}^0 S_{cdef} | H | S_{abef} S_{cd}^0 \rangle \\ &= [\langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- + S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ - S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | \\ &\quad T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- + T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ - T_{ab}^0 S_{cd}^0 T_{ef}^0 \rangle] / 3 \\ &= [\langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle + \langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ \rangle \\ &\quad - \langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- | H | T_{ab}^0 S_{cd}^0 T_{ef}^0 \rangle + \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle \\ &\quad + \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ \rangle - \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ | H | T_{ab}^0 S_{cd}^0 T_{ef}^0 \rangle \\ &\quad - \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle - \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ \rangle \\ &\quad + \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | T_{ab}^0 S_{cd}^0 T_{ef}^0 \rangle] / 3. \end{aligned} \tag{A.16}$$

Il ne peut y avoir de difference que sur deux liaisons. Donc on a

$$\begin{aligned} \langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle &= 0, \quad \langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ \rangle = 0, \quad \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle = 0, \\ \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ | H | T_{ab}^0 S_{cd}^0 T_{ef}^0 \rangle &= 0, \quad \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle = 0 \text{ et } \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ \rangle = \\ &0. \end{aligned}$$

En remarquant que l'état dans lequel se trouve la liaison ef ne joue pas de rôle, on a

$$\begin{aligned} \langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ T_{ef}^- | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 T_{ef}^- \rangle &= \langle S_{ab}^0 T_{cd}^+ | H | T_{ab}^+ S_{cd}^0 \rangle \\ &= [\langle \bar{a}bcd - \bar{a}bcd | H | abcd - abcd \rangle] / 2 \\ &= \frac{1}{2} [J_{ac} + J_{bd} - J_{ad} - J_{bc}], \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- T_{ef}^+ | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 T_{ef}^+ \rangle &= \langle S_{ab}^0 T_{cd}^- | H | T_{ab}^- S_{cd}^0 \rangle \\ &= [\langle \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} | H | \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} \rangle] \\ &= \frac{1}{2} [J_{ac} + J_{bd} - J_{ad} - J_{bc}], \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 T_{ef}^0 | H | T_{ab}^0 S_{cd}^0 T_{ef}^0 \rangle &= \langle S_{ab}^0 T_{cd}^0 | H | T_{ab}^0 S_{cd}^0 \rangle \\ &= [\langle \tilde{1} - \tilde{2} + \tilde{3} - \tilde{4} | H | \tilde{1} - \tilde{2} - \tilde{3} + \tilde{4} \rangle] / 4 \\ &= [H_{11} - H_{33} - H_{12} + H_{34}] / 2 \\ &= \frac{1}{2} [J_{ac} + J_{bd} - J_{ad} - J_{bc}]. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

On remplace chaque terme par sa valeur dans l'équation (A.16), et on obtient

$$H_{jk,ik} = -\frac{1}{2} [J_{ad} + J_{bc} - J_{ac} - J_{bd}] = \frac{-1}{\sqrt{3}} H_{0,ij}. \quad (\text{A.20})$$

On resume le calcul de $H_{jk,ik}$ dans la figure suivante

$$\begin{array}{ccc} \Phi_0 & \xrightarrow{\hat{T}_{jk}^+} & \Phi_{jk} \\ \hat{T}_{ij}^+ \downarrow & \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij} \rangle = -\sqrt{3} \langle \Phi_{jk} | H | \Phi_{ik} \rangle & \downarrow \hat{T}_{ij}^+ \\ \Phi_{ij} & & \Phi_{ik} \end{array}$$

Annexe B

Sépcification des équations SCP aux réseaux 2-D de spins

B.1 Equations for the anisotropic 2-D square lattice

B.1.1 Equation from Ising

$$[6\lambda J - 7JC]C + J + 2J \left[2 \left(\frac{12\lambda J - 14JC}{8\lambda J - 12JC} \right) - 1 \right] C^2 + 14J \left[\frac{12\lambda J - 14JC}{10\lambda J - 13JC} - 1 \right] C^2 = 0, \quad (\text{B.1})$$

$$E_{coh} = J \left[C - \frac{\lambda}{2} \right]. \quad (\text{B.2})$$

B.1.2 Equation from XY

$$\begin{aligned} & \left[6J - \frac{7J}{2}(1+\lambda)C \right] C + \frac{J}{2}(1+\lambda) + 2J \left[2 \left(\frac{12J - 7J(1+\lambda)C}{8J - 6J(1+\lambda)C} \right) - 1 \right] C^2 + \\ & + 14J \left[\frac{12J - 7J(1+\lambda)C}{10J - \frac{13J}{2}(1+\lambda)C} - 1 \right] C^2 - \frac{J^2(1-\lambda)^2 C}{2 \left[J - \frac{J}{2}(1+\lambda)C \right]} + \\ & - \frac{J^2(1-\lambda)^2 C}{8 \left[J - \frac{J}{2}(1+\lambda)C \right]} = 0, \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$E_{coh} = \frac{J}{2} [(1+\lambda)C - 1]. \quad (\text{B.4})$$

B.2 Equations for the 1/5-depleted 2-D square lattice

B.2.1 Equations from Ising function

The coefficient C (resp. C') is relative to the spin exchange in the plaquette (resp. between the plaquettes) (cf. figure B.1).

$$\begin{aligned}
 & [2J_p + 2J_d - 3J_p C - 2J_d C'] C + J_p + J_p \left[2 \left(\frac{4J_p + 4J_d - 6J_p C - 4J_d C'}{4J_d - 4J_p C - 4J_d C'} \right) - 1 \right] C^2 + \\
 & + 4J_p \left[\frac{4J_p + 4J_d - 6J_p C - 4J_d C'}{4J_p + 2J_d - 6J_p C - 3J_d C'} - 1 \right] C^2 + \\
 & + 2J_d \left[\frac{6J_p + 2J_d - 7J_p C - 3J_d C'}{4J_p + 2J_d - 6J_p C - 3J_d C'} - 1 \right] C C' = 0, \tag{B.5}
 \end{aligned}$$

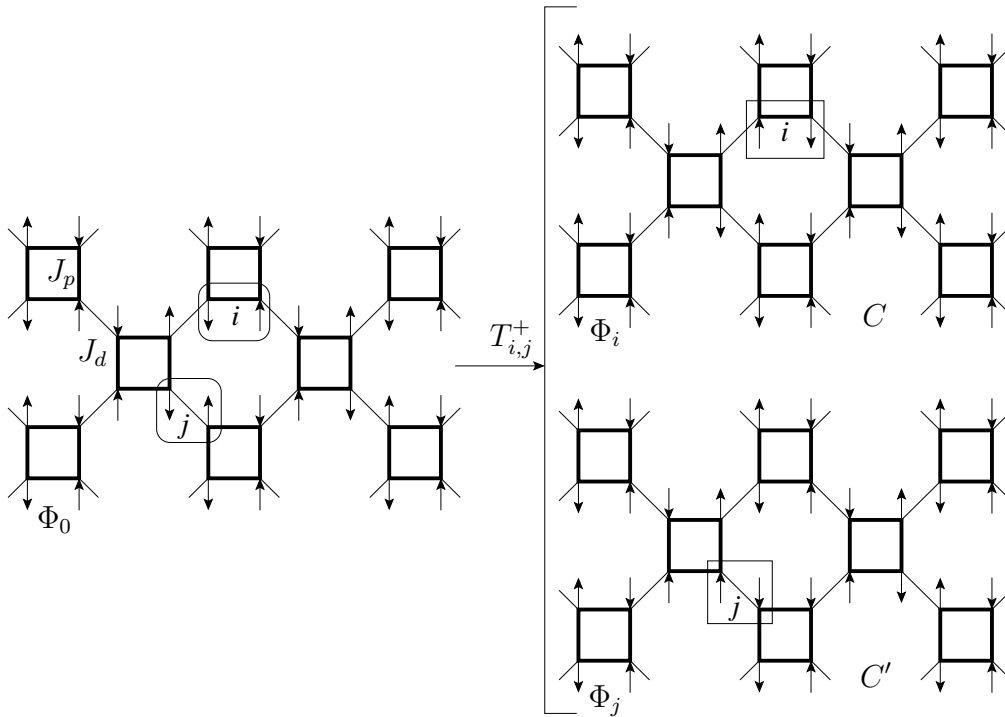


FIG. B.1: Genealogy of the wave function starting from Ising Φ_0 . Φ_0 = reference function, Φ_i , Φ_j types of first generation functions, The non factorisable second generation functions are too numerous to be pictured.

$$\begin{aligned}
& [4J_p - 4J_p C - J_d C'] C' + J_d + 4J_d \left[\frac{8J_p - 8J_p C - 2J_d C'}{6J_p - 7J_p C - 2J_d C'} - 1 \right] C'^2 + \\
& + 4J_p \left[\frac{6J_p + 2J_d - 7J_p C - 3J_d C'}{4J_p + 2J_d - 6J_p C - 3J_d C'} - 1 \right] C C' = 0,
\end{aligned} \tag{B.6}$$

$$E_{coh} = -[(1 - C)J_p + (1 - C')J_d]. \tag{B.7}$$

B.2.2 Equation from inter-plaquette bond singlets

The coefficient C is relative to the double excitations, as pictured in figure B.2.

$$h = \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ij} \rangle = \frac{\sqrt{3}J_p}{2},$$

$$[4J_d - J_p - 7hC]C + h - \frac{1}{3} \left[\frac{20h^2 C}{4J_d - 8hC} \right] + \frac{2hC^2}{3} = 0, \tag{B.8}$$

$$E_{coh} = \left[-J_d - \frac{J_p}{2} + hC \right]. \tag{B.9}$$

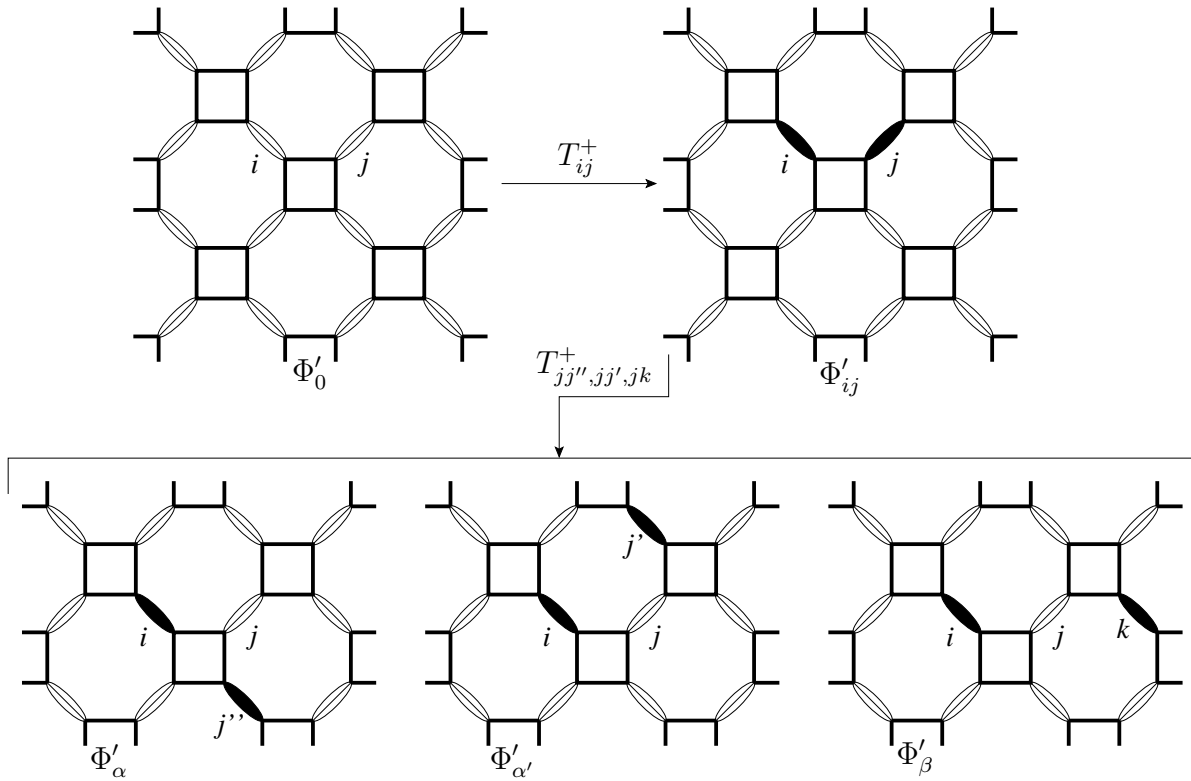


FIG. B.2: Genealogy of the wave function starting from product of bond singlets $\text{---}\text{---}$. Dark symbols represent --- local triplets. Φ'_0 = reference function, Φ'_{ij} = first generation function, Φ'_α , $\Phi'_{\alpha'}$, Φ'_β types of non factorisable second generation functions.

B.2.3 Equations from intra-plaquette bond Singlets

There are two types of double excitations, as pictured in figure B.3. Using the notations

$$h_1 = \langle \Phi_0'' | H | \Phi_{ij}'' \rangle = \sqrt{3}J_p, \quad h_2 = \langle \Phi_0'' | H | \Phi_{ik}'' \rangle = \frac{\sqrt{3}J_d}{2},$$

the two coupled polynomial equations are

$$[2J_p - h_1C_1 - 4h_2C_2]C_1 + h_1 - \frac{1}{3} \left[\frac{4h_2(h_2C_1 + h_1C_2)}{4J_p - (2h_1C_1 + 4h_2C_2)} \right] = 0, \quad (\text{B.10})$$

$$[4J_p - J_d - 2h_1C_1 - 3h_2C_2]C_2 + h_2 - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_1(h_2C_1 + h_1C_2) + 4h_2^2C_2}{4J_p - (2h_1C_1 + 4h_2C_2)} \right] = 0, \quad (\text{B.11})$$

$$E_{coh} = \frac{[-(5J_p + J_d) + h_1C_1 + 2h_2C_2]}{4}. \quad (\text{B.12})$$

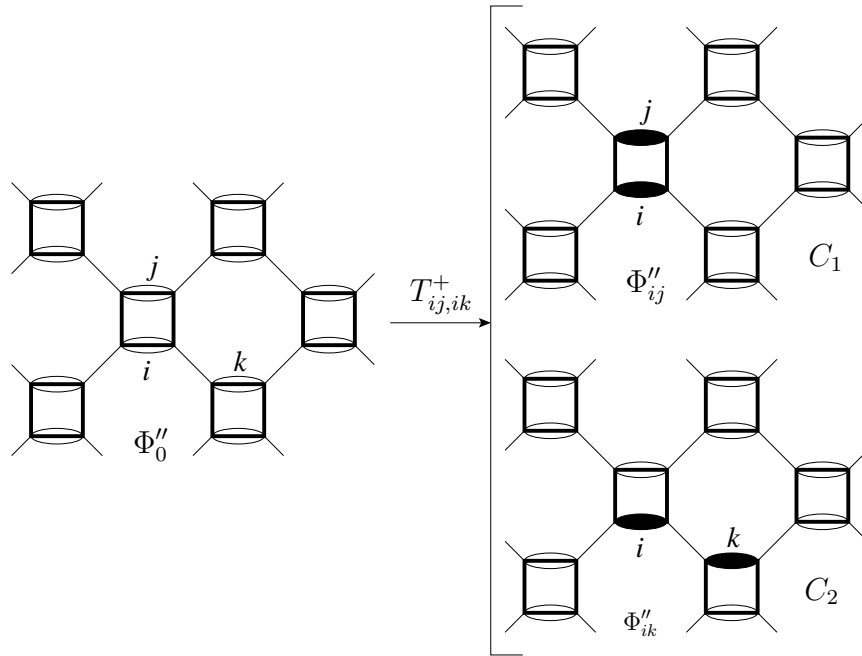


FIG. B.3: Genealogy of the wave function starting from plaquette product of bond singlets $\text{---}\text{---}$. Dark symbols represent --- local triplets. The figure pictures the 2 types of first generation singlet states. The non factorisable second generation functions are too numerous to be pictured.

B.3 Equations for the plaquette lattice

B.3.1 Equations from Ising function

The coefficient C (resp. C') is relative to the spin exchange in the plaquette (resp. between the plaquettes) (cf. figure B.4).

$$\begin{aligned}
& [2J_0 + 4J_1 - 3J_0C - 4J_1C']C + J_0 + J_0 \left[\frac{4J_0C}{-8J_1 + 4J_0C + 8J_1C'} - C^2 \right] + \\
& + J_0 \left[\frac{4J_0 + 8J_1 - 6J_0C - 8J_1C'}{4J_0 + 4J_1 - 6J_0C - 6J_1C'} - 1 \right] C^2 + J_0 \left[\frac{8J_0 + 4J_1 - 8J_0C - 6J_1C'}{4J_0 + 4J_1 - 6J_0C - 6J_1C'} \right] C'^2 + \\
& + 6J_0 \left[\frac{4J_0 + 8J_1 - 6J_0C - 8J_1C'}{4J_0 + 6J_1 - 6J_0C - 7J_1C'} - 1 \right] C^2 + 4J_1 \left[\frac{6J_0 + 6J_1 - 7J_0C - 7J_1C'}{6J_0 + 4J_1 - 7J_0C - 6J_1C'} - 1 \right] CC' + \\
& + 4J_1 \left[\frac{6J_0 + 6J_1 - 7J_0C - 7J_1C'}{4J_0 + 6J_1 - 6J_0C - 7J_1C'} - 1 \right] CC' = 0, \tag{B.13}
\end{aligned}$$

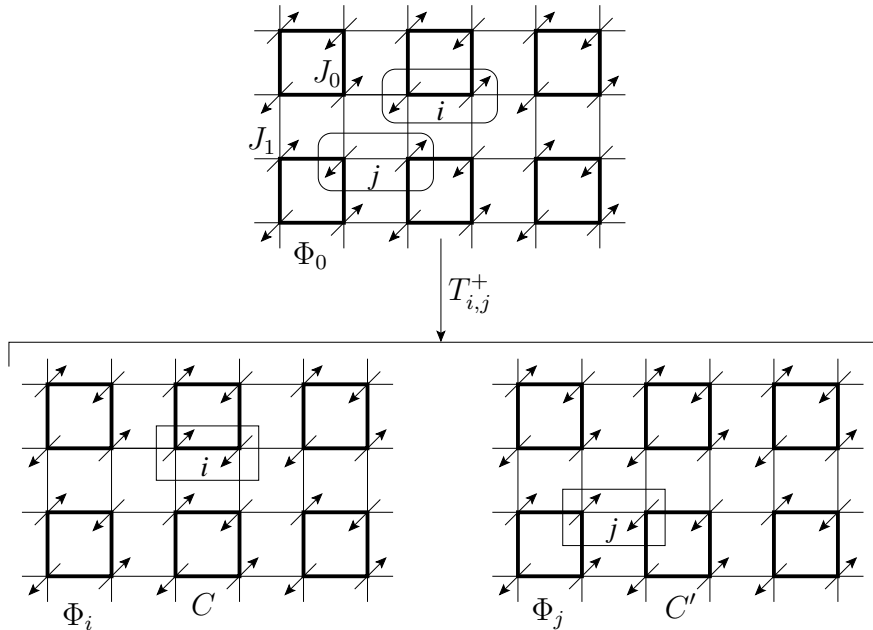


FIG. B.4: Genealogy of the wave function starting from Ising Φ_0 . Φ_0 = reference function, Φ_i , Φ_j types of first generation functions, The non factorisable second generation functions are too numerous to be pictured.

$$\begin{aligned}
& [2J_1 + 4J_0 - 3J_1C' - 4J_0C]C' + J_1 + J_1 \left[\frac{4J_1C'}{-8J_0 + 4J_1C' + 8J_0C} - C'^2 \right] + \\
& + J_1 \left[\frac{4J_1 + 8J_0 - 6J_1C' - 8J_0C}{4J_1 + 4J_0 - 6J_1C' - 6J_0C} - 1 \right] C'^2 + J_1 \left[\frac{8J_1 + 4J_0 - 8J_1C' - 6J_0C}{4J_1 + 4J_0 - 6J_1C' - 6J_0C} \right] C'^2 + \\
& + 6J_1 \left[\frac{4J_1 + 8J_0 - 6J_1C' - 8J_0C}{4J_1 + 6J_0 - 6J_1C' - 7J_0C} - 1 \right] C'^2 + 4J_0 \left[\frac{6J_1 + 6J_0 - 7J_1C' - 7J_0C}{6J_1 + 4J_0 - 7J_1C' - 6J_0C} - 1 \right] CC' + \\
& + 4J_0 \left[\frac{6J_1 + 6J_0 - 7J_1C' - 7J_0C}{4J_1 + 6J_0 - 6J_1C' - 7J_0C} - 1 \right] CC' = 0, \tag{B.14}
\end{aligned}$$

$$E_{coh} = -[(1 - C)J_0 + (1 - C')J_1]. \tag{B.15}$$

B.3.2 Equations from bond singlets functions

There are three types of double excitations, as pictured in figure B.5. Using the notations

$$\begin{aligned}
\langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ii'} \rangle &= h_1 = \sqrt{3}J_0, \\
\langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ii''} \rangle &= h_2 = \sqrt{3}J_1, \\
\langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ij} \rangle &= h_3 = \frac{\sqrt{3}J_1}{2},
\end{aligned}$$

the three coupled polynomial equations are

$$\begin{aligned}
& [2J_0 - (h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3)]C_1 + h_1 - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_2(h_2C_1 + h_1C_2)}{4J_0 - (h_1C_1 + h_2C_2)} \right] + \\
& - \frac{1}{3} \left[\frac{8h_3(h_3C_1 + h_1C_3)}{4J_0 - (2h_1C_1 + 2h_3C_3)} \right] + \frac{2h_1C_3^2}{3} = 0, \tag{B.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& [4J_0 - 2J_1 - (2h_1C_1 + h_2C_2 + 4h_3C_3)]C_2 + h_2 - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_1(h_1C_2 + h_2C_1)}{4J_0 - (h_1C_1 + h_2C_2)} \right] + \\
& - \frac{1}{3} \left[\frac{8h_3(h_3C_2 + h_2C_3)}{4J_0 - (2h_2C_2 + 2h_3C_3)} \right] + \frac{2h_2C_3^2}{3} = 0, \tag{B.17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& [4J_0 - J_1 - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 3h_3C_3)]C_3 + h_3 - \frac{1}{3} \left[\frac{4h_1(h_1C_3 + h_3C_1)}{4J_0 - (2h_1C_1 + 2h_3C_3)} \right] + \\
& - \frac{1}{3} \left[\frac{4h_2(h_2C_3 + h_3C_2)}{4J_0 - (2h_2C_2 + 2h_3C_3)} \right] - \frac{1}{3} \left[\frac{4h_3^2C_3}{4J_0 - 2h_3C_3} \right] + \frac{h_3[C_1^2 + C_2^2]}{3} = 0, \tag{B.18}
\end{aligned}$$

$$E_{coh} = \frac{[-(5J_0 + 2J_1) + h_1C_1 + h_2C_2 + 2h_3C_3]}{4}. \tag{B.19}$$

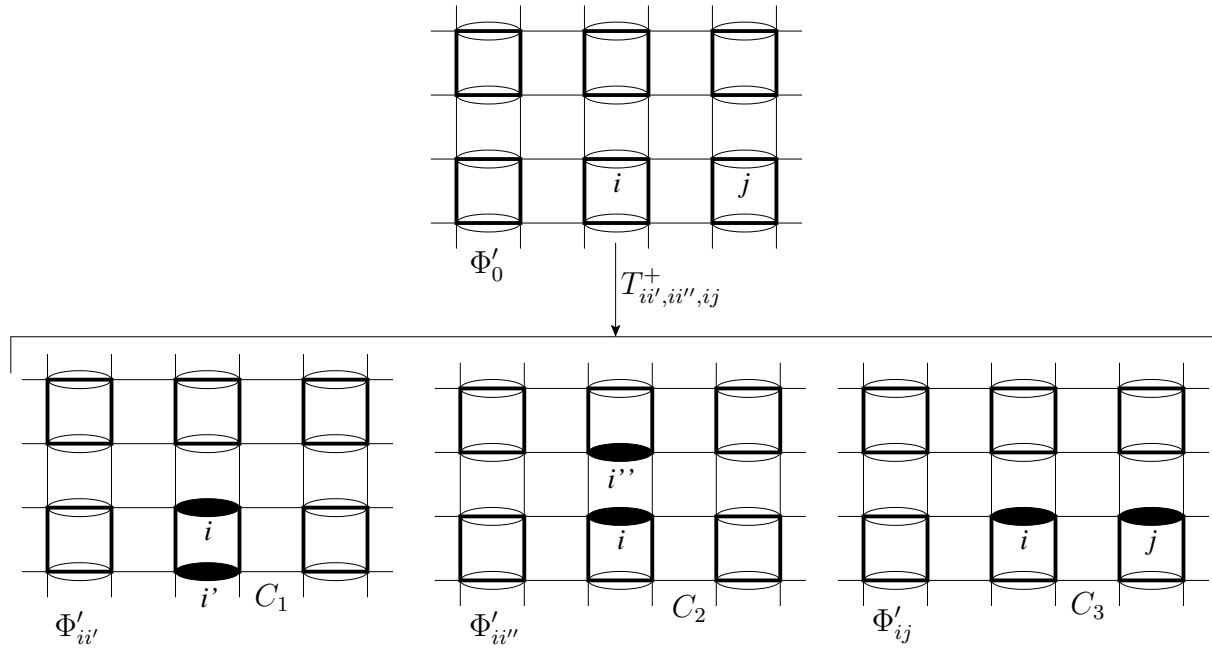


FIG. B.5: Genealogy of the wave function starting from columnar product of bond singlets $\text{---}\ominus\text{---}$. Dark symbols represent \bullet local triplets. The figure pictures the 3 types of first generation singlet states. The non factorisable second generation functions are too numerous to be pictured.

B.4 Equations for the Shastry-Sutherland 2-D square lattice

B.4.1 Equation from Ising function

There is a unique type of spin exchange, as pictured in figure 5.2, and a single coefficient C .

$$\begin{aligned}
& [6J' - 2J - 7J'C]C + J' + JC + J' \left[2 \left(\frac{12J' - 4J - 14J'C}{8J' - 4J - 12J'C} \right) - 1 \right] C^2 + \\
& + J' \left[2 \left(\frac{12J' - 4J - 14J'C}{8J' - 2J - 12J'C} \right) - 1 \right] C^2 + 4J' \left[\frac{12J' - 4J - 14J'C}{10J' - 2J - 13J'C} - 1 \right] C^2 + \\
& + 10J' \left[\frac{12J' - 4J - 14J'C}{10J' - 4J - 13J'C} - 1 \right] C^2 + 2J' \left[\frac{12J' - 4J - 14J'C}{12J' - 2J - 14J'C} - 1 \right] C^2 + \\
& - \frac{J^2C}{8J' - 2J - 8J'C} = 0, \tag{B.20}
\end{aligned}$$

$$E_{coh} = -2J'[1 - C]. \tag{B.21}$$

B.4.2 Equations from bond singlets functions

There are four types of double excitations, as pictured in figure 5.3. Using the notations

$$\begin{aligned}\langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ii'} \rangle &= h_1 = \frac{\sqrt{3}[2J' - J]}{2}, \\ \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ii''} \rangle &= h_2 = \sqrt{3}J', \\ \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{ij} \rangle &= h_3 = \frac{\sqrt{3}J'}{2}, \\ \langle \Phi'_0 | H | \Phi'_{h'i} \rangle &= h_4 = \frac{\sqrt{3}J}{2},\end{aligned}$$

the four coupled polynomial equations are

$$\begin{aligned}& [2J' - J - (h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3 + 2h_4C_4)]C_1 + h_1 + \\ & - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_2(h_2C_1 + h_1C_2) + 4h_3(2h_3C_1 + 2h_1C_3) + 2h_4(h_4C_1 + h_1C_4)}{4J' - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3 + 2h_4C_4)} \right] + \\ & + \frac{2h_1C_3^2}{3} = 0,\end{aligned}\tag{B.22}$$

$$\begin{aligned}& [2J' - (2h_1C_1 + h_2C_2 + 4h_3C_3 + 2h_4C_4)]C_2 + h_2 - \frac{2[h_4C_3 + h_3C_4]}{\sqrt{3}} + \\ & - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_1(h_1C_2 + h_2C_1) + 2h_3(2h_3C_2 + 2h_2C_3)}{4J' - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3 + 2h_4C_4)} \right] + \frac{2h_2C_3^2}{3} = 0,\end{aligned}\tag{B.23}$$

$$\begin{aligned}& [3J' - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 3h_3C_3 + 2h_4C_4)]C_3 + h_3 - \frac{h_2C_4 + h_4C_2}{\sqrt{3}} + \\ & - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_1(2h_1C_3 + 2h_3C_1) + h_2(2h_2C_3 + 2h_3C_2) + 4h_3^2C_3 + h_4(2h_4C_3 + 2h_3C_4)}{4J' - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3 + 2h_4C_4)} \right] + \\ & + \frac{h_3[C_1^2 + C_2^2 + C_4^2]}{3} = 0,\end{aligned}\tag{B.24}$$

$$\begin{aligned}& [4J' - J - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3 + h_4C_4)]C_4 + h_4 - \frac{2[h_2C_3 + h_3C_2]}{\sqrt{3}} + \\ & - \frac{1}{3} \left[\frac{2h_1(h_1C_4 + h_4C_1) + 2h_3(2h_3C_4 + 2h_4C_3)}{4J' - (2h_1C_1 + 2h_2C_2 + 4h_3C_3 + 2h_4C_4)} \right] + \frac{2h_4C_3^2}{3} = 0,\end{aligned}\tag{B.25}$$

$$E_{coh} = \frac{[-(7J' + J) + h_1C_1 + h_2C_2 + 2h_3C_3 + h_4C_4]}{4}.\tag{B.26}$$